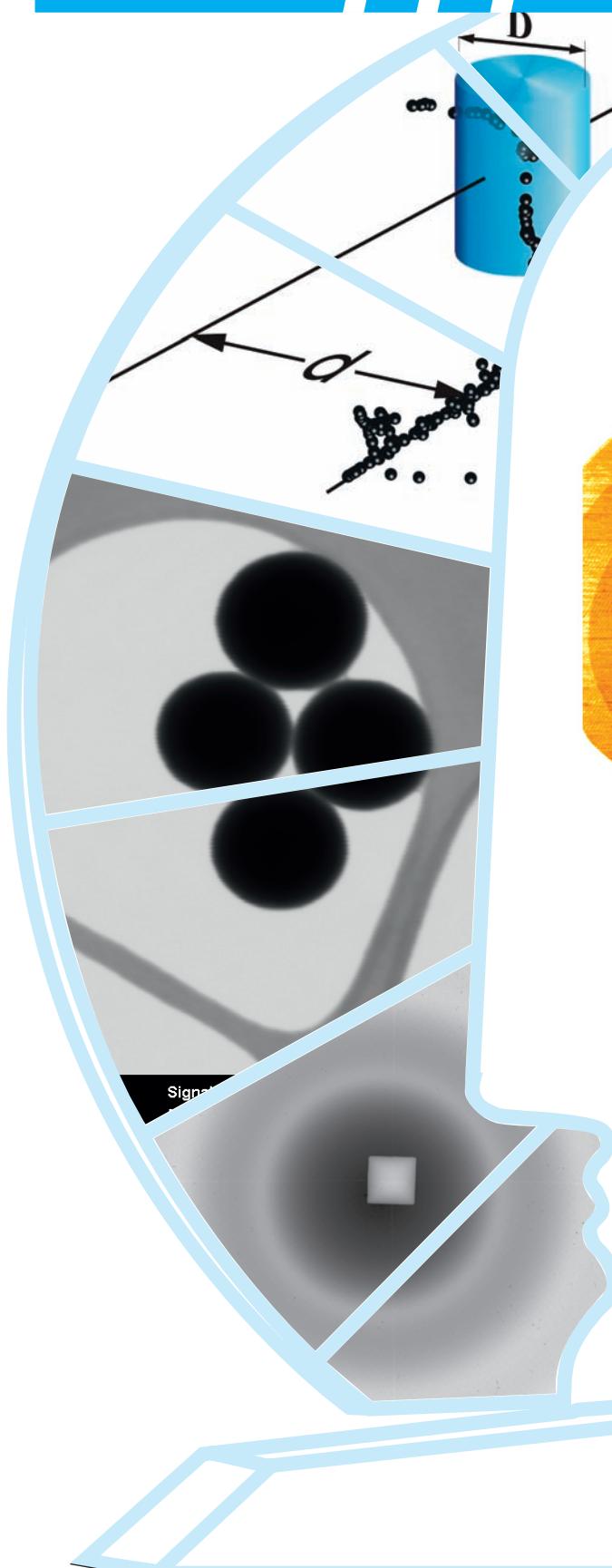
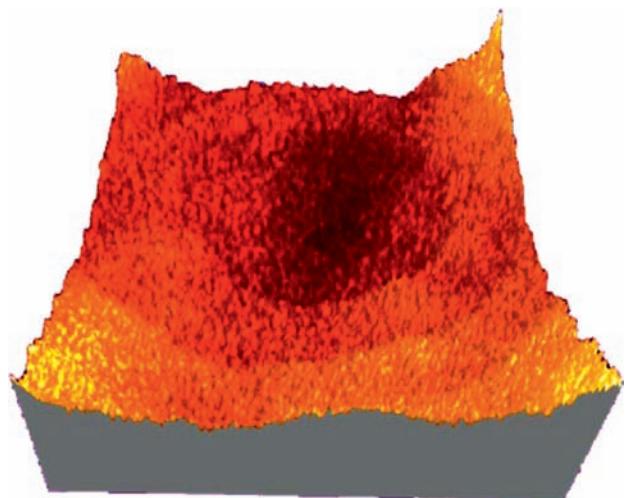
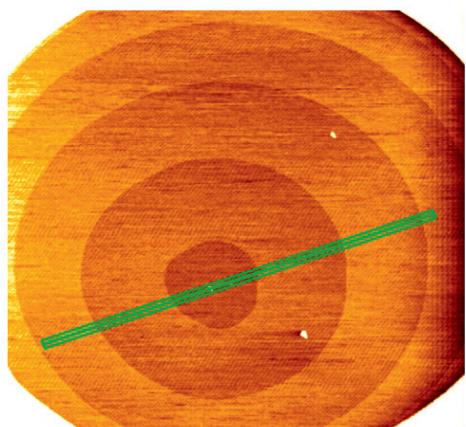


**Themenschwerpunkt**  
Nanometrologie

**Fachorgan für Wirtschaft und Wissenschaft**  
**Amts- und Mitteilungsblatt der**  
**Physikalisch-Technischen Bundesanstalt**  
**Braunschweig und Berlin**

**121. Jahrgang, Heft 2, Juni 2011**

## Inhalt

---

### Themenschwerpunkt

Nanometrologie	
• <i>Harald Bosse</i> : Nanometrologie in der PTB	107
• <i>Anke Jordan-Gerkens, Egbert Buhr, Tobias Klein</i> u. a.: Messverfahren für Größe und Anzahl von Nanopartikeln	109
• <i>Sibylle Sievers, Hans Werner Schumacher, Uwe Steinhoff</i> u. a.: Charakterisierung und Anwendung magnetischer Nanopartikel und -strukturen	118
• <i>Marion Bug, Gerhard Hilgers, Heidi Nettelbeck</i> u. a.: Ionisierende Strahlungswechselwirkung mit der DNS: Nanodosimetrie	127
• <i>Rainer Stosch, Sabine Zikel, Fatemeh Yaghobian</i> u. a.: Oberflächenverstärkte Ramanstreuung – Anwendung metallischer Nanostrukturen für die Metrologie in der Chemie	137
• <i>Gerd Ehret, Michael Schulz, Uwe Brand</i> u. a.: Optische und taktile Oberflächencharakterisierung auf der nm-Skala	142
• <i>Bernd Bodermann, Jens Flügge, Hermann Gross</i> u. a.: Charakterisierung von Nanostrukturen auf Substraten der Halbleiterindustrie	152
• <i>Burkhard Beckhoff, Philipp Hönicke, Michael Kolbe</i> u. a.: Materialspezifische Messverfahren für die Nanotechnologie	165
• <i>Ludger Koenders, Gaoliang Dai, Thorsten Dziomba</i> u. a.: Von konventionellen zu kristallinen Normalen: Über die Nutzung kristalliner Strukturen für die Nanometrologie	170
• <i>Rudolf Meeß, Tanja Mehlstäubler, Thomas Weimann</i> : Fertigungsverfahren für die Nanometrologie	180
• <i>Thorsten Dziomba, Harald Bosse, Ludger Koenders</i> : Normung für die Nanotechnologie	188

---

### Technologieangebote

• Nanokraftsensor	199
• Vielfachmesskopf für Rasterkraftmikroskopie	200

---

### Recht und Technik

• Vollversammlung für das Eichwesen 2010	201
• Prüfungen für Messgeräte	203

---

### Amtliche Bekanntmachungen

(eigenes Inhaltsverzeichnis)	204
------------------------------	-----

## Zum Titelbild:

Das rechte Teilbild zeigt interferenz- und rasterkraftmikroskopische Abbildungen eines Bereiches einer oxidierten Si(111)-Oberfläche mit atomaren Stufen mit einer nominellen Höhe von 0,31 nm. Das linke Teilbild zeigt oben schematisch die Ionisationsclustererzeugung durch ein ionisierendes Teilchen beim Vorbeiflug an einem zylindrischen, nanoskaligen Zielvolumen. Die beiden anderen Teilbilder zeigen Abbildungen von Nanopartikeln mittels einer mikroskopischen Methode (Rasterelektronenmikroskopie in Transmission, TSEM) sowie einer integral messenden Methode (Kleinwinkel-Röntgenstreuung, SAXS).

## Impressum

Die **PTB-Mitteilungen** sind metrologisches Fachjournal und amtliches Mitteilungsblatt der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt, Braunschweig und Berlin. Als Fachjournal veröffentlichen die PTB-Mitteilungen wissenschaftliche Fachaufsätze zu metrologischen Themen aus den Arbeitsgebieten der PTB. Als amtliches Mitteilungsblatt steht die Zeitschrift in einer langen Tradition, die bis zu den Anfängen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt (gegründet 1887) zurückreicht. Die PTB-Mitteilungen veröffentlichen in ihrer Rubrik „Amtliche Bekanntmachungen“ unter anderem die aktuellen Gerätewerprüfungen und -Zulassungen aus den Gebieten des Eich-, Prüfstellen- und Gesundheitswesens, des Strahlenschutzes und der Sicherheitstechnik.

### Verlag

Wirtschaftsverlag NW  
Verlag für neue Wissenschaft GmbH  
Bürgermeister-Smidt-Straße 74–76,  
27568 Bremerhaven  
Postfach 10 11 10, 27511 Bremerhaven  
[www.nw-verlag.de](http://www.nw-verlag.de)  
[info@nw-verlag.de](mailto:info@nw-verlag.de)

### Anzeigenservice

Karin Drewes  
Telefon (04 71) 9 45 44-21  
Telefax (04 71) 9 45 44-77  
[info@nw-verlag.de](mailto:info@nw-verlag.de)

### Herausgeber

Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB),  
Braunschweig und Berlin  
Postanschrift:  
Postfach 33 45, 38023 Braunschweig  
Lieferanschrift:  
Bundesallee 100, 38116 Braunschweig

### Erscheinungsweise und Bezugspreise

Die PTB-Mitteilungen erscheinen viermal jährlich.  
Das Jahresabonnement kostet 55,00 Euro, das Einzelheft 16 Euro, jeweils zzgl. Versandkosten.  
Bezug über den Buchhandel oder den Verlag.  
Abbestellungen müssen spätestens drei Monate vor Ende eines Kalenderjahres schriftlich beim Verlag erfolgen.

© Wirtschaftsverlag NW, Verlag für neue Wissenschaft GmbH, Bremerhaven, 2011

### Redaktion/Layout

Presse- und Öffentlichkeitsarbeit, PTB  
Dr. Dr. Jens Simon (verantwortlich)  
Gisela Link  
Telefon (05 31) 592-82 02  
Telefax (05 31) 592-30 08  
[gisela.link@ptb.de](mailto:gisela.link@ptb.de)

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages vervielfältigt oder verbreitet werden. Unter dieses Verbot fällt insbesondere die gewerbliche Vervielfältigung per Kopie, die Aufnahme in elektronische Datenbanken und die Vervielfältigung auf CD-ROM und in allen anderen elektronischen Datenträgern.

### Leser- und Abonnement-Service

Marina Kornahrens  
Telefon (04 71) 9 45 44-61  
Telefax (04 71) 9 45 44-88  
[vertrieb@nw-verlag.de](mailto:vertrieb@nw-verlag.de)

## Nanometrologie in der PTB

Harald Bosse<sup>1</sup>

In dieser Ausgabe der PTB-Mitteilungen wird ein Überblick über aktuelle Arbeiten der PTB mit Bezug zur „Nanotechnologie“ gegeben, die sich – dem Aufgabenspektrum der PTB gemäß – auf den Bereich der „Nanometrologie“ konzentrieren. Hierunter werden alle Aktivitäten zur rückgeführten messtechnischen Charakterisierung nanoskaliger Objekte und Strukturen verstanden, wobei als Bezug für die Messergebnisse das SI, das Internationale Einheitensystem, gilt. Ziel ist es, durch Entwicklung neuer Messmethoden sowie auch durch Anwendung etablierter Messverfahren zu vergleichbaren Messergebnissen an nanoskaligen Objekten und Strukturen innerhalb der für deren Anwendung geforderten Messunsicherheiten zu gelangen. Die Aktivitäten der PTB im Bereich der „Nanometrologie“ werden seit kurzem in einem Arbeitskreis gebündelt, in dem die Anforderungen an die Nanometrologie diskutiert und Kompetenzen gebündelt werden. Aufgrund der Komplexität der Aufgabenstellungen in der Nanometrologie, die oftmals Kompetenzen aus verschiedenen Fachrichtungen erfordern, wird deren Bearbeitung auch in Kooperation mit externen Instituten vorgenommen.

Die Bundesregierung beschreibt in dem „Aktionsplan Nanotechnologie 2015“ die Nanotechnologie als eine der Schlüsseltechnologien für Deutschland, mit großem Potenzial für die Entwicklung neuer Produkte, Verfahren und Dienstleistungen in einem weiten Bereich unterschiedlicher Anwendungen, von der Medizin bis hin zu neuen Materialien. Das Potenzial der Nanotechnologie für die künftige Entwicklung wird in vielen anderen Ländern ähnlich hoch eingeschätzt, entsprechend werden die jeweiligen Nanotechnologie-Aktivitäten von nationalen Förderprogrammen unterstützt, in Europa zusätzlich auch innerhalb des 7. For-

schungs-Rahmenprogramms. Neben den viel versprechenden Anwendungsmöglichkeiten der Nanotechnologie werden auch die mit ihr verbundenen potentiellen Risiken untersucht und bewertet. Alle wesentlichen Aspekte der Nanotechnologie sollten zudem in einem gesellschaftlichen Diskussionsprozess analysiert und erörtert werden, in Deutschland erfolgt dieser Nano-Dialog federführend durch die begleitenden Arbeiten der so genannten NanoKommission der Bundesregierung.

Zwei Personen müssen genannt werden, wenn es um den Ursprung des Konzepts und des Begriffs der Nanotechnologie geht. Im Dezember 1959 hat Richard Feynman in seiner berühmten Rede „*There's plenty of room at the bottom*“ anlässlich des Jahrestreffens der amerikanischen Physikalischen Gesellschaft die Möglichkeiten der Informationsgewinnung über aber auch Manipulation von sehr kleinen Strukturen bis hin zu nur noch wenigen Atomen thematisiert. Die Diskussion hat Feynman an die Fragestellung angeknüpft, ob prinzipiell die komplette Information der 24-bändigen „*Encyclopaedia Britannica*“ auf einem Stecknadelkopf unterzubringen sei. Feynman wird oft als Vater der Nanotechnologie bezeichnet. Der Begriff „Nanotechnologie“ wurde hingegen erstmals von Norio Taniguchi 1974 eingeführt, um Herstellungsmethoden zu beschreiben, die eine Fertigungspräzision im Nanometerbereich erreichen können.

Erst seit 2005 wird auf internationaler Ebene an normativen Festlegungen im Bereich der Nanotechnologie in den Komitees ISO TC 229 „Nanotechnologies“ und IEC TC 113 „Nanotechnologies“ gearbeitet. Demnach sind nunmehr unter anderem folgende Begriffe definiert: „*Nanotechnology*“: application of scientific knowledge to manipulate and control matter in the nano-

---

<sup>1</sup> Dr. Harald Bosse,  
Leiter der Abteilung  
„Fertigungsmesstechnik“  
harald.bosse@ptb.de

scale in order to make use of size- and structure-dependent properties and phenomena, as distinct from those associated with individual atoms or molecules or with bulk materials (ISO/TS 80004-1:2010)“, sowie „*Nanoscale*“: size range from approximately 1 nm to 100 nm (ISO/TS 27687:2008) und „*Nanoobject*“: material with one, two or three external dimensions in the nanoscale (ISO/TS 27687:2008).

Der Schwerpunkt der Forschungs- und Entwicklungs-Aktivitäten der PTB mit Bezug zur Nanotechnologie ist fokussiert auf die messtechnische Charakterisierung derjenigen Eigenschaften von Nanoobjekten und Nanostrukturen, die für die jeweiligen Anwendungen von entscheidender Bedeutung sind. Besondere Herausforderungen bei der zuverlässigen und vergleichbaren Charakterisierung nanoskaliger Objekte sind zum einen die Abhängigkeiten bestimmter Eigenschaften von der jeweiligen Umgebung, wie z.B. die Größenverteilung bei Nanopartikeln (abgeschieden auf Substrat, in Flüssigkeit oder als Aerosol), sowie zum anderen die oftmals komplexe Abhängigkeit der Messsignale der verwendeten Messgeräte von Größe, Form und Materialeigenschaften der Nanoobjekte. Diese Phänomene sind gerade typisch für den Bereich der nanoskaligen Objekte. Die Bestimmung ihrer funktionsrelevanten Eigenschaften sowie die messtechnische Rückführung der Messergebnisse auf das SI, das Internationale Einheitensystem, mit den oftmals geforderten geringen Unsicherheiten erfordern ein tief greifendes Verständnis der zu ihrer gezielten Herstellung und Anwendung verwendeten Messprozesse.

Der rückgeführten Messung von *Nanopartikeln* mit verschiedenen Methoden und in verschiedenen Umgebungen, auf Substrat, in Flüssigkeit sowie luftgetragen, ist ein eigener Beitrag gewidmet. *Magnetische Nanopartikel* sowie nanoskalige magnetische Strukturen öffnen weitere Anwendungsgebiete, unter anderem im Bereich der Medizin. Die in der PTB entwickelten Verfahren zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften von einzelnen Nanopartikeln und Nanopartikel-Ensembles sowie magnetischen Nanostrukturen werden kurz dargestellt.

Ein weiteres in der PTB bearbeitetes und in dieser Ausgabe dargestelltes Thema mit großer Bedeutung für die medizinische Forschung ist die *Nanosimetrie*, also die Untersuchung des Einflusses ionisierender Strahlung in nanometrischen Volumina.

Für die Messtechnik und damit die Arbeiten in der PTB besonders interessant ist die *Nutzung von Nanostrukturen und Nanoobjekten für die Messtechnik* selbst. Als ein Beispiel hierfür ist die Methode der oberflächenverstärkten Raman-Spektroskopie (SERS) beschrieben, bei der durch

die Wechselwirkung der zu analysierenden Moleküle mit nanostrukturierten Oberflächen die Detektionsempfindlichkeit des Raman-Signals um mehrere Größenordnungen gesteigert werden kann.

Sicherlich das bekannteste Beispiel für die Herstellung von Strukturen im Nanomaßstab mit gleichzeitig äußerst geringen Fertigungstoleranzen stellt die Halbleiterproduktion dar, in der aktuell Silicium-Strukturen mit Lateralabmessungen von weniger als 30 nm in großen Stückzahlen produziert werden. Ein Beitrag dieses Heftes geht auf die Entwicklungen zur Charakterisierung der *geometrischen Eigenschaften von Strukturen* ein, die in der Halbleiterproduktion Anwendung finden. Ein anderer Text befasst sich mit Messmethoden zur Charakterisierung von *Oberflächen* über verschiedene große Bereiche mit Spezifikationen im Nanometerbereich. Ein weiterer Beitrag geht auf die Untersuchung *materialspezifischer Eigenschaften* von nanoskaligen Strukturen und Objekten ein, u.a. solche die für die Halbleiterindustrie relevant sind. Der Messung kleinster Kräfte im Nanonewton-Bereich und darunter kommt hierbei eine besondere Bedeutung zu.

Auf die SI-Einheit direkt rückführbare Längenmessungen mit kleinsten Messunsicherheiten stützen sich auf interferometrische Messprinzipien ab. Allerdings liegen die verwendeten optischen Wellenlängen der Interferometer im Sub-Mikrometerbereich und sind somit eher „grob“ im Vergleich zur Nanoskala. Ein Beitrag in dieser Ausgabe widmet sich deshalb dem Potenzial von *atomaren Kristallgittern* für Anwendungen in der Nanometrologie.

Fortschritte in der Messtechnik einerseits sowie Verbesserungen von Verfahren oder die Entwicklung neuer Methoden in der *Fertigungstechnologie* andererseits bedingen einander häufig. Dies gilt auch im Bereich der Nanometrologie bzw. der nanotechnologischen Bearbeitungs- und Strukturierungsverfahren. Ein Beitrag wird diese Zusammenhänge an Beispielen diskutieren.

Eine Übersicht über die verschiedenen aktuellen *Normungsaktivitäten* mit Bezug zur Nanotechnologie rundet dieses Themenheft zur Nanometrologie ab.

# Messverfahren für Größe und Anzahl von Nanopartikeln

**Anke Jordan-Gerkens<sup>1</sup>, Egbert Buhr<sup>2</sup>, Tobias Klein<sup>3</sup>,  
Carl Georg Frase<sup>4</sup>, Michael Krumrey<sup>5</sup>, Thorsten Dziomba<sup>6</sup>,  
Andreas Nowak<sup>7</sup>, Volker Ebert<sup>8</sup>**

## 1 Einleitung

Nanopartikel sind definitionsgemäß Objekte, deren Ausdehnung in allen drei Dimensionen im Bereich zwischen 1 nm und 100 nm liegt [1]. Sie sind wichtige Komponenten für eine breite Palette von Produkten wie Pigmente, Katalysatoren, Sensoren, Pharmazeutika, Kosmetika, und vieles mehr. Ein wichtiger Teilbereich der Nanotechnologie besteht in der industriellen Herstellung und Anwendung von Nanopartikeln aus verschiedensten Materialien wie etwa Metallen, Metalloxiden, Siliziumdioxid oder auch Ruß. Zusätzlich werden kohlenstoffbasierte nanoskalige Materialien wie z. B. Kohlenstoff-Nanoröhren (Carbon Nanotubes, CNT) und Fullerene industriell hergestellt und angewandt, wobei sowohl die elektrischen als auch die mechanischen Eigenschaften dieser Nano-Objekte gezielt genutzt werden.

Aus der geringen Größe der Nanopartikel resultiert ein großes Verhältnis von Oberflächen- zu Volumenatomen und damit verbunden eine große massespezifische Oberflächenenergie. Bei einem Material gleicher chemischer Zusammensetzung werden durch die Verringerung der Partikelgröße die thermodynamischen, mechanischen, optischen und magnetischen Charakteristika verändert. Dadurch entstehen größenabhängige Effekte, die beispielsweise in der Materialentwicklung genutzt werden.

Nanopartikel neigen sehr stark dazu sich an Oberflächen anzulagern. Daraus ergibt sich, dass beispielsweise pulverförmige Nanopartikel als Zusammenschlüsse vieler Primärpartikel (Agglomerate) weit oberhalb des Nanomaßstabes vorliegen können. Diese werden dann als nanostrukturierte Pulver bezeichnet. Beispiele dafür sind hochdisperse Kieselsäuren, Industrieruß oder andere pyrogen erzeugte Metalloxide, die seit Jahrzehnten in der chemischen Industrie produziert werden. In Kompositmaterialien, wie beispielsweise kohlefaser verstärkten Polymerwerkstoffen, sind diese nanostrukturierten Materialien in eine Matrix eingebunden.

Mit der zunehmenden industriellen Anwendung von Nanopartikeln stiegen in den letzten Jahren auch die Anforderungen an die Partikelmesstechnik im Rahmen der Qualitätssicherung nanotechnologisch optimierter Produkte, dies gilt insbesondere hinsichtlich ihrer Unsicherheit und Vergleichbarkeit.

Die zunehmende Nutzung des technischen Anwendungspotentials von Nanopartikeln erfordert eine adäquate Begleitung durch Forschungsarbeiten, die mögliche Wirkungen von Nanopartikeln auf Mensch und Umwelt untersuchen. Das BMBF fördert im Rahmen des WING-Programs zusammen mit der Industrie zahlreiche Projekte, in denen der Verbleib und die Wirkung von synthetischen Nanopartikeln und Nanomaterialien in der Umwelt erforscht und angepasste Messmethoden entwickelt werden [2]. Die gemeinsame Forschungsstrategie „Nanotechnologie: Gesundheits- und Umweltrisiken von Nanomaterialien“ von Bundesamt für Arbeitssicherheit und Arbeitsmedizin (BAuA), Bundesamt für Risikobewertung (BfR) und Umweltbundesamt (UBA) bezieht sich auf die unlöslichen und schwer löslichen Nanomaterialien, da diese aufgrund der bisherigen Kenntnisse toxikologisch relevant sind [3]. Die BAM und die PTB unterstützen als Ressortforschungsanstalten mit ihren jeweiligen Kompetenzen diese Forschungsstrategie.

Zurzeit haben die unabsichtlich entstandenen luftgetragenen nanoskaligen Partikel aus anthropogenen Prozessen wie beispielsweise der Verbrennung einen wesentlich höheren Anteil an der anthropogenen Nanopartikel-Emission, als die industriell produzierten Nanopartikel. Bei diesen so genannten ultrafeinen Partikeln (UFP) spielt die sehr hohe Partikelanzahl eine große Rolle, da diese Partikel bei den gängigen gravimetrischen Verfahren zur Konzentrationsbestimmung für den gröberen Feinstaub auf Grund ihrer geringen Masse nicht ausreichend berücksichtigt werden. Daher werden Messverfahren zur Quantifizierung luftgetragener Nanopartikel insbesondere im Bereich der Beurteilung der Luftqualität entwickelt.

<sup>1</sup> Dr. Anke Jordan-Gerkens, Leiter der Arbeitsgruppe „Feuchte“ anke.jordan-gerkens@ptb.de

<sup>2</sup> Dr. Egbert Buhr, Leiter des Fachbereichs „Bild- und Wellenoptik“ egbert.buhr@ptb.de

<sup>3</sup> Tobias Klein, Arbeitsgruppe „Quantitative Mikroskopie“ tobias.klein@ptb.de

<sup>4</sup> Dr. Carl Georg Frase, Leiter der Arbeitsgruppe „Modellierung Rastermikroskopie“ carl.g.frase@ptb.de

<sup>5</sup> Dr. Michael Krumrey, Leiter der Arbeitsgruppe „Röntgenradiometrie“ michael.krumrey@ptb.de

<sup>6</sup> Thorsten Dziomba, Arbeitsgruppe „Rastersondenmetrologie“ thorsten.dziomba@ptb.de

<sup>7</sup> Dr. Andreas Nowak, Arbeitsgruppe „Feuchte“ andreas.nowak@ptb.de

<sup>8</sup> Prof. Dr. Volker Ebert, Leiter des Fachbereichs „Gasanalytik und Zustandsverhalten“ volker.ebert@ptb.de

In der PTB besteht seit 2007 ein abteilungsübergreifender Arbeitskreis „Partikelmesstechnik“ zum Informationsaustausch sowie zur Vorbereitung von Forschungsprojekten mit Bezug auf die rückgeführte Charakterisierung von Nanopartikeln. Ein Seminar zum Thema hat dabei insbesondere Handlungsbedarf für die PTB im Bereich rückgeführter Messtechnik von Nanopartikeln aufgezeigt [4]. Der Charakterisierung von nanoskaligen Referenzmaterialien kommt hierbei eine besondere Bedeutung zu. Ein Bedarf zur rückgeführten Messung der Anzahlkonzentration und der Partikelgrößenverteilung von Nanopartikeln in Aerosolen wurde insbesondere aus der Automobilindustrie, dem Bereich der Beurteilung der Luftqualität, der industrienahe Forschung sowie den Herstellern von Partikel-Messtechnik formuliert. Die Ergebnisse des Seminars, die Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der messtechnischen Charakterisierung von Nanopartikeln in Deutschland sowie die metrologischen Aktivitäten wurden in einem PTB-Bericht zusammengefasst [5].

Im Folgenden werden die verschiedenen Methoden zur rückgeführten Messung von Größe und Anzahl von Nanopartikeln vorgestellt. Dies sind Verfahren, die in der PTB zurzeit in der Entwicklung sind bzw. zum Teil schon angewendet werden (TSEM, AFM, SAXS) sowie andere Verfahren, die künftig in der PTB implementiert werden. Da diese abhängig von der umgebenden Matrix sind, wird zwischen Nanopartikeln auf festen Oberflächen, in Suspensionen und gasgetragenen Nanopartikeln, in Aerosolen, unterschieden. Die Möglichkeit der Überführung der Partikel aus Suspensionen und Aerosolen auf feste Oberflächen besteht jedoch und ist neben den physikalischen Messmethoden ein wesentlicher Bestandteil der Analyse.

## 2 Partikelgröße

Mikroskopische Verfahren sind sehr gut geeignet, um Größe und Form einzelner Partikel zu bestimmen. Wenn jedoch mittlere Größe und Größenverteilung von vielen Nanopartikeln gesucht sind, müssen zahlreiche Einzelmessungen ausgewertet werden. Bei Ensembleverfahren wird dagegen gleichzeitig eine große Anzahl von Teilchen untersucht, sodass sich z. B. der mittlere Durchmesser und die Verteilungsbreite des Durchmessers aus einer einzigen Messung ergeben.

### 2.1 Mikroskopische Verfahren

Unter den abbildenden Verfahren zur Untersuchung von Nanopartikeln spielen die Ras-

terelektronenmikroskopie (Scanning Electron Microscopy, SEM) und die Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy, AFM) wegen der erzielbaren hohen Ortsauflösung im einstelligen Nanometerbereich eine wichtige Rolle. Man kann die Nanopartikel damit direkt abbilden, ihre Form und Struktur untersuchen und insbesondere auch ihre Größe messen. Voraussetzung für genaue quantitative Messungen sind neben einer geeigneten Probenpräparation ein gutes Verständnis und eine genaue physikalische Modellierung des Abbildungsprozesses.

In der Rasterelektronenmikroskopie werden üblicherweise Sekundärelektronen zur Abbildung genutzt. Da jedoch bei Partikeln mit Größen im Nanometerbereich ein großer Anteil der Sekundärelektronen im Substratvolumen angeregt wird, ist der Bildkontrast gering. Zudem ist die Simulation dieser Art von SEM-Aufnahmen aufgrund der komplexen Sekundärelektronenemission für Nanopartikel bislang nicht mit guter Genauigkeit möglich. Um diese Probleme zu umgehen, können anstelle der Sekundärelektronen die durch die Probe transmittierten Primärelektronen mit Hilfe eines Transmissionsdetektors nachgewiesen werden. Dazu werden die Partikel auf einem dünnen, elektronentransparenten Substrat präpariert, beispielsweise einem nur wenige Nanometer dicken Kohlenstofffilm.

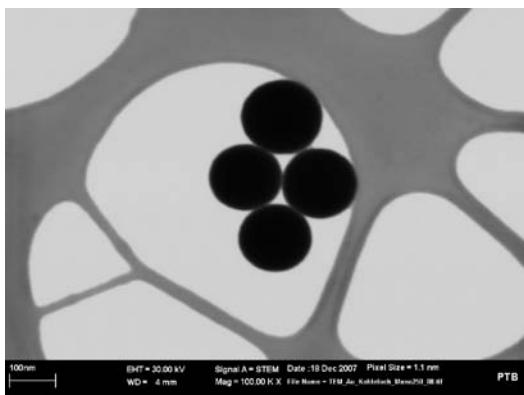
Dieses elektronenmikroskopische Abbildungsverfahren (kurz „TSEM“ für Transmission Scanning Electron Microscopy) bietet mehrere Vorteile: Zum einen kann dieser Abbildungsprozess durch elementare Elektronenstreutheorie vergleichsweise einfach beschrieben werden, was zu geringen Unsicherheiten bei der numerischen Simulation führt. Zum anderen liefert das Verfahren Bilder mit hohem Kontrast (vgl. Bild 1a), hoher Auflösung und einer vergleichsweise geringen Störanfälligkeit gegen Aufladungen.

Das neuartige Verfahren zur Untersuchung von Nanopartikeln kann mit Hilfe eines entsprechend erweiterten kommerziellen Raster-Elektronenmikroskops (Zeiss Supra 35VP) durchgeführt werden [6]. Für die quantitative Modellierung der Bildentstehung im SEM wurde in der PTB das Monte-Carlo Simulationsprogramm MCSEM entwickelt [7], das zur Modellierung der TSEM-Aufnahmen erweitert wurde.

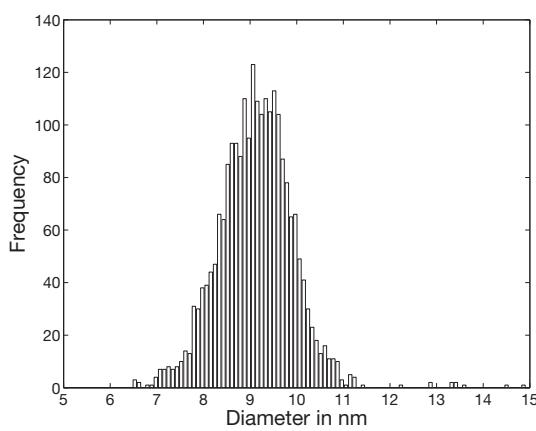
Im Rahmen eines europäischen Forschungsprojekts [8] wurden Nanopartikel aus drei verschiedenen Materialklassen mit unterschiedlichen Partikelgrößen untersucht (Gold-, Latex- und Silikapartikel mit Größen zwischen 10 nm und 200 nm). Es zeigte sich eine gute bis sehr gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und simulierten TSEM-Signalen.

Eine neu entwickelte Mess- und Auswertesoftware ermöglicht eine rechnergestützte

Aufnahme von hunderten TSEM-Bildern an verschiedenen Probenstellen und deren automatische Auswertung. Dies erlaubt die automatische Analyse von mehreren tausend Einzelpartikeln, so dass die Messung von Größenverteilungen und daraus abgeleiteten Parametern wie Mittelwerten und Verteilungsbreiten mit guter Statistik möglich sind. Bild 1b) zeigt als Beispiel die Partikelgrößenverteilung von nominell 10 nm großen Goldpartikeln (NIST RM 8011).



a)



b)

Bild 1:  
a) Silika-Partikel mit einer Größe von 160 nm in einem Kohlelochfilm.  
b) Gemessene Größenverteilung von nominell 10 nm großen Gold-Partikeln.

Wie bei allen rastersondenmikroskopischen Verfahren beruht auch die Abbildung mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) auf einer lokalen Wechselwirkung zwischen einer feinen Sondenspitze und der Oberfläche des Messobjekts. Im AFM besteht die Wechselwirkung aus zwischenatomaren bzw. -molekularen Kräften, die eine Reichweite von einigen Nanometern bis zu einigen zehn Nanometer aufweisen, innerhalb derer die Sondenspitze über die Oberfläche zu führen ist.

Das AFM liefert im Wesentlichen ein topografisches Bild der Probenoberfläche, das jedoch durch die Sondenform und Eigenschaften des

lokalen Kraftfeldes zwischen Probe und Sonde beeinflusst wird. Da auf eine konstante Kraft (statischer Modus, sog. „contact-mode“) bzw. eine konstante Schwingungsamplitude der Sonde (dynamischer Modus, wozu der sog. „non-contact mode“ und der sog. „intermittent contact mode“ zählen) geregelt wird, spielen auch die Regeleinstellungen eine signifikante Rolle bei der Bildentstehung. Dementsprechend ist insbesondere bei Messungen an kleinen Messobjekten wie Nanopartikeln der Sondenform, dem Kraftfeld und den Regelungsparametern eine besondere Aufmerksamkeit zu widmen, um deren Auswirkungen auf die gemessene Geometrie der Partikel zu eliminieren bzw. zumindest zu quantifizieren und somit korrigierend berücksichtigen zu können. Dies ist Schwerpunkt der metrologischen Untersuchungen in der PTB.

Für die Größenbestimmung von Nanopartikeln im AFM bieten sich drei Verfahren an (Bild 2): Gitter-, Höhen- und Breitenmethode. Die Evaluierung unterschiedlicher Substrate und der mit ihnen verträglichen Präparationsbedingungen ist derzeit Schwerpunkt eines INS-Projekts [9] der PTB mit der TU-Dresden (Arbeitsgruppe PD Dr. M. Stintz); Ziel ist die Entwicklung standardisierbarer Präparations- und Auswerteverfahren.

Für die Gitterauswertung ist eine geschlossene Monolage von Partikeln in hexagonaler Anordnung ohne Gitterfehlstellen (Löcher, Verwerfungen, Aufwurf einzelner Partikel über

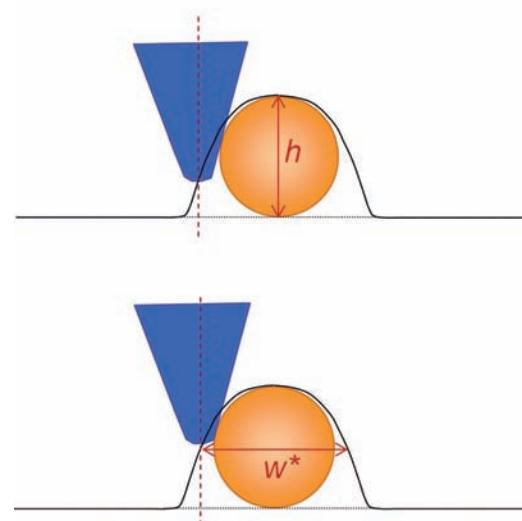
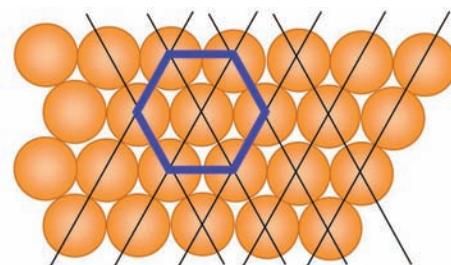


Bild 2:  
Methoden zur Bestimmung des Durchmessers von Nanopartikeln mit dem AFM.  
Oben: Gittermethode (Bestimmung der Gittervektoren eines hexagonalen Gitters bestehend aus monodispersen kugelförmigen Partikeln), Mitte: Höhenmessung einzelner Partikel, unten: durch die Sondenform vergrößerte gemessene Breite von Partikeln.

andere, etc.) erforderlich. Diese Methode eignet sich nur bei hinreichend monodispersen, weitgehend sphärischen Partikeln uneingeschränkt ohne weitere Korrekturen. Damit gelten hierfür die strengsten Anforderungen; die Methode ist andererseits die sicherste für die AFM, da hierbei über viele Elementarzellen gemittelt wird und weder AFM-Sondenform noch Antastkräfte bei der Gitterauswertung berücksichtigt werden müssen. Für eine geringe Streuung der Partikeldurchmesser ist ggf. eine Korrekturrechnung möglich. Eine geringfügige Rauheit und Weiligkeit des Substrats mit Amplituden deutlich kleiner als der Partikeldurchmesser wirken sich hierbei nicht allzu stark aus.

Sofern eine Durchmesserbestimmung über eine AFM-Höhen- oder -Breitenmessung beabsichtigt wird, sind vereinzelte Partikel anzustreben, d. h. die Partikel dürfen sich nicht berühren. Zudem muss der Abstand benachbarter Partikel so groß sein, dass die AFM-Sonde zwischen ihnen noch die Substratoberfläche berührt. Andrerseits sollte die Belegungsrate nicht zu gering sein, damit innerhalb eines AFM-Bildes eine möglichst hohe Anzahl an Partikeln abgetastet werden kann. Dies verbessert die Statistik und schont zudem die AFM-Sonde.

Bei Durchmesserbestimmung über eine Partikelhöhenmessung ist ein sehr glattes Substrat als Referenzfläche erforderlich; die Rauheit muss deutlich kleiner als der Partikeldurchmesser sein. Während die Sondenform hierbei keinen direkten Einfluss auf das Messergebnis hat, ist zu berücksichtigen, dass die Partikel durch die Antastung komprimiert werden können und damit die gemessene Höhe geringer als der Durchmesser ausfallen kann. Sofern Partikel und Substrat aus unterschiedlichen Materialien bestehen, kommt noch ein Materialkontrast hinzu, dessen Effekt sich für die meisten Materialpaarungen und Krafteinstellungen auf Bruchteile eines Nanometers beläuft.

Bei der Breitenmessung fließt die Sondenform unmittelbar ein und muss anschließend herausgerechnet werden (morphologische Filterung). Dies gestaltet sich in der Regel schwierig, da die Form der AFM-Spitze individuell stark streut und diverse Spitzencharakterisierungsverfahren Unsicherheiten aufweisen, die etwa in der Größenordnung des Partikelradius liegen [10]. Daher wird eine derartige Breitenmessung insbesondere bei sehr kleinen Partikeln verhindern. Alternativ kann die Kugelschale um den höchsten Punkt des Partikels gemessen und in diese Messdaten ein Kreisbogen angepasst werden, doch auch diese Methode ist nur dann sinnvoll, wenn der Radius der AFM-Spitze deutlich kleiner ist als der des Partikels und eine signifikante Kompression des Partikels ausgeschlossen werden kann.

Zusammenfassend stellen sich zurzeit die hohen Anforderungen an die Präparation und das Verständnis der AFM-Wechselwirkung mit den Partikeln durch Modellierung und Simulation als Hürden auf dem Weg zu standardisierten praxistauglichen AFM-Verfahren für Nanopartikelmessungen mit den geforderten Unsicherheiten von kleiner als 1 nm dar.

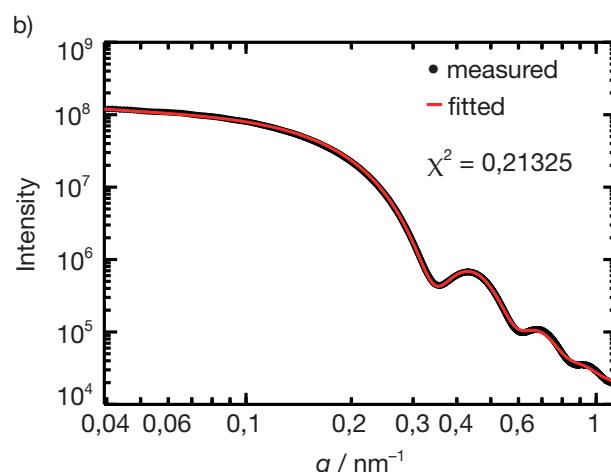
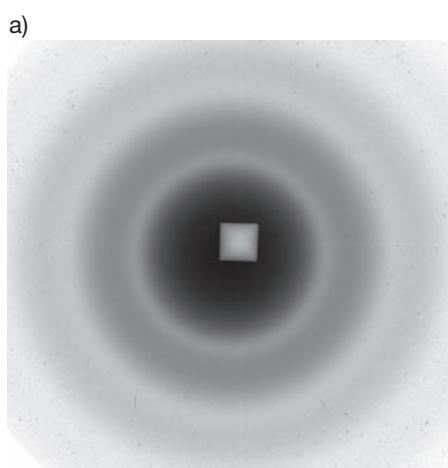
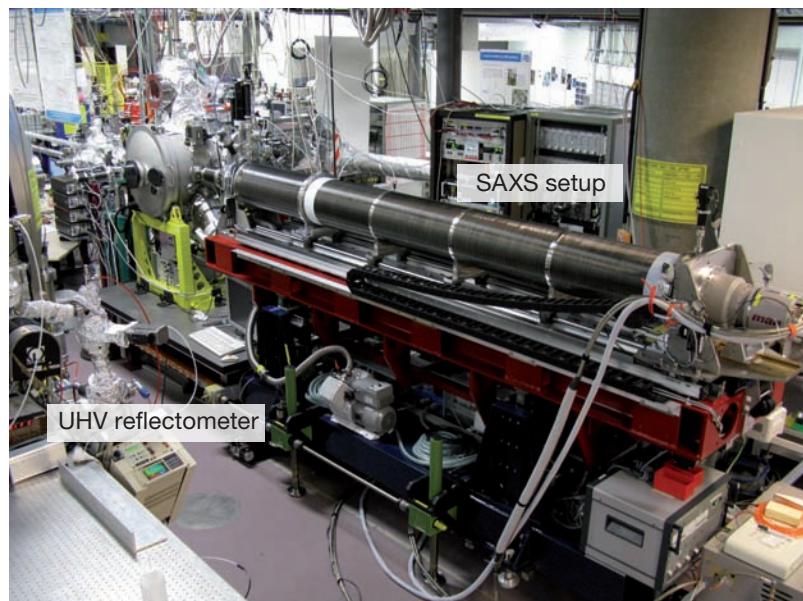
## 2.2 Ensemblemessungen

Bei Ensembleverfahren wird gleichzeitig eine große Anzahl von Teilchen untersucht, sodass sich aus einer einzigen Messung z. B. der mittlere Durchmesser und die Verteilungsbreite des Durchmessers ergeben. Oft verwendete Ensembletechniken sind z. B. die Dynamische Lichtstreuung (*dynamic light scattering*, DLS), oft auch als Photonenkorrelationsspektroskopie (*photon correlation spectroscopy*, PCS) bezeichnet, oder die Zentrifugalsedimentation (*centrifugal liquid sedimentation*, CLS). Bei beiden Verfahren werden die Partikel in Suspension untersucht, und das Ergebnis ist nicht der ‚echte‘ Durchmesser der Partikel, sondern der hydrodynamische Durchmesser, der durch eine Hydrathülle der Partikel, bedingt durch die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel etwas größer ist. Insbesondere für die Dynamische Lichtstreuung, bei der die Brownsche Molekularbewegung der Partikel ausgewertet wird, müssen weitere Eigenschaften des Lösungsmittels wie z. B. die Viskosität bekannt sein.

In der PTB wird als Ensembletechnik die Röntgenkleinwinkelstreuung (*small-angle X-ray scattering*, SAXS) verwendet. Sie beruht auf der Abhängigkeit der gemessenen Intensität vom Elektronendichthekontrast zwischen Partikel und Lösungsmittel. Die in Vorwärtsrichtung unter kleinen Winkeln von wenigen Grad entstehende Streuung wird mit einem großflächigen Röntgendetektor registriert. Zur Größenbestimmung von hinreichend monodispersen Partikeln wird nur die Frequenz der beobachteten Oszillationen der Streuintensität ausgewertet, daher müssen die Dichten nicht bekannt sein. Die Oszillationen können entstehen, wenn die Wellenlänge der Röntgenstrahlung kleiner ist als der Teilchendurchmesser. Für SAXS-Messungen wird intensive, monochromatische Röntgenstrahlung kleiner Divergenz benötigt, wofür Synchrotronstrahlung die besten Voraussetzungen bietet. Am Vierkristall-Monochromator-Strahlrohr (*four-crystal monochromator*, FCM) im PTB-Labor bei BESSY II [11] steht jede Photonenenergie im Bereich von 1.75 keV bis 10 keV zur Verfügung, das entspricht Wellenlängen zwischen 0,1 nm und 0,7 nm. Meist werden Wellenlängen unter 0,5 nm (bzw. Photonenenergien ab 6 keV)

gewählt, damit die dünnwandige Kapillare mit der zu untersuchenden Partikel-Suspension durchdrungen werden kann. Die Wellenlänge kann durch Rückreflexion in einem Siliciumkristall bestimmt werden, der Streuwinkel lässt sich aus Längenmessungen mit inkrementellen Weggebern bestimmen. Mit dem SAXS-Aufbau des Helmholtz-Zentrums Berlin (HZB), der am FCM-Strahlrohr eingesetzt wird, lässt sich der Abstand zwischen Probe und Detektor stufenlos zwischen 2 m und 4,3 m unter Vakuumbedingungen variieren (Bild 3). Die Probe befindet sich dabei in einem UHV-Reflektometer, als Detektor wird derzeit ein CCD-basierter Detektor mit einem Durchmesser von 165 mm verwendet, bei dem die Röntgenstrahlung zunächst in einer Phosphorschicht in sichtbares Licht umgewandelt wird, das dann über einen fiberoptischen Taper die CCD erreicht. Zukünftig soll mit einem Hybrid-Pixel-Detektor die Röntgenstrahlung direkt in elektrische Signale umgewandelt werden, um einen höheren Dynamikbereich und eine Energieselektion zu ermöglichen.

Bild 3:  
SAXS-Aufbau des HZB  
am Vierkristallmonochromator-Strahlrohr im PTB-  
Labor bei BESSY II.



Unter anderem im Rahmen eines europäischen Projekts [8] wurden bereits diverse Partikel aus Gold, Silica, Eisenoxid, Latex und PMMA im Durchmesserbereich von 9 nm bis 200 nm untersucht [12, 13]. Als Streubild für kugelförmige Nanopartikel mit nicht zu breiter Verteilung des Durchmessers ergeben sich äquidistante Ringe, wie sie in Bild 4a für Goldpartikel mit einem nominellen Durchmesser von 30 nm gezeigt sind. Die radiale Integration ergibt eine oszillierende Kurve, an die mittels Streutheorie berechnete Kurven gefittet werden können (Bild 4b). Hieraus folgt nicht nur der mittlere Durchmesser der Teilchen, sondern auch die Verteilungsbreite. Für den mittleren Durchmesser wurden teilweise bereits relative Unsicherheiten von 1 % erreicht. Mit Röntgenkleinwinkelstreuung unter streifendem Strahlungseinfall (*Grazing-incidence small-angle X-ray scattering, GISAXS*) können auch Nanopartikel auf Oberflächen sowie strukturierte Oberflächen untersucht werden.

Bild 4a:  
Gemessenes Streubild  
für Gold-Nanopartikel,  
Wellenlänge der Strahlung  
0,15 nm. Der direkte  
Strahl wird abgeblckt.

Bild 4b:  
Aus dem Streubild gewonnene Intensitätsverteilung mit einem Fit, aus dem sich ein mittlerer Durchmesser von  $(25,3 \pm 0,5)$  nm und eine Verteilungsbreite von 6,1 nm (FWHM) ergibt.

### 2.3 Aerosole

Die Größe luftgetragener Nanopartikel (sog. Aerosole) kann, wie oben beschrieben, nach dem Abscheiden auf ein Substrat durch mikroskopische Verfahren bestimmt werden. Um eine größenabhängige Bestimmung anderer Messgrößen, wie z. B. die Partikelanzahl oder die Partikelmasse, zu erhalten, werden die Nanopartikel direkt als Aerosol nach ihrer Größe klassiert und die einzelnen Größenklassen den entsprechenden Analysemethoden zugeführt.

In einem Differentiellen Mobilitätsanalytator (DMA) werden die elektrisch aufgeladenen Aerosolpartikel nach ihrer elektrischen Mobilität klassiert. Dazu muss eine definierte Ladungsverteilung im Aerosol gewährleistet sein. Hierzu kann ein so genannter Neutralisator eingesetzt werden, der das Aerosol, z.B. durch Vorbeiführen an einer schwach radioaktiven Quelle ( $^{85}\text{Kr}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ), in ein bipolares Ladungsgleichgewicht versetzt. Durch eine Ionisation des Umgebungsgases entstehen sowohl positive wie auch negative Ladungsträger, die sich durch Diffusion an die Partikeloberflächen anlagern. Es wird ein Aerosol mit einer definierten Boltzmann-Ladungsverteilung erhalten. Ein weiteres Verfahren nutzt eine elektrische Entladung (Korona) zur definierten Aufladung von Aerosol-Partikeln. Die emittierten Ladungsträger werden dabei über Feld- und Diffusionsaufladung an die Partikel angelagert. Da hier nur Ladungsträger einer bestimmten Polarität verwendet werden, ist das Resultat eine unipolare Ladungsverteilung.

Der Differentielle Mobilitätsanalytator (DMA, Differential Mobility Analyzer, Bild 5) ist einer der Hauptbestandteile der elektrischen Mobilitätsgrößenspektrometer. Die Technik des DMA beruht auf dem Mechanismus der größenauflösten Separation von Partikeln einer monodispersen Fraktion aus einer polydispersen, geladenen Aerosolpopulation im elektrischen Feld eines Kondensators, häufig

eines Zylinderkondensators [14, 15] und nutzt die Eigenschaft der Beweglichkeit der Partikel in einem elektrischen Feld aus – der sogenannten elektrischen Mobilität. In dem Aerosolfluss ( $Q_{\text{Aerosol}}$ ) befindet sich eine ins bipolare Ladungsgleichgewicht [16] gebrachte Aerosolpopulation, die am Rand eines laminaren Strömungsfeldes von partikelfreier und trockener Schleierluft ( $Q_{\text{Schleier}}$ ) in den DMA eingeleitet wird. Eine justierbare Steuerspannung (Hochspannung bis 12.5 kV) ist an der inneren Elektrode, die mit der äußeren Elektrode einen Zylinderkondensator bildet, angelegt. In dem elektrischen Feld des Kondensators kann anhand der eingestellten Spannung eine monodisperse Aerosolfraktion einer bestimmten Mobilitätsbreite in den Selektionsschlitz gelangen. Diese wird über den Probestrom ( $Q_{\text{Probe}}$ ) abgesaugt. Werden die Spannungen am DMA schrittweise verändert und mit Hilfe eines Kondensationspartikelzählers (siehe unten) die selektierten Partikel gezählt, kann die elektrische Mobilitätsverteilung bestimmt werden. In Abhängigkeit von der Bauart und der Geometrie des DMA kann Partikelgrößen zwischen 3 nm und etwa 1000 nm mit hoher Größenauflösung selektiert werden.

### 3 Partikelanzahl

Um die Anzahlkonzentration luftgetragener Nanopartikel (sog. Aerosole) zu bestimmen, wird deren Eigenschaft genutzt, in einem stark übersättigten Dampf dessen Kondensation auf den Partikeln stark zu beschleunigen, so dass die Nanopartikel zu Mikrometer großen und damit optisch leicht detektierbaren Tröpfchen anwachsen. Instrumente, bei denen dieser Mechanismus realisiert wird, werden als *Condensation Particle Counter* (CPC) (Bild 6) bezeichnet. Der Mechanismus des Partikelzählens reduziert sich somit auf das Zählen der deutlich größeren Tröpfchen. Im Detail wird dabei wie folgt vorgegangen: Durch den Aerosoleinlass werden die Partikel in einen Sättiger, d. h. in eine warme, mit Alkoholdampf (i. A. Butanol, n-butyl Alkohol) gesättigte Umgebung transferiert. Die anschließende Abkühlung des Aerosol-Dampfgemisches im Kondensierer, bewirkt eine Dampfübersättigung was eine rasche heterogene Nukleation, d. h. die Abscheidung des Alkoholdampfes auf den Partikeln, zur Folge hat. Die hohe Temperaturdifferenz ( $\Delta T$  zwischen 17 und 35 °C) zwischen Sättiger und Kondensierer ermöglicht Dampfübersättigungsrationen von 200 % bis 400 %. Die dabei entstehenden Tröpfchen wachsen, je nach Partikelgröße, bis zu einem Durchmesser von 10 µm. Durch diese Partikelwachstums- und Vergrößerungsschritte sind im Prinzip Partikel mit Durchmessern bis hinab

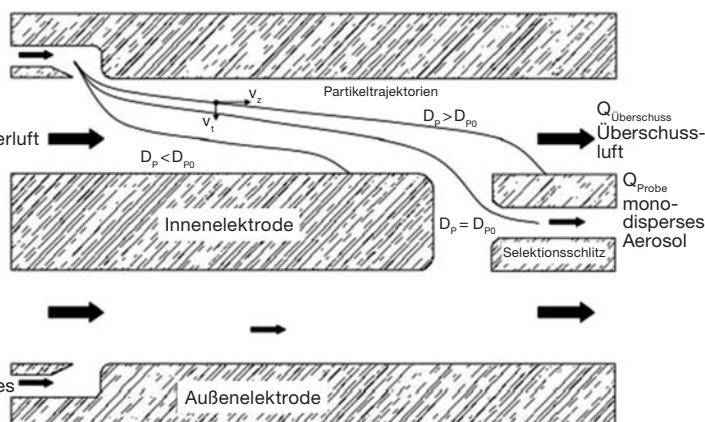


Bild 5: Prinzip eines Differenziellen Mobilitätsanalytators [15].

zu 3 nm detektierbar. Die Detektion der Partikel erfolgt optisch über die Detektion von an den Tröpfchen gestreutem Laserlicht. Die Partikel werden dazu mittels einer Luftdüse aerodynamisch fokussiert, damit weitgehend vereinzelt, und durch einen fokussierten Lichtstrahl geleitet. Die dabei auftretenden Streulichtimpulse werden von einem Photodetektor erfasst und mittels schneller elektronischer Pulsverarbeitung gezählt. Mit Kenntnis der Flussrate und der Zähleffizienz des CPCs lässt sich daraus die Partikelanzahl dichten, d. h. die Partikelanzahl pro Volumen, bestimmen.

Eine weiteres Verfahren zur Bestimmung der Anzahl geladener Partikel ist beim Faraday-Cup Elektrometer realisiert (Bild 7). Es besteht aus einem Elektrometer und einem Filter innerhalb eines Faradayschen Käfigs. Aufgeladene Partikel, die mittels des Filters gesammelt werden, verändern das elektrische Potenzial des Faradayschen Käfigs. Da dieser auf einem konstanten Potenzial gehalten wird, fließen die aufgefangenen Ladungen durch einen hochohmigen Widerstand ab. Der mit dem Elektrometer gemessene Spannungsabfall am Widerstand ist damit ein direktes Maß für den Ladungsstrom und somit die Partikelanzahl. Bei bekanntem Ladungszustand eines Aerosols ist die Anzahlkonzentration proportional zum gemessenen elektrischen Strom. Daher besteht mit dieser Messtechnik die Möglichkeit der Rückführung der Messwerte für die Partikelanzahl auf die SI-Einheit Ampere.

Die hier beschriebenen Methoden sollen zukünftig an der PTB für die rückführbare Bestimmung der Partikelanzahl dichten und konkret zur Zählung der im Abgas von Kraftfahrzeugen emittierten Rufpartikel eingesetzt werden. Diese KFZ-Partikel-Emissionen sind gesetzlich auf die in den in den Euro 5 und Euro 6 spezifizierten Abgasnormen beschränkt und müssen bei der Zulassung (Homologation) entsprechender Verbrennungsmotoren rückführbar überprüft werden können.

#### 4 Referenzmaterialien

Referenzmaterialien mit spezifizierten Merkmalswerten sind in der Metrologie unverzichtbar und werden für viele Aufgaben eingesetzt, unter anderem zur Kalibrierung von Messgeräten, zur Rückführung von Messergebnissen, zur Entwicklung und Validierung von Messverfahren, zur Abschätzung von Messunsicherheiten, bei Vergleichsmessungen und zur Qualitätskontrolle.

Bei so genannten zertifizierten Referenzmaterialien sind die Merkmalswerte mit einem Verfahren ermittelt worden, das die Rückführbarkeit auf die entsprechende SI-Einheit garantiert,

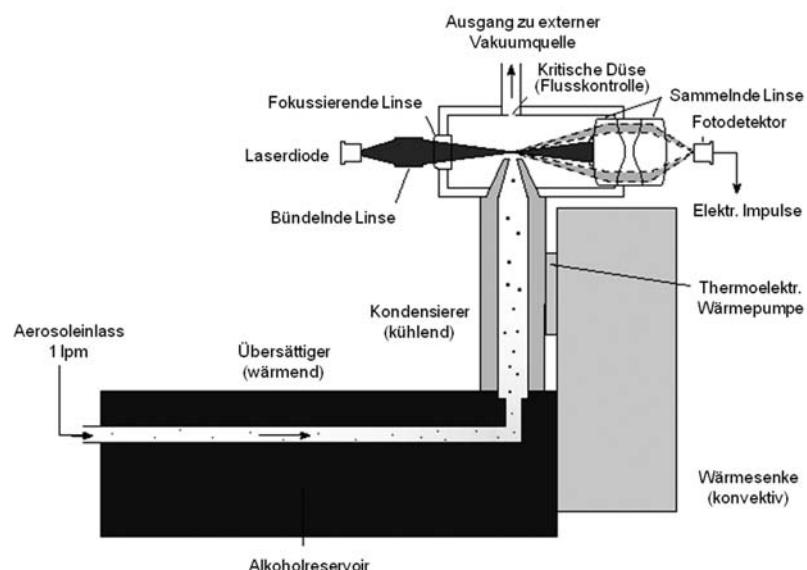


Bild 6:  
Prinzip des laminaren Strömungs-Kondensationspartikelzählers (nach TSI, Modell 3010).

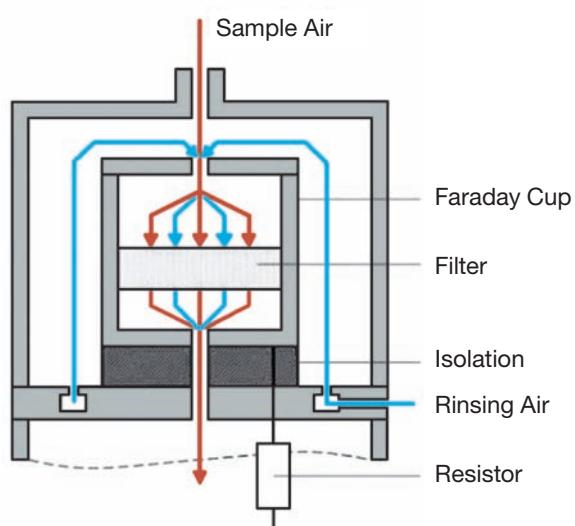


Bild 7:  
Schematische Darstellung eines Faraday Cup Elektrometers (nach Grimm Aerosoltechnik).

und es werden für die Merkmalswerte Unsicherheiten mit zugehörigem Vertrauensintervall bestimmt. Im Unterschied zu einer Kalibrierung, die sich genau auf eine bestimmte Probe bezieht, werden Referenzmaterialien in großen Sätzen (batches) hergestellt und nur Stichproben charakterisiert. Die angegebenen Merkmalswerte sind dabei innerhalb festgelegter Toleranzgrenzen repräsentativ für den gesamten Proben- satz. Referenzmaterialien werden von einer Vielzahl von Herstellern in den Verkehr gebracht. Eine gute Übersicht über zertifizierte Referenzmaterialien gibt die Online-Datenbank „COMAR“

der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), in der zurzeit rund 11000 Referenzmaterialien von 220 Herstellern aus 25 Ländern gelistet sind [17].

In der Nanopartikel-Metrologie sind Referenzmaterialien deshalb besonders wichtig, weil viele Partikeleigenschaften im nanoskaligen Bereich von der Partikelgröße abhängen. Häufig sind daher Referenz-Nanopartikel mit fein abgestuften Größen notwendig. Je nach Anwendungszweck kann es wichtig sein, dass die Partikel aus bestimmten Materialien bestehen. Bei Nanopartikeln ergibt sich das Problem der zeitlichen Stabilität: Nanopartikel haben die Tendenz, sich aufgrund attraktiver van-der-Waals-Kräfte aneinander anzulagern und somit Agglomerate zu bilden. Diese Agglomeration soll durch entsprechende Maßnahmen, z. B. durch elektrostatische oder sterische Stabilisierung, bzw. durch geeignete Präparationsmethoden möglichst vermieden werden.

Die Palette an derzeit erhältlichen Nanopartikel-Referenzmaterialien reicht von metallischen Nanopartikeln aus Gold über Nanopartikel aus Quarzglas bis hin zu Polystyrol-Partikeln (Latex) [18]. Anbieter sind u. a. das US-amerikanische „National Institute of Standards and Technology“ (NIST) und das Europäische „Institute for Reference Materials and Measurements“ (IRMM). Diese Materialien werden in Suspension bereitgestellt und müssen – je nach Anwendungszweck – evtl. noch weiter präpariert werden. In Tabelle 1 sind die von diesen Instituten angebotenen Nanopartikel-Referenzmaterialien aufgelistet.

Die Messung und ggf. die Rückführung der Durchmesser der Referenznanopartikel kann auf unterschiedliche Arten durchgeführt werden. So wurden z. B. die vom NIST vertriebenen Polystyrol-Nanopartikel als Aerosol präpariert und der modale Durchmesser mit einem rückgeführten differentiellen Mobilitäts-Analysator (DMA) gemessen. Dahingegen wurden die Durchmesser der lediglich als Referenzmaterial eingestuften Gold-Nanopartikel, NIST RM 8011 bis RM 8013, mit gleich fünf verschiedenen Methoden charakterisiert: Mit mikroskopischen Verfahren (Rasterkraft-, Rasterelektronen- und Transmissionselektronenmikroskopie) wurden Partikel-Größenverteilungen und daraus abgeleitete statistische Parameter wie etwa die mittlere Partikelgröße gemessen. Für diese Messungen wurden die Gold-Nanopartikel zunächst auf geeigneten Substraten präpariert. Als Aerosol vernebelte und getrocknete Gold-Partikel wurden mit dem DMA-Verfahren untersucht, und die in wässriger Suspension vorliegenden Gold-Kolloide wurden mittels Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) und dynamischer Lichtstreuung (DLS) analysiert. Diese

verschiedenen Verfahren lieferten teilweise deutlich unterschiedliche Partikeldurchmesser, was durchaus verständlich sein kann, da die verschiedenen Verfahren jeweils andere Wechselwirkungsmechanismen nutzen und die jeweils bestimmten „Partikel-Durchmesser“ nicht alle die gleiche Messgrößen darstellen. Ein Ziel weiterer Forschungen auf dem Gebiet der Nanopartikel-Referenzmaterialien ist daher, die mit unterschiedlichen Messverfahren bestimmten Messwerte miteinander vergleichbar zu machen bzw. die Messunterschiede genauer zu verstehen. Darüber hinaus werden für neue Anwendungen neue Nanopartikel-Referenzmaterialien benötigt. Z. B. laufen derzeit Entwicklungen am NIST, Nanopartikel aus Silber und aus Titandioxid als Referenzmaterial für biomedizinische Anwendungen herzustellen.

**Tabelle 1:**  
Vom amerikanischen NIST und europäischen IRMM angebotene Nanopartikel-Referenzmaterialien.

Material	Bezeichnung	nomineller Partikeldurchmesser in nm
Polystyrol	NIST SRM 1964, SRM 1963a	60, 100
Kolloidales Gold	NIST RM 8011, RM 8012, RM 8013	10, 30, 60
Kolloidales Silika ( $\text{SiO}_2$ )	IRMM-304	40

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Entwicklungen in der Nanotechnologie führen zu einer Steigerung der industriellen Herstellung, Verwendung und Freisetzung von Nanopartikeln und damit auch zu stetig steigenden Anforderungen an die Partikelmesstechnik. Bestehende Messverfahren sind daher weiterzuentwickeln und an die neuen Anforderungen anzupassen. Es besteht von Seiten der Industrie, der Toxikologie sowie zur Beurteilung der Luftqualität die Notwendigkeit die Vergleichbarkeit der Messergebnisse zur Größe und Anzahl von Nanopartikeln zu verbessern. Hierbei kommt der Charakterisierung von neu entwickelten Referenzmaterialien eine besondere Bedeutung zu. Die verschiedenen in diesem Artikel beschriebenen Verfahren zur Bestimmung der Größe von Nanopartikeln nutzen unterschiedliche physikalische Effekte aus. Es werden neben dem geometrischen Durchmesser auch der hydrodynamische und der elektrische Mobilitätsdurchmesser bestimmt.

Einige der beschriebenen Verfahren, sind in der PTB in der Entwicklung bzw. zum Teil schon implementiert (TSEM, AFM, SAXS). Andere aerosolrelevante Verfahren, wie die zur

Bestimmung der Größe und Anzahl von luftgetragenen Nanopartikeln werden im Rahmen des EMRP-Projekts *ENV02 PartEmission* [19] das im Juni 2011 beginnt metrologisch umgesetzt und angewandt. Ziel dieses Projekts ist u.a. die Etablierung einer europäischen Infrastruktur zur Kalibrierung der Messgeräte für die Partikelanzahl von Rußpartikeln im Abgas von Dieselfahrzeugen für die Typprüfung nach den neusten Abgasnormen Euro 5 und 6. Damit werden auch erstmals in der PTB Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der rückgeführten Bestimmung der Partikelanzahl in Aerosolen durchgeführt.

Die Präparationsmethoden sind ebenfalls Gegenstand der prä-normativen Forschung, an der sich mehrere Arbeitsgruppen der PTB im Rahmen eines Projekts [9] beteiligen, welches im Programm *Innovation durch Normen und Standards (INS)* unterstützt wird.

## Literatur

- [1] DIN ISO/TS 27687: 2010
- [2] <http://www.nanopartikel.info/cms/Projekte> (Feb. 2011)
- [3] *B. Orthen et. al.: Nanotechnologie: Gesundheits- und Umweltrisiken von Nanomaterialien – Forschungsstrategie –*, Dezember 2007, <http://www.baua.de/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/Nanotechnologie/pdf/Forschungsstrategie.pdf?blob=publicationFile&v=3> (Feb. 2011)
- [4] *A. Jordan-Gerkens (ed.): 248. PTB-Seminar „Nanopartikel-Charakterisierung“*, PTB-Bericht PTBCP-4, Braunschweig, Oktober 2009
- [5] *A. Jordan-Gerkens: Bedarf für eine rückgeführte Charakterisierung von Nanopartikeln, Eine Studie der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB)*, PTB-Bericht CP-5, Braunschweig, Oktober 2009
- [6] *E. Buhr, N. Senftleben, T. Klein, D. Bergmann, D. Gnieser, C. G. Frase et al: 2009 Characterization of nanoparticles by scanning electron microscopy in transmission mode* Meas. Sci. Technol. **20** 084025
- [7] *C. G. Frase, D. Gnieser and H. Bosse: 2009 Model-based SEM for dimensional metrology tasks in semiconductor and mask industry* J. Phys. D: Appl. Phys. **42** 183001
- [8] EURAMET Project T3 1.1: Traceable Characterisation of Nanoparticles [http://www.euramet.org/index.php?eID=tx\\_nawsecuredl&u=0&file=fileadmin/docs/EMRP/JRP/iMERA-plus\\_JRPs\\_2010-06-22/T3.J1.1.pdf&t=1298543948&hash=62173a952f9df15bfda39acad7f8e028](http://www.euramet.org/index.php?eID=tx_nawsecuredl&u=0&file=fileadmin/docs/EMRP/JRP/iMERA-plus_JRPs_2010-06-22/T3.J1.1.pdf&t=1298543948&hash=62173a952f9df15bfda39acad7f8e028)
- [9] Innovation durch Normen und Standards (INS)-Projekt; Realisierung und Optimierung von Präparationsmethoden für zuverlässige Größenmessungen mit AFM und TSEM
- [10] *S. Czerkas, T. Dziomba, H. Bosse: 2005, Comparison of different methods of SFM tip shape determination for various characterisation structures and types of tip*, in: *Nanoscale Calibration Standards and Methods*, G. Wilkening and L. Koenders (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 311–320
- [11] *M. Krumrey and G. Ulm: High accuracy detector calibration at the PTB four-crystal monochromator beamline*, Nucl. Instr. and Meth. A **467**–468, 1175–1178 (2001)
- [12] *G. Gleber, L. Cibik, S. Haas, A. Hoell, P. Müller and M. Krumrey: Traceable size determination of PMMA nanoparticles based on Small Angle X-ray Scattering (SAXS)*, J. Phys. Conf. Ser. **247**, 012027 (2010)
- [13] *M. Krumrey, G. Gleber, F. Scholze and J. Wennecke: Synchrotron radiation-based X-ray reflection and scattering techniques for dimensional nanometrology*, Meas. Sci. Technol. (in print)
- [14] *K. T. Whitby and W. E. Clark: Electric aerosol particle counting and size distribution measuring system for the 0.015 to 1  $\mu$  size range*, Tellus **XVIII** (1966), p. 573
- [15] *E. O. Knutson and K. T. Whitby: 1975. Accurate measurement of aerosol electric mobility moments*. J. Aerosol Sci. **6**, pp. 453–460
- [16] *A. Wiedensohler (1988): “An approximation of the bipolar charge distribution for particles in the submicron size range.”* Journal of Aerosol Science **19**: 387–389.
- [17] COMAR – International database for certified reference materials, <http://www.comar.bam.de>
- [18] *T. P. J. Linsinger, G. Roebben, C. Solans, R. Ramsch: Reference materials for measuring the size of nanoparticles*, Trends in Analytical Chemistry, **30**, 18–27, 2011
- [19] ENV02: PartEmission, Emerging requirements for measuring pollutants from automotive exhaust emissions, <http://www.ptb.de/emrp/partemission.html>

# Charakterisierung und Anwendung magnetischer Nanopartikel und -strukturen

**Sibylle Sievers<sup>1</sup>, Hans Werner Schumacher<sup>2</sup>, Uwe Steinhoff<sup>3</sup>,  
Lutz Trahms<sup>4</sup>, Thomas Schurig<sup>5</sup>**

Werden magnetische Materialien in wenigstens einer Dimension nanostrukturiert, dann können neue Funktionalitäten und Eigenschaften entstehen, die stark von denen klassischer Magnete abweichen und die seit gut einem Jahrzehnt Gegenstand intensiver Forschung sind. Solche nanomagnetischen Materialien sind jedoch nicht nur physikalisch von grundlegendem Interesse. Ihre besonderen Eigenschaften qualifizieren sie als Schlüsselkomponenten zahlreicher existierender und zukünftiger Anwendungen, z. B. in den Bereichen Biomedizin (drug delivery, DNA detection/extraction, Krebstherapie, magnetic particle imaging) und in der Informationstechnologie (Festplatten, magnetische Speicherchips).

Industriell stehen bereits in einem relativ großen Umfang kostengünstige und effektive Verfahren zur Herstellung magnetischer Nanostrukturen und darauf basierender Komponenten zur Verfügung. Hingegen mangelt es in vielen Bereichen noch an den für die weitere Forschung, Produktentwicklung und Qualitäts sicherung erforderlichen höchstempfindlichen, schnellen und vor allem rückführbaren Mess techniken für magnetische Nanostrukturen. Die PTB arbeitet im Rahmen mehrerer Themen schwerpunkte daran, eine metrologische Basis für die Charakterisierung nanoskaliger mag netischer Strukturen und Komponenten bereitzustellen. Die besonderen Herausforderungen an die Messtechnik resultieren aus den kleinen Orts- und Zeitskalen, auf denen die Charakterisierung erfolgen muss. Nanostrukturierte dünne Schichten, die beispielsweise in mag netischen Speichern und magnetischen Sensoren eingesetzt werden, haben Strukturgrößen im Submikrometerbereich bis hinunter zu Strukturen von wenigen 10 Nanometern. Nanopartikel für medizinischen Anwendungen haben Größen bis hinunter zu wenigen Nanometern. Die geringe Größe der Nanostrukturen impliziert, dass die zu detektierenden elektromagnetischen Signale extrem klein sind. Zusätzlich finden dynamische Prozesse (Ummagnetisierungsvorgänge) auf kleinsten Zeitskalen statt. So wird

für die Detektion magnetischer Momente eine Auflösung bis hinunter auf die Größenordnung des Bohrschen Magneton  $\mu_B$  angestrebt. Ummagnetisierungsprozesse müssen im Gigahertz Frequenzbereich untersucht werden.

In der PTB werden Messverfahren und Mess systeme für Nanostrukturen und für die auf dem Einsatz von Nanostrukturen basierenden Anwendungen entwickelt. Dies sind zum einen abbildende Verfahren, die eine ortsaufgelöste Darstellung der statischen magnetischen Eigen schaften magnetischer Nanostrukturen auf einer 10 Nanometer-Skala erlauben, zum anderen zeitaufgelöste Messmethoden zur Charakterisierung der dynamischen Eigenschaften. Mag netische Nanopartikel haben inzwischen Eingang in biomedizinische Anwendungen gefunden. Dies macht eine Lokalisierung und eine Analyse magnetischer Nanopartikel in Geweben oder Flüssigkeiten erforderlich. Dafür werden bi mag netische Messverfahren und die erforderlichen hochempfindlichen Sensoren bereitgestellt.

## 1 Charakterisierung magnetischer Nanostrukturen mit dem Magnetkraftmikroskop

Ferromagnetische Nanostrukturen sind charakterisiert durch ein magnetisches Moment bzw. durch eine Verteilung magnetischer Momente, die wiederum ein magnetisches Streufeld erzeugt. Die statische Charakterisierung einzelner Nanopartikel und die ortsaufgelöste Untersuchung nanostrukturierter Schichten erfordert eine hochempfindliche und hoch ortsaufgelöste, also abbildende Untersuchung dieser Größen. Die weitaus meisten technologisch relevanten magnetischen Nanostrukturen sind strukturier te dünne Schichten oder sphärische Nanoparti kel. Dünne magnetische Schichten mit wenigen 10 Nanometern Dicke und mit lateraler Strukturierung stellen die Grundlage für eine Vielzahl von Anwendungen, wie z. B. in der magnetischen Datenspeicherung oder im Bereich mag netischer Sensoren dar. Magnetische Nanopartikel

<sup>1</sup> Dr. Sibylle Sievers,  
Arbeitsgruppe  
„Nanomagnetismus“  
sibylle.sievers@ptb.de

<sup>2</sup> Dr. Hans Werner  
Schumacher,  
Leiter des Fachbe  
reichs „Halbleiterphy  
sik und Magnetismus“  
hans.w.schumacher@  
ptb.de

<sup>3</sup> Dr. Uwe Steinhoff,  
Arbeitsgruppe  
„Biomagnetismus“  
uwe.steinhoff@ptb.de

<sup>4</sup> Dr. Lutz Trahms,  
Leiter des Fachbe  
reichs „Biosignale“  
lutz.trahms@ptb.de

<sup>5</sup> Dr. Thomas Schurig,  
Leiter des Fachbe  
reichs „Kryo- und  
Vakuumphysik“  
thomas.schurig@  
ptb.de

haben ein großes Anwendungspotential in der Biomedizin. Für beide Typen von Nanostrukturen werden in der PTB Verfahren entwickelt, die eine quantitative Untersuchung der Nanostrukturen ermöglichen. Zur Abbildung des Streufeldes magnetischer Nanostrukturen wird in der PTB an der Arbeitsgruppe Nanomagnetismus ein Magnetkraftmikroskop (MFM für engl. Magnetic Force Microscope) eingesetzt. Mit einer magnetisch beschichteten mikroskopischen Spitze wird die Probe mit einer Positioniergenauigkeit von einigen 10 Nanometern abgerastert. Die magnetische Spitze befindet sich an einem mikroskopischen Biegebalken, der in eine resonante Schwingung versetzt wird. Wenn die magnetische Spitze mit dem Magnetfeld wechselwirkt, kommt es zu einer Frequenzverschiebung  $\Delta f$  der Schwingung. Diese Frequenzverstimmung wird als Funktion der Position aufgetragen und ergibt ein qualitatives Bild der Streufeldverteilung bei der gemessenen Höhe. Obwohl die Messspitze typischerweise nur wenige Mikrometer lang ist und am Apex Krümmungsradien der Größenordnung von nur 10 Nanometer erreicht, ist das magnetische Spitzenvolumen, das zur Abbildung beiträgt, doch um Größenordnungen größer als das der zu untersuchenden Strukturen. Man unternimmt hier somit den Versuch, eine hochauflösende Abbildung eines Objektes mit einer Sonde durchzuführen, die sehr viel größer ist als das Objekt selbst. Dieses Problem kann dadurch gelöst werden, dass das gemessene MFM-Signal mathematisch entfaltet wird. Dies scheitert jedoch zunächst daran, dass weder die Geometrie noch die Magnetisierungsverteilung der Spitze mit hinreichender Genauigkeit bekannt sind. Die fehlenden Informationen kann man sich jedoch durch Messungen an Referenzproben beschaffen, mit deren Hilfe die Abbildungseigenschaften der verwendeten Spitze ermittelt werden können. Es kann gezeigt werden, dass sich die Abbildungseigenschaften der MFM-Spitze mit einer zweidimensionalen Transferfunktion vollständig erfassen lassen, dieser Ansatz stellt die Grundlage für das Verfahren dar, das in der PTB entwickelt wird.

Da die Transferfunktion aus einer Referenzmessung bestimmt wird, limitiert die Qualität der Referenzproben die Güte der Transferfunktion. Die Entwicklung von Referenzproben, die eine Kalibrierung der Spitze für ein breites Spektrum von Strukturgrößen erlauben, ist deshalb einer der wichtigsten Arbeitsschritte auf dem Weg zu einer MFM Kalibrierung. Nach Vorarbeiten, die in Kooperation mit der Universität Göttingen durchgeführt wurden, werden jetzt, im Rahmen eines europäischen Vorhabens [1], in Zusammenarbeit mit anderen Metrologieinstituten geeignete Referenzproben

entwickelt und charakterisiert. Die Herstellung erfolgt durch Strukturierung hartmagnetischer Schichten in ein mittels numerischer Simulationen optimiertes Referenzmuster. Mit bekannter Transferfunktion lassen sich dann beliebige Streufelder quantitativ und ortsaufgelöst vermessen.

Für viele Fragestellungen ist es wichtig, darüber hinaus die zugrundeliegende Magnetisierungsverteilung in der Probe zu kennen. Diese Inversion des Streufeldes ist im Allgemeinen nicht eindeutig durchführbar. Für dünne Schichten, deren Magnetisierung in der Schichtebene liegt, konnte jedoch ein Inversionsalgorithmus angegeben werden, mit dem die Magnetisierungsverteilung aus den gemessenen Streufelddaten berechnet werden kann [2].

Wie oben dargestellt, stellen magnetische Nanopartikel den zweiten Typ technologisch relevanter Nanostrukturen dar. Sie sind insbesondere in der medizinischen Therapie und Diagnostik von großem Interesse (s. u.). Für diese Anwendungen ist es wichtig, die Größe und das magnetische Moment der Nanopartikel sowie die Streuung dieser Größen zu kennen. Die meisten Verfahren zur Charakterisierung magnetischer Nanopartikel analysieren große Mengen von Nanopartikeln (ein sogenanntes Ensemble) und schließen daraus auf die Verteilung der magnetischen Eigenschaften im Ensemble. Die Validierung solcher Ensemblesmessungen kann nur durch einen Vergleich mit einer direkten mikroskopischen Analyse einzelner Nanopartikel erfolgen. Im Rahmen eines BMBF-Vorhabens [3] wurde an der PTB ein Verfahren entwickelt, das es erlaubt, die magnetischen Momente magnetischer Nanopartikel durch die Auswertung von MFM-Messungen zu bestimmen. Dazu werden die Nanopartikel auf einem ebenen Trägermaterial aufgebracht und mit dem MFM abgebildet. Die für medizinische Anwendungen in Betracht kommenden magnetischen Nanopartikel mit wenigen 10 Nanometern Durchmesser sind eindimensional und können deshalb als homogen magnetisierte magnetische Kugeln betrachtet werden. Die Magnetisierung der Nanopartikel richtet sich entlang des von der MFM-Spitze ausgehenden Magnetfeldes aus. Für diese Proben ist das MFM-Signal der Nanopartikel dann immer proportional zu ihrem magnetischen Moment. Für die MFM-Kalibrierung wird dann nur noch der Proportionalitätsfaktor benötigt, der durch Messung an einer vollständig charakterisierten Referenzprobe mit rückführbar gemessener Magnetisierung bestimmt werden kann. Nach Auswertung einer Referenzmessung ist das MFM (bzw. die MFM-Spitze) dann rückführbar kalibriert und kann zur quantitativen Analyse der magnetischen Momente individueller Nanopartikel eingesetzt

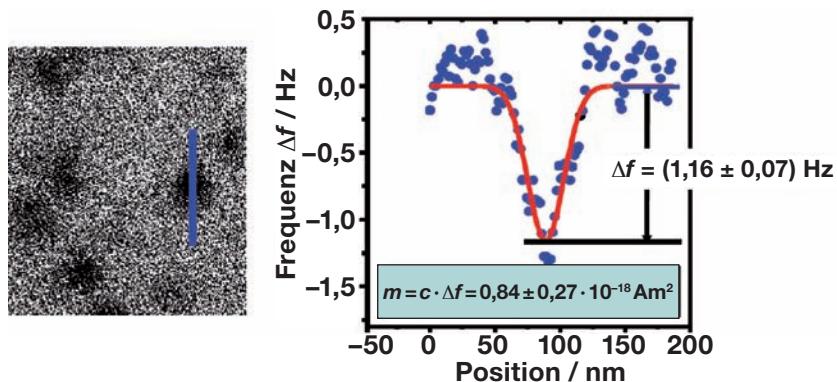


Bild 1:

Bestimmung des magnetischen Moments eines einzelnen Nanopartikels aus der MFM-Abbildung (linkes Teilbild). Im MFM-Bild erscheinen die magnetischen Nanopartikel als dunkle Punkte. Rechts: Schnitt durch das MFM-Signal eines Nanopartikels (entlang der blauen Linie im linken Bild). Aus dem gemessenen Signalausschlag  $\Delta f$  und dem Kalibrierfaktor  $c$  kann das magnetische Moment  $m$  des Teilchens berechnet werden ( $m = 0,84 \pm 0,27 \cdot 10^{-18} \text{ Am}^2$ ).

werden. Ein Beispiel für die Bestimmung des magnetischen Momentes eines einzelnen magnetischen Nanopartikels mit einem kalibrierten MFM ist in Bild 1 dargestellt.

Neben der Entwicklung von Verfahren zur quantitativen Analyse magnetischer Strukturen werden in der AG Nanomagnetismus auch Arbeiten zur Charakterisierung komplexer nanostrukturierter Systeme durchgeführt. Mit dem MFM lässt sich die magnetische Domänenstruktur in dünnen Schichten und Nanostrukturen hochauflösend abbilden, auch unter dem Einfluss von Magnetfeldern. Fügt man z. B. Nanostrukturen als Bausteine zu periodischen zweidimensionalen Anordnungen zusammen, können interessante Systeme mit neuartigen Eigenschaften entstehen. Solche Gitter von Nanostrukturen sind auch technologisch interessant z. B. als magnetische Speichermedien. Bei Untersuchungen an derartigen Systemen stehen in der PTB Fragestellungen wie Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Nanostrukturen [4], der Einfluss von Defekten [5] und die Mechanismen der Magnetisierungsumkehr [6] im Vordergrund.

## 2 Magnetisierungsdynamik

Zusätzlich zu den statischen Eigenschaften werden an der PTB auch die dynamischen Eigenschaften magnetischer Dünnschichten und Nanostrukturen auf kleinsten Zeitskalen untersucht. Ziel ist es, die Prozesse zu erfassen, die zur Einstellung des Gleichgewichtszustands bei Ummagnetisierungsvorgängen führen.

Die Magnetisierungsdynamik magnetischer Dünnschichten auf Zeitskalen unter einer Nanosekunde ist für viele Anwendungen von großer

Bedeutung, z. B. in magnetischen Speichern und Sensoren. Mit zunehmenden Taktraten und Speicherdichten steigen auch die Anforderungen an die Messtechnik. Zudem sind zahlreiche grundlegende Fragestellungen noch nicht vollständig verstanden. Deshalb beschäftigt sich die Arbeitsgruppe Nanomagnetismus in ihrem zweiten Schwerpunkt mit der Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften ferromagnetischer Einzel- und Multilagensysteme im Zeit- und Frequenzbereich und mit der Untersuchung der ultraschnellen Magnetisierungsdynamik an magnetischen Tunnelstrukturen und Spinventilien sowie an ferromagnetischen Halbleitern.

Zur Charakterisierung der Magnetisierungsdynamik von Einzel- und Multilagenschichten wird die Magnetisierung mittels ultrakurzer Magnetfeldpulse zur Präzession angeregt. Die Auslenkung der Magnetisierung kann dann elektrisch, z. B. über ein induktives Signal, detektiert und im Zeit- oder Frequenzbereich ausgewertet werden. Dadurch lassen sich zerstörungsfrei verschiedene intrinsische Materialparameter der Probe wie Anisotropie, Kopplung, Resonanzfrequenz, Magnetisierung und Dämpfung bestimmen. Induktive Verfahren werden z. B. eingesetzt zur Charakterisierung magnetischer Dünnschichten [7] oder magnetischer Tunnelsysteme, wie sie für zukünftige Magnetspeicher von Bedeutung sind [8]. Diese Verfahren erfordern keine aufwendige lithographische Strukturierung der Proben. Damit sind sie insbesondere für die prozessbegleitende Qualitätskontrolle bei Herstellern magnetischer Bauelemente geeignet. Ein Beispiel ist die induktive Bestimmung der kritischen Stromdichte für strominduzierten Magnetisierungsumkehr, ein Verfahren, für das an der PTB die Grundlagen erarbeitet werden.

Der Bereich der Magnetoelektronik und Spinelektronik hat sich seit der Entdeckung des Riesenmagnetowiderstandes und Tunnelmagnetowiderstandes vor einigen Jahren rasant entwickelt. Zukunftsträchtige Anwendung sind unter anderem magnetische Speicherchips (MRAM für Magnetic Random Access Memory). Nanostrukturierte magnetische Tunnelstrukturen und Spinventile können logische Speicherzustände annehmen, die z. B. unter Ausnutzung des sogenannten Riesenmagnetowiderstandes (Nobelpreis 2007) ausgelesen werden können. Das Schalten der Magnetisierung und somit die Programmierung des Speicherzustandes der Zelle erfolgt dann durch Magnetfeldpulse oder durch Strompulse durch die Zelle. Die Dauer der Pulse kann im Bereich von einigen hundert Pikosekunden bis hin zu einigen Nanosekunden liegen.

Die strominduzierte Magnetisierungsumkehr beruht darauf, dass in einem Strom, der von einer magnetischen Elektrode in eine nanostrukturierte magnetische Speicherzelle fließt, die Elektronen eine vorgegebene Ausrichtung der magnetischen Momente (Spins) aufweisen. Beim Übergang des Stroms in die Speicherzelle (z. B. durch eine Tunnelbarriere) kann diese Spinausrichtung dann ein Drehmoment auf die Magnetisierung der Speicherzelle ausüben. Dieser Effekt ermöglicht es, die Magnetisierung der Speicherzelle über einen Strompuls umzuklappen und damit effizient durch einen elektrischen Puls zu programmieren. Die diesem Effekt zugrunde liegende strominduzierte Magnetisierungsdynamik wird an der PTB z. B. an nanostrukturierten magnetischen Tunnelstrukturen und Spinventilen untersucht. Um diese Schaltprozesse zu optimieren, sind nicht nur geeignete Materialien zu finden sondern auch das dynamische Verhalten der Magnetisierung im Pikosekundenbereich unter Einfluss von Magnetfeld- und Strompulsen zu untersuchen.

Eine besondere Bedeutung hat dabei die sogenannte Präzessionsbewegung der Magnetisierung. Diese Präzession kann sowohl durch einen Feld- als auch durch einen Strompuls

hervorgerufen werden. Die Frequenz dieser Präzessionsbewegung begrenzt letztendlich auch, wie schnell eine Speicherzelle geschaltet werden kann. Die Messung der Präzessionsbewegung in nanostrukturierten Speicherzellen ermöglicht damit, ein grundlegendes Verständnis des Schaltprozesses zu erzielen und damit das Schaltverhalten z. B. im Hinblick auf eine kurze Schaltzeit zu optimieren

Ein wichtiges Resultat in diesem Bereich war die kohärente Kontrolle der strominduzierten Präzession der Magnetisierung. Bild 2 zeigt die elektrisch detektierte Präzession einer MRAM-Speicherzelle unter dem Einfluss kurzer Strompulse variabler Länge. Die Präzession ist dabei deutlich durch eine Oszillation des gemessenen Spannungssignals nach Einschalten des Strompulses (senkrechte graue Linie) erkennbar. Interessant ist hierbei, dass nach Abschalten des Strompulses (gekippte graue Linie) in manchen Fällen (rote Messkurven) weitere Präzession stattfindet und in anderen Fällen (schwarze Kurven) nicht. Dies liegt daran, dass die Magnetisierung sich während der strominduzierten Präzessionsbewegung periodisch unterschiedlich weit von der ursprünglichen Ruhelage entfernt. Endet der Puls nach einer ganzen Zahl von Präzessionsdrehungen (vgl. 3(b), unten) so ist die Magnetisierung nahe der ursprünglichen Ruhelage und kein nachfolgendes Präzessionssignal ist sichtbar. Endet der Puls aber eine halbe Präzessionsdrehung später (vgl. 3(b), oben), so ist die Magnetisierung weit von der ursprünglichen Ruhelage entfernt. Die Magnetisierung muss nun durch eine nachfolgende gedämpfte Präzessionsbewegung („Klingeln“) wieder hin zur ursprünglichen Ruhelage relaxieren, was als nachfolgende Oszillation messbar ist.

Diese kohärente Kontrolle der Präzession ist auch für den optimalen Schaltvorgang von Bedeutung. Nach einem optimierten Schaltvorgang sollte möglichst kein Klingeln der Magnetisierung mehr auftreten. Da das Klingeln mehrere Nanosekunden anhalten, und erst nach Abklingen des Klingelns ein weiterer Schaltvorgang eingeleitet werden kann, würde das

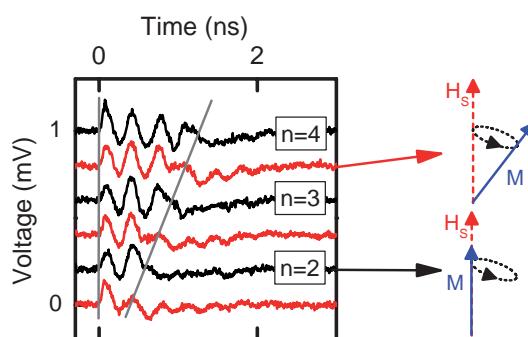


Bild 2:

Strominduzierte kohärente Kontrolle der Magnetisierung einer nanostrukturierten Speicherzelle durch Variation der Pulsdauer  $T_{\text{Puls}} = 450 \text{ ps}, 600 \text{ ps}, 770 \text{ ps}, 930 \text{ ps}, 1100 \text{ ps}, 1250 \text{ ps}$  von unten nach oben. Bei den schwarzen Kurven tritt nach Abklingen des Strompulses keine Präzession auf. Hier endet der Puls nach einer ganzzahligen Anzahl vollendeter Präzessionsperioden ( $n = 2, 3, 4$ ) und die Magnetisierung ist damit wieder in ihrer Ruhelage. Bei den roten Kurven ist die Magnetisierung nach Abklingen des Pulses weit von der Ruhelage entfernt, da der Puls nach  $n + 1/2$  Präzessionsperioden endet. Daher muss die Magnetisierung nach Abklingen des Pulses durch nachfolgende Präzession („Klingeln“) in ihre ursprüngliche Ruhelage relaxieren.

Klingeln die Taktrate des MRAM auf einige hundert Megahertz begrenzen. Hier konnte durch kohärente Kontrolle während des Schaltvorgangs erstmals ein optimaler strominduzierter Schaltprozesses der Magnetisierung in magnetischen Speicherzellen realisiert werden [9]. Dieses Ergebnis ist von grundlegender Bedeutung für die Entwicklung ultraschneller MRAM Bauelemente, da es zeigt, wie die maximale Taktrate für den Betrieb solcher Bauelemente optimiert werden kann.

Aktuell werden diese Untersuchungen auf Messungen bei tiefen Temperaturen zur Charakterisierung neuer Materialsysteme wie z. B. ferromagnetische Halbleiter ausgedehnt. Diese Arbeiten werden im Rahmen des Schwerpunktprogramms Halbleiter-Spinelektronik der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Dabei soll die Präzessionsdynamik nanostrukturierter ferromagnetischer Halbleiter untersucht werden, die in zukünftigen Halbleiter-Spinelektronik-Bauelementen zur Anwendung kommen können. Zudem erlauben Tieftemperaturmessungen die detaillierte Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf die Magnetisierungsdynamik.

### 3 Entwicklung von Messverfahren für magnetische Nanopartikel in der Medizintechnik

In Form magnetischer Nanopartikel haben magnetische Materialien Eingang gefunden in die medizinische Diagnostik und Therapie. Diese Anwendungen erfordern eine genaue Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften der Nanopartikel und die Entwicklung biomagnetischer Messverfahren. In der Medizin eingesetzte Nanopartikel haben eine Größe von einigen Nanometern bis zu mehreren zehn Nanometern. Zur Stabilisierung in einer wässrigen Suspension sind die magnetischen Kerne der Partikel meist von einer Hüllschicht aus organischem Material umgeben, die ihre mittlere Dichte verringert und die dipolare Wechselwirkung zwischen den Partikeln abschwächt. Derartige zusammengesetzte Partikel können aus biokompatiblen Materialien hergestellt werden, wie Magnetit ( $Fe_3O_4$ ) und Dextran, so dass sie ohne inakzeptable Nebenwirkungen in einen lebenden Organismus über die Blutbahn eingeschleust werden können.

Aufgrund ihrer magnetischen Eigenschaften können magnetische Nanopartikel als Sonden im Körper eingesetzt werden, auf die ein Magnetfeld von außen nicht-invasiv einwirkt, während die Wirkung auf das umgebende diamagnetische Gewebe meist vernachlässigt werden kann. Diese Einwirkung kann auf verschiedene

Weise geschehen. In einem homogenen Magnetfeld richten sich die Partikel aus, wird ein Gradient hinzugeschaltet, werden die Partikel in die Richtung des stärksten Feldgradienten gezogen oder ggf. im Blutstrom festgehalten. Auf diese Weise können magnetische Nanopartikel als Träger von Arzneistoffen dienen, die in einer Zielregion des Körpers zur Wirkung gebracht werden sollen. Auf diesem Ansatz beruht das Verfahren des „Magnetischen Drug Targeting“.

Eine andere Möglichkeit ist das Anlegen eines magnetischen Wechselfelds. In einem magnetischen Wechselfeld mitteln sich statische Effekte heraus, aber die Bewegung der Magnetisierungsvektoren in den Nanopartikeln wird in Wärme umgesetzt. Der so bewirkte Wärmeeintrag kann zur Zerstörung von malignen Zellen eines Tumors genutzt werden („Magnetische Thermoablation“).

Beiden therapeutischen Anwendungen ist gemeinsam, dass eine zerstörende Wirkung auf die Region beschränkt wird, in der die Partikel akkumuliert sind. Diese Eigenschaft macht magnetische Partikel besonders interessant für die Krebstherapie, bei der die meisten therapeutischen Konzepte auf die Zerstörung des Tumors bei gleichzeitiger Schonung des gesunden Gewebes abzielen. Für den Erfolg dieser Strategie ist es wichtig, dass man die Wechselwirkung der Partikel mit äußeren Feldern abschätzen kann. Dafür bedarf es einer hinreichend genauen Kenntnis der Eigenschaften der magnetischen Nanopartikel und ihrer räumlichen Verteilung im Organismus.

Hierzu stehen verschiedene Messverfahren zur Verfügung. Integrale magnetische Messverfahren untersuchen das statische und dynamische Verhalten der Magnetisierung einer Probe von Partikeln in Abhängigkeit vom Anregungsfeld. Die so erhaltenen Messgrößen beziehen sich auf die Materialeigenschaften des Partikelensembles. In der Regel setzen sich diese Ensembles aus Partikeln mit einer breiten Verteilung von Eigenschaften zusammen, die sich nur durch mikroskopische Messverfahren ermitteln lassen. Die Herstellung des Zusammenhangs zwischen mikroskopischen und integralen magnetischen Eigenschaften von magnetischen Nanopartikeln ist eine besonders interessante metrologische Herausforderung.

Zur Kontrolle des Therapieverlaufs sind Konzentration, Ort und Bindungszustand der Partikel im lebenden Organismus zu ermitteln. Hierzu wurde in der Vergangenheit in den meisten Fällen die Kernspintomografie eingesetzt, da magnetische Nanopartikel seit langem in der Kernspintomographie als Kontrastmittel etabliert sind. Die Anwesenheit magnetischer Nanopartikel im Gewebe führt zu lokalen Feldinhomogenitäten, die wiederum die Relaxati-

onszeiten der umgebenden Wasserstoffkerne verändern. Allerdings ist es schwierig, aus diesem Mechanismus quantitative Messungen der Partikelkonzentration abzuleiten. Hier kann die Magnetrelaxometrie einen wesentlich direkteren Zugang liefern.

Bei dem in der PTB entwickelten Messverfahren der Magnetrelaxometrie wird nach einer Aufmagnetisierungsphase von ein paar Sekunden die Relaxation der magnetischen Momente der Nanopartikel in ihren Ausgangszustand beobachtet. Aufgrund ihrer extrem hohen Empfindlichkeit eignen sich als Magnetfeldsensoren für diese Messungen supraleitende Quanteninterferometer (SQUIDs), wie sie im folgenden Absatz beschrieben werden, besonders gut.

Die Anfangsamplitude des Relaxationssignals ist ein direktes Maß für Menge bzw. Konzentration magnetischer Nanopartikel, das mit einer Referenzprobe bekannter Konzentration kalibriert werden kann. Die Relaxationszeit jedes einzelnen Teilchens hängt sehr stark von seiner Größe ab, so dass der gemessene zeitliche Verlauf der Relaxation eines Ensembles von Teilchen seine Größenverteilung widerspiegelt [10]. Auf diese Weise kann die Magnetrelaxation beispielsweise Veränderungen in der Größenverteilung nach einer In-vivo-Applikation nachweisen.

Mittels mehrkanaliger Magnetrelaxometrie kann man darüber hinaus die räumliche Verteilung des relaxierenden Magnetfelds einer Nanopartikelanreicherung vermessen. Die Rekonstruktion der räumlichen Verteilung der Partikel aus den magnetischen Messdaten stellt ein inverses Problem dar, für das verschiedene Lösungsansätze existieren. In jedem Fall ist es möglich, den Schwerpunkt der Anreicherungen magnetischer Partikel *in vivo* zu lokalisieren und zu quantifizieren [11].

Für medizinische Anwendungen besonders interessant ist die Möglichkeit, die Nanopartikelkonzentration im Gewebe über einen längeren Zeitraum zu beobachten (Bild 3). Hier können sich Kernspintomografie und Magnetrelaxometrie sinnvoll ergänzen. Während mit der mehrkanaligen Magnetrelaxometrie Anreicherungen von magnetischen Nanopartikeln lokalisiert und quantifiziert werden können, ermöglicht die bildgebende Kernspintomografie die ortsaufgelöste Darstellung der Partikelanreicherung.

#### 4 Supraleitungssensorik für die Charakterisierung magnetischer Nanopartikel

SQUIDs (Superconducting QUantum Interference Devices) sind die derzeit empfindlichsten verfügbaren Detektoren für die Messung magnetischer Flussänderungen. Mit ihnen lassen sich hochempfindliche Magnetometer und Magnetometersysteme aufbauen. Für Anwendungen im Bereich der medizinischen Diagnostik, wie der Magnetokardiografie und der Magnetoenzephalografie, werden an der PTB seit den 80er Jahren komplexe Mehrkanalsysteme mit bis zu mehr als 300 SQUID-Magnetometern entwickelt und eingesetzt. Als Sensoren werden dc SQUID-Magnetometer verwendet, die auf der Basis einer Niob-Dünnschichttechnologie im Berliner Institut der PTB in der Arbeitsgruppe Kryosensoren gefertigt werden. Diese SQUID-Magnetometer sind Mehrschleifen-SQUIDs, wie das in Bild 4 dargestellte sog. „Wagenrad-SQUID“, das an der PTB von Dietmar Drung entwickelt wurde [12].

Mehrkanalsysteme mit Wagenrad-SQUIDs wurden erfolgreich für die Magnetrelaxometrie an magnetischen Nanopartikeln und für

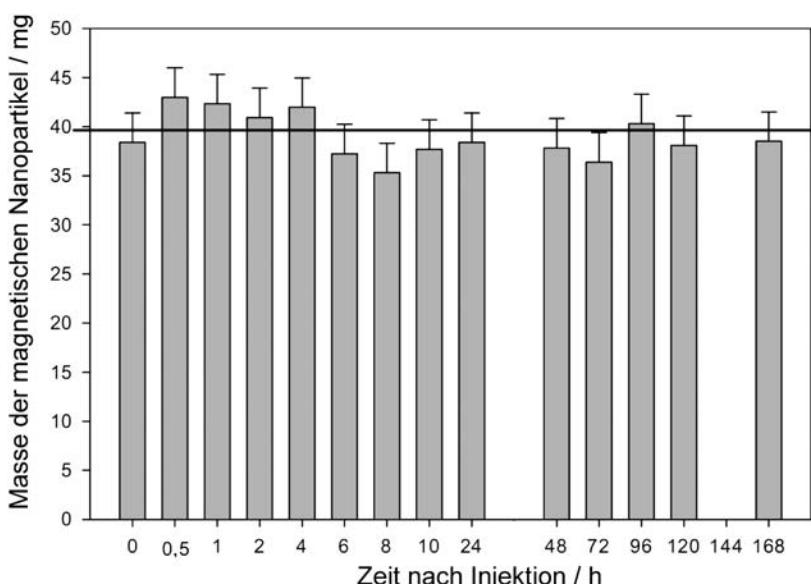


Bild 3:  
Die mittels Magnetrelaxometrie über einen Zeitraum von mehreren Tagen nichtinvasiv bestimmte Menge von magnetischen Nanopartikeln erlaubt Rückschlüsse auf den Abbau der Nanopartikel im Körper (nach <sup>11</sup>).

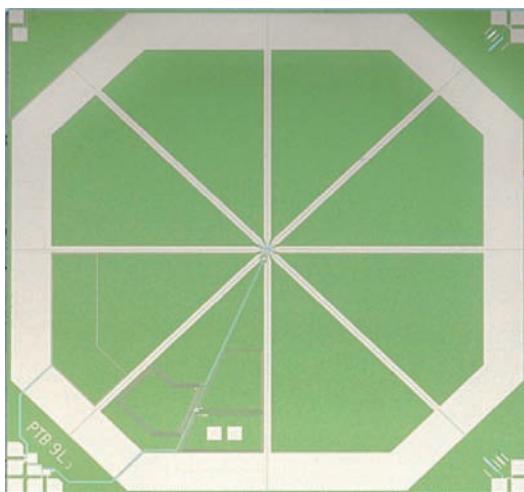


Bild 4:  
SQUID-Mehrschleifenmagnetometer in Nb/AIO<sub>x</sub>/Nb-Dünnenschichttechnologie auf Si-Substrat (7,2 mm x 7,2 mm).

pharmakologische Untersuchungen mit magnetischen Markern (Magnetic Marker Monitoring) eingesetzt. Das Problem bei der Anwendung dieses SQUID-Typs für neue biomedizinische Diagnostikverfahren besteht jedoch darin, dass die Bauelemente dabei relativ hohen magnetischen Feldern ausgesetzt werden, die für die Signalerregung benötigt werden, z. B. dc Felder von bis zu 100 mT für die Polarisierung von magnetischen Momenten, ac Felder von einigen mT für die Anregung. Diese Felder, die an der zu untersuchenden Probe anliegen sollen, können zwar durch geeignete Kompensationsmaßnahmen am Ort des SQUID-Magnetometers reduziert werden, weisen dort aber je nach Messanordnung immer noch eine erhebliche Stärke auf. Das führt zum Eindringen von magnetischem Fluss in die Bauelementestruktur und zu einer

in der Regel reversiblen Degradation der Kennlinie, die eine an die Polarisation anschließende Messung jedoch unmöglich macht.

Für Methoden, wie der in-situ-Magneto-relaxometrie, der Niedrigfeld-NMR (Nuclear Magnetic Resonance) oder der Niedrigfeld-MRI (Magneto Resonance Imaging) werden deshalb andere SQUID-Magnetometer oder SQUID-Gradiometer benötigt, die aus einem sog. SQUID-Stromsensor und einer angekoppelten Feldaufnahmespule aus supraleitendem Draht bestehen. SQUID-Stromsensorschaltungen verfügen über eine supraleitende Eingangsspule, in die der zu messende Strom, z. B. aus der drahtgewickelten Feldaufnahmespule, eingekoppelt wird und die induktiv an ein Einzel-SQUID oder ein SQUID-Array angekoppelt ist. An der PTB werden vielfältige SQUID-Stromsensoren für die verschiedensten Anwendungsbereiche entwickelt und hergestellt, die aufgrund ihres gradiometrischen Aufbaus sehr robust gegen magnetische Störfelder sind [13]. Für den Betrieb der Stromsensoren steht eine über die Fa. Magnicon kommerzialisierte SQUID-Elektronik zur Verfügung [14, 15].

Will man eine kleine Anzahl magnetischer Nanopartikel mit SQUIDs untersuchen, so muss man SQUIDs mit sehr kleinen Abmessungen verwenden. Dafür werden aktuell an der PTB integrierte SQUID-Suszeptometer entworfen und untersucht (siehe Bild 5). Im Rahmen einer Kooperation mit dem NPL wird derzeit daran gearbeitet, die magnetischen Momente einzelner Partikel mit sog. NanoSQUIDs zu vermessen. Dabei stellt sowohl die Herstellung nanostrukturierter SQUID-Magnetometer als auch das Auslesen des Signals eine große technologische und messtechnische Herausforderung dar [16].

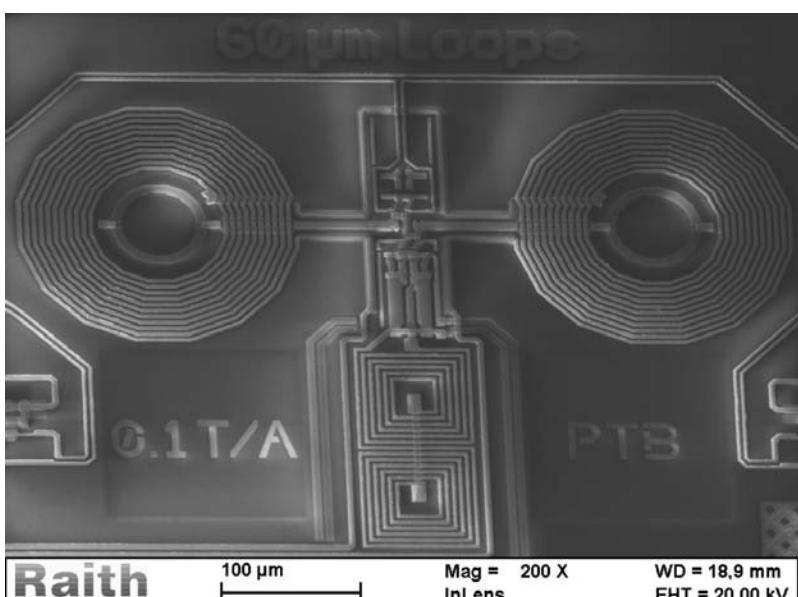


Bild 5:  
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines integrierten SQUID-Mikrosuszeptometers. Die zu untersuchenden Partikel müssen in einer der im oberen Bildbereich erkennbaren Spulen platziert werden.

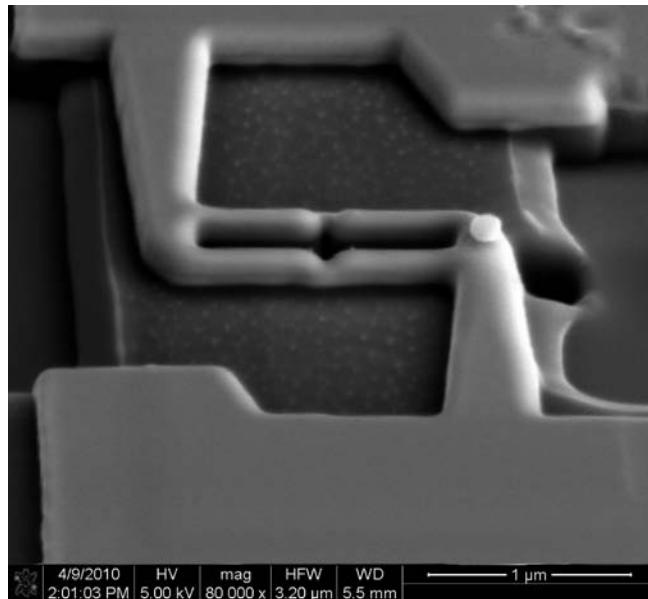


Bild 6:  
NanoSQUID des NPL  
mit einem magnetischen  
Nanopartikel am SQUID-  
Ring.  
Der Betrieb des  
NanoSQUIDs erfolgt mit  
einer Messanordnung  
der PTB, die auch einen  
Verstärker mit SQUID-  
Stromsensor enthält.

## 5 Ausblick

Aufgrund ihrer vielversprechenden Eigenschaften sind magnetische Nanostrukturen für verschiedene Anwendungsfelder von der Informationsverarbeitung über die Sensorik bis hin zur Medizintechnik von großem Interesse. Für ihren zuverlässigen Einsatz in industriellen und insbesondere medizinischen Anwendungen müssen die magnetischen Eigenschaften der Nanostrukturen aber zuverlässig gemessen werden können. Die dafür benötigte Messtechnik wird aktuell an der PTB entwickelt. Sie umfasst die Abbildung magnetischer Strukturen auf der Nanometerskala, die Messung der ultraschnellen dynamischen Eigenschaften von Nanomagneten, die höchstauflösende Detektion des magnetischen Moments kleinster magnetischer Nanopartikel sowie die Charakterisierung magnetischer Nanopartikel im lebenden Gewebe z. B. für tomographische Abbildungen in der Medizintechnik. Zusammen legen diese verschiedenen Messmethoden damit die Grundlage der breitgestreuten zukünftigen Anwendungen nanomagnetischer Strukturen und Systeme.

## Literatur

- [1] gefördert im 7. EU-Rahmenprogramm, ERA-NET Plus, unter der iMERA-Plus Fördernummer 217257
- [2] *S. Dreyer, J. Norpoth, C. Jooss, S. Sievers, U. Siegner, V. Neu and T. H. Johansen: "Quantitative imaging of stray fields and magnetization distributions in hard magnetic element arrays", Journ. Appl. Phys. **101**, 083905 (2007)*
- [3] gefördert vom BMBF unter den Fördernummern 13N9149 und 13N9150
- [4] *S. Schnittger, S. Dreyer, Ch. Jooss, S. Sievers, and U. Siegner: "Magnetostatic interactions in patterned CoPt films embedded in a permalloy matrix", Appl. Phys. Lett. **90**, 042506 (2007)*
- [5] *J. Norpoth, S. Dreyer, Ch. Jooss, and S. Sievers: "Manipulating the dipolar magnetic interactions in FePt square arrays: the role of edge roughness", J. Appl. Phys. **101**, 09F518 (2007)*
- [6] *S. Sievers, M. Albrecht, U. Siegner, S. Dreyer, Ch. Jooss: "Combined optical and force microscopy of patterned magnetic films", Journ. Appl. Phys. **99** (8), 08S504 (2006)*
- [7] *S. Serrano-Guisan, H. C. Wu, C. Boothman, M. Abid, B. S. Chun, I. V. Shvets and H. W. Schumacher: "Thickness dependence of the effective damping in epitaxial  $Fe_3O_4/MgO$  thin films", Journ. Appl. Phys. **109**, 013907, (2011)*
- [8] *S. Serrano-Guisan, W. Skowronski, J. Wrona, N. Liebing, M. Czapkiewicz, T. Stobiecki, G. Reiss and H. W. Schumacher: "Inductive determination of the optimum tunnel barrier thickness in magnetic tunnelling stacks for spin torque memory applications", to be submitted.*
- [9] *S. Serrano-Guisan, K. Rott, G. Reiss, J. Langer, B. Ocker and H. W. Schumacher: "Biased quasi ballistic spin transfer torque magnetization reversal", Phys. Rev. Lett. **101**, 087201 (2008)*
- [10] *D. Eberbeck, F. Wiekhorst, U. Steinhoff and L. Trahms: „Aggregation behaviour of magnetic nanoparticle suspensions investigated by magnetorelaxometry”, J. Phys.: Condens. Matter **18**, 2829 (2006)*

- [11] *M. Kettering, H. Richter, F. Wiekhorst, L. Trahms, W. A. Kaiser, I. Hilger*: "Long term effects of magnetic nanoparticles after magnetic heating *in vivo* in mice carcinoma models", *Biomed. Tech.* 2010; **55** (Suppl. 1), 515 (2010)
- [12] *D. Drung, H. Koch*: "An integrated DC SQUID magnetometer with variable additional positive feedback", *Supercond. Sci. Technol.* **7**, 242–245 (1994)
- [13] *Th. Schurig, L. Trahms*: "SQUID Activities at PTB: Status 2008", *IEEE/CSC & ESAS European Superconductor News Forum* **8** (2009); [ewh.ieee.org/tc/csc/europe/newsforum/pdf/RN9.pdf](http://ewh.ieee.org/tc/csc/europe/newsforum/pdf/RN9.pdf)
- [14] [www.magnicon.com](http://www.magnicon.com)
- [15] *D. Drung, C. Hinnrichs, and H.-J. Barthelmeß*: "Low-noise ultra-highspeed dc SQUID readout electronics", *Supercond. Sci. Technol.* **19**, 235 (2006)
- [16] *L. Hao, J. C. Macfarlane, J. C. Gallop, D. Cox, J. Beyer, D. Drung and T. Schurig*: "Measurement and noise performance of nano-superconducting-quantum-interference devices fabricated by focused ion beam", *Appl. Phys. Lett.* **92**, 192507 (2008)

# Ionisierende Strahlungswechselwirkung mit der DNS: Nanodosimetrie

Marion Bug<sup>1</sup>, Gerhard Hilgers<sup>2</sup>, Heidi Nettelbeck<sup>3</sup>,  
Hans Rabus<sup>4</sup>

## 1 Einleitung

Die Metrologie ionisierender Strahlung beruht konventionell auf Messgrößen, die als Mittelwerte über makroskopische Volumenelemente definiert sind, wie zum Beispiel die Energiedosis als Verhältnis der im Mittel von der Strahlung in einem spezifischen Absorber abgegebenen Energie bezogen auf dessen Masse. Für die biologischen oder medizinischen Auswirkungen von Strahlenexposition spielt jedoch die stochastische Natur der Strahlungswechselwirkung insbesondere mit der DNS als dem Träger der genetischen Information eine entscheidende Rolle. Um dem Rechnung zu tragen, wurde für die Belange der Strahlentherapie und der Risikobewertung im Strahlenschutz ein umfassendes System von Strahlungswichtungsfaktoren und Hilfsgrößen wie Strahlenqualität und relative biologische Wirksamkeit entwickelt.

Ziel des Arbeitsgebiets der Nanodosimetrie ist es nun, für diese zumeist phänomenologisch definierten Konzepte eine metrologische Grundlage zu schaffen, die auf physikalischen Charakteristika der mikroskopischen Struktur von Teilchenspuren ionisierender Strahlung beruht. Der Begriff Teilchenspur bezeichnet dabei die Abfolge der Wechselwirkungsorte eines primären Teilchens und aller seiner Sekundärteilchen unter Einbeziehung der Strahlungswirkung. Das heißt, neben dem Ort werden auch die übertragene Energie bzw. die durch Strahlungswechselwirkung hervorgerufenen Änderungen der atomaren oder molekularen Eigenschaften der Materiebestandteile (Anregung, Ionisation, Dissoziation, Radikalbildung) betrachtet.

Die Berücksichtigung der Teilchenspurstruktur ist insbesondere für Ionenstrahlen wichtig, bei denen aufgrund ihres hohen Ionisierungsvermögens die makroskopische Dosisverteilung im Wesentlichen längs der primären Teilchenbahn konzentriert ist. Metrologische Konzepte auf der Grundlage von Kenngrößen der Teilchenspurstruktur wären aber für alle Arten ionisierender Strahlung anwendbar und könnten beispielsweise die Möglichkeit eröff-

nen, den Begriff der Strahlenqualität auf der Grundlage messbarer Eigenschaften der Teilchenspurstruktur neu zu definieren oder die den Strahlenschutzgrößen zu Grunde liegenden phänomenologischen Strahlungswichtungsfaktoren von diesen herzuleiten.

Zu der Frage, mit welchen physikalischen Parametern eine Teilchenspur sinnvoll zu charakterisieren ist, lieferte in der Vergangenheit die Mikrodosimetrie bereits erste Ansätze. Im Unterschied zur Mikrodosimetrie wird in der Nanodosimetrie jedoch zur Beschreibung von Teilchenspuren in biologischer Materie nicht mehr eine räumliche Auflösung von der Größenordnung des Durchmessers eines Zellkerns (Größenordnung 1  $\mu\text{m}$ ) sondern von der Größenordnung des typischen Abstands zwischen den Orten zweier aufeinander folgender Wechselwirkungen der ionisierenden Strahlung (Größenordnung 1 nm) angestrebt.

## 2 Nanodosimetrische Kenngrößen der Teilchenspurstruktur

In der Nanodosimetrie betrachtet man die so genannte Ionisationskomponente der Teilchen-

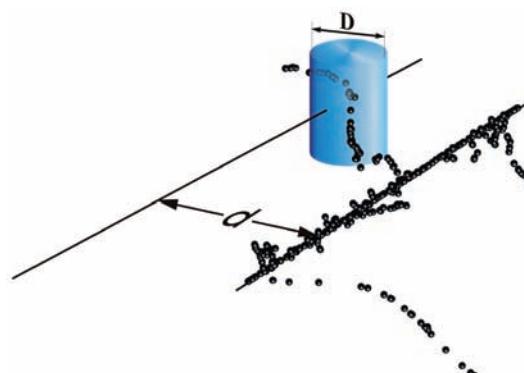


Bild 1:  
Ionisationsclustererzeugung durch ein ionisierendes Teilchen beim Vorbeiflug an einem zylindrischen Zielvolumen mit Durchmesser  $D$  im Abstand  $d$  von der Zylinderachse. Das dargestellte Segment der Teilchenspur repräsentiert die Ionisationskomponente der Spurstruktur.

<sup>1</sup> Marion Bug,  
PTB-Arbeitsgruppe  
„Biologische Wirk-  
samkeit ionisierender  
Strahlung“  
marion.bug@ptb.de

<sup>2</sup> Gerhard Hilgers,  
Leiter der  
PTB-Arbeitsgruppe  
„Nanodosimetrie“  
gerhard.hilgers@  
ptb.de

<sup>3</sup> Heidi Nettelbeck,  
Leiterin der PTB-  
Arbeitsgruppe  
„Biologische Wirk-  
samkeit ionisierender  
Strahlung“  
heidi.nettelbeck@  
ptb.de

<sup>4</sup> Dr. Hans Rabus,  
Leiter des PTB-Fach-  
bereichs „Grundlagen  
der Dosimetrie“  
hans.rabus@ptb.de

spurstruktur, die durch die relative Häufigkeitsverteilung der Ionisationsclustergröße charakterisiert ist. Als Ionisationsclustergröße bezeichnet man dabei die Anzahl  $v$  von Ionisationen, die in einem definierten Zielvolumen durch ein Primärteilchen und dessen Sekundärelektronen hervorgerufen werden. Wie in Bild 1 gezeigt betrachtet man oft vereinfacht ein zylindrisches Zielvolumen.

Ein Primärteilchen der Strahlenqualität  $Q$  kann das Zielvolumen entweder durchqueren oder in einem Abstand  $d$  bezogen auf die Längsachse des Zylinders passieren. Die entstehende Ionisationsclustergröße kann als Überlagerung der Ionisationskomponente der Teilchenspurstruktur und der geometrischen Charakteristika des Zielvolumens interpretiert werden. Die Ionisationsclustergrößenverteilung ist charakterisiert durch die statistische Verteilung der Wahrscheinlichkeiten  $P_v(Q, d)$ , dass exakt  $v$  Ionen im Zielvolumen entstehen, die gemäß Gleichung (1) normiert ist.

$$\sum_{v=0}^{\infty} P_v(Q, d) = 1 \quad (1)$$

Zur Charakterisierung der Teilchenspur eignen sich aber auch die statistischen Momente der Wahrscheinlichkeitsverteilung, die sich gemäß Gleichung (2) errechnen.

$$M_{\xi}(Q, d) = \sum_{v=0}^{\infty} v^{\xi} P_v(Q, d) \quad (2)$$

Von besonderem Interesse ist oft das erste Moment der Verteilung, die mittlere Ionisationsclustergröße  $M_1(Q, d)$ , die sich nach Gleichung (3) ergibt.

$$M_1(Q, d) = \sum_{v=0}^{\infty} v \cdot P_v(Q, d) \quad (3)$$

Die Ionisationsclustergrößenverteilung  $P_v(Q, d)$  hängt einerseits von der Strahlenqualität  $Q$ , d. h. der Art des Primärteilchens und dessen Energie ab (Bild 2), und andererseits von der Geometrie des Zielvolumens und dessen Materialzusammensetzung und Dichte. Das Prinzip der Dichteskaliierung (siehe Abschnitt 4) erlaubt es nun, für verschiedene Materialien Kombinationen von Dichte und Abmessungen des Zielvolumens anzugeben, für die man annähernd dieselben Ionisationsclustergrößenverteilungen erhält. Dies ermöglicht deren direkte experimentelle Bestimmung, indem man sich (wie in der Mikrodosimetrie) mit Messungen in makroskopischen Volumina verdünnter Gase behilft. Dabei wird die aus der theoretischen Skalierungsrelation hergeleitete Teilchendichte über den Gasdruck eingestellt. Dieser wird meist so gewählt, dass die gemessene Ionisationsclustergrößenverteilung der entspricht, die man in einem kurzen Segment von zwei Windungen

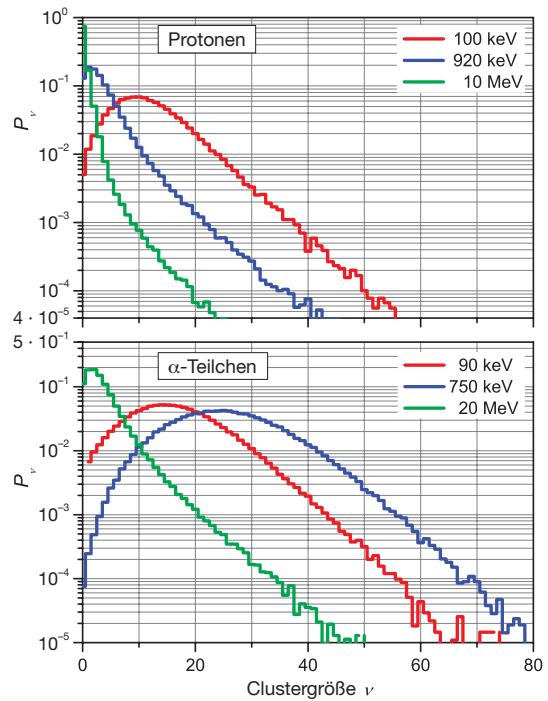


Bild 2:  
Mit dem PTB Nanodosimeter gemessene Ionisationsclustergrößenverteilungen für Protonen und Alpha-Teilchen verschiedener Energien in Propan ( $C_3H_8$ ) bei einem Gasdruck von  $(120,0 \pm 1,2)$  Pa.

der DNS-Doppelhelix bzw. zehn Nukleinbasenpaaren erwartet.

Nach Erkenntnissen aus der Strahlenbiologie führt eine Häufung von (z. B. durch Ionisation hervorgerufenen) Schäden in einem solchen kurzen DNS-Segment zu einem so genannten komplexen Doppelstrangbruch (DSB). Mit steigender Anzahl an zusätzlichen Strangbrüchen innerhalb des DNS-Segments ist dieser schwieriger und oft auch nur fehlerhaft zu reparieren. Bei einer nicht reparierbaren DNS-Schädigung kommt es zum so genannten programmierten Zelltod; bei Reparaturfehlern kommt es zu einer Mutation des Erbguts, die zur Entstehung von strahleninduziertem Krebs führen kann.

Für die Ermittlung der Ionisationsclustergrößenverteilung in einem DNS-Segment ist man auf Simulationen der Teilchenspurstruktur in kondensierter Materie angewiesen. Dazu benutzt man spezielle Rechenprogramme, die auf Monte-Carlo-Verfahren beruhen und anders als konventionelle Strahlungstransportprogramme jede einzelne Wechselwirkung simulieren, insbesondere auch für die entstehenden Sekundärelektronen. In diesen Modellrechnungen nimmt man das zylindrische Zielvolumen als mit Wasser gefüllt an und wählt Abmessungen, die denen des genannten DNS-Segments entsprechen (Durchmesser etwa 2,3 nm, Höhe etwa 3,4 nm).

Das Arbeitsgebiet der Nanodosimetrie beruht deshalb auf zwei Säulen: Einerseits auf Messverfahren zum Nachweis von Ionisations-

clustern in verdünnten Gasen in Koinzidenz mit dem ursächlichen Primärteilchen [1, 2], andererseits auf der Entwicklung spezieller Monte-Carlo-Programme, die eine vollständige Simulation der Teilchensparentstehung erlauben [3]. Die PTB war an der Entwicklung der Nanodosimetrie maßgeblich beteiligt. Mit den Experimenten zur Bestimmung der Wechselwirkungsquerschnitte von DNS-Bausteinen für niederenergetische Elektronen und Ionen werden darüber hinaus die Grundlagen für die realistischere Simulation der Strahlungswechselwirkung mit der DNS geschaffen.

### 3 Experimentelle Nanodosimetrie

Das in der PTB betriebene Nanodosimeter wurde in Kollaboration mit dem Weizmann Institute of Science in Rehovot (Israel) entwickelt [2, 4]. Ein vom Prinzip her baugleiches Experiment befindet sich am University Medical Center in Loma Linda (USA). Beide Apparaturen messen die Ionisation durch den Nachweis der erzeugten Kationen. Ebenfalls auf dem Nachweis der erzeugten Kationen beruht der so genannte Jet-Counter [1] am Soltan Institute for Nuclear Studies in Otwok/Swierk (Polen). Im Unterschied zu den beiden vorher genannten Apparaturen ist das Target jedoch kein „ruhendes“ Gas, sondern besteht aus einem gepulsten Gasstrahl. Das STARTRACK-Experiment an den Laboratori Nazionali di Legnaro (LNL) in Legnaro (Italien) weist im Gegensatz zu den vorgenannten Experimenten die bei der Ionisation entstehenden Elektronen nach [5].

Das Prinzip der Messung mit dem PTB-Nanodosimeter an einem Ionenbeschleuniger

ist in Bild 3 illustriert. Zur Verringerung der Primärteilchenrate trifft der Ionenstrahl in einer vor dem Nanodosimeter angebauten Streukammer auf eine auswechselbare dünne Goldfolie. Die Dicke der für Teilchenenergien unterhalb von 3 MeV eingesetzten Folie beträgt ca. 100 nm; für Teilchenenergien darüber wird eine Goldfolie von etwa 500 nm Dicke verwendet. Durch Rutherfordstreuung wird eine kleine Anzahl von Ionen horizontal unter einem Winkel von 45° in Richtung auf die Eintrittsblende des Nanodosimeters bzw. unter einem Winkel von – 45° auf einen Halbleiterdetektor gestreut, der als Monitor zur Spektrometrie der gestreuten Teilchen dient. Der nicht gestreute Strahl wird in einem Absorber und die unter anderen Winkeln gestreuten Primärteilchen an den Wänden der Streukammer absorbiert.

Ein Fenster aus einer 1,2 µm dicken Mylarfolie trennt das Hochvakuum der Streukammer vom Nanodosimeter. Im Ionisationsraum des Nanodosimeters, der sich zwischen den Elektroden eines Plattenkondensators befindet, herrscht ein Gasdruck in der Größenordnung von etwa 100 Pa. Ein Ion, das durch die Eintrittsblende in den Ionisationsraum eintritt und diesen parallel zu den beiden Elektroden durchquert, wird hinter der Austrittsblende in einem Halbleiterdetektor registriert. Die von diesem Primärteilchen entlang seiner Spur erzeugten ionisierten Gasmoleküle driften durch das anliegende elektrische Feld zu der unteren Elektrode. Die elektrische Feldstärke zwischen den Elektroden ist dabei so gewählt, dass die bereits ionisierten Gasmoleküle keine zusätzlichen Ionen erzeugen.

Ionen, die im sensitiven Volumen oberhalb einer kleinen Öffnung in der unteren Elektrode entstehen, werden durch diese aus dem Ionisati-

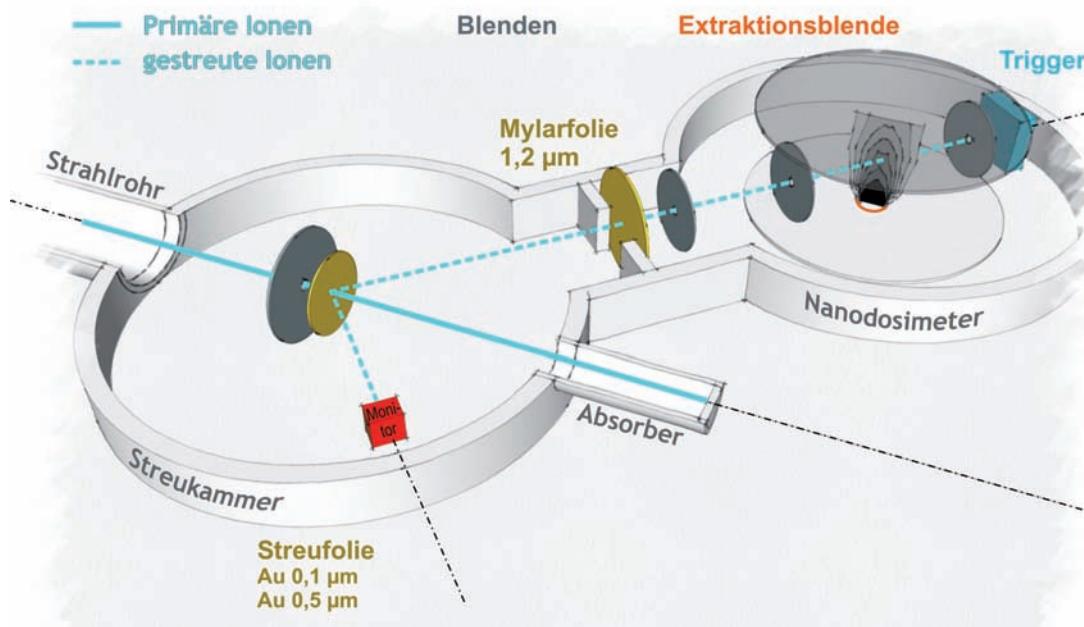


Bild 3:  
Schematischer Aufbau eines Experiments mit dem PTB Nanodosimeter.

onsraum extrahiert und dann durch eine Ionenoptik zu einem Sekundärelektronenvervielfacher transportiert und nachgewiesen. Die Ionen werden dabei auf eine kinetische Energie von 8 keV beschleunigt, da für Ionen dieser Energie die Nachweiswahrscheinlichkeit des Sekundärelektronenvervielfachers nahezu 100% beträgt [6]. Typische von einem einzelnen Primärteilchen erzeugte Signalverläufe sind in Bild 4 zu sehen. Die obere Kurve zeigt das Ausgangssignal des ladungsempfindlichen Vorverstärkers, der das Signal aus dem Primärteilchendetektor verstärkt. Die untere Kurve zeigt eine Folge von kurzen Pulsen, von denen jeder einem nachgewiesenen einzelnen Ion entspricht.

Zu jedem Primärteilchen werden die Anzahl der erzeugten Ionen und deren Ankunftszeiten relativ zum Nachweiszeitpunkt des Primärteilchens aufgezeichnet. Dabei ist es wichtig, dass die von einem Primärteilchen erzeugten Ionen vollständig registriert sind, bevor das nächste Primärteilchen den Ionisationsraum durchquert. Wird ein Primärteilchen nachgewiesen, bevor die Zählung der Ionen des vorhergehenden Primärteilchens abgeschlossen ist, werden beide Ereignisse nicht in der Auswertung berücksichtigt. Die Erzeugung von Ionisationsclustern wird für eine große Anzahl ( $10^6$ ) von Primärteilchen des gleichen Typs und mit gleicher Energie gemessen, um die statistische Häufigkeitsverteilung für die Clustergröße (Bild 2) und die Driftzeit (Bild 5) zu erhalten. Da die Driftzeitverteilungen scharf begrenzte Maxima zeigen, deren Lage von Art und Energie der Primärteilchen

unabhängig ist, werden zur Verringerung des Untergrundes nur diejenigen Ionen in der Auswertung berücksichtigt, deren Driftzeit in einem definierten Zeitfenster um deren Maximum liegt.

Neben der Nachweiswahrscheinlichkeit für die Ionen im Sekundärelektronenvervielfacher beeinflusst die vom Entstehungsort abhängende Wahrscheinlichkeit, mit der die erzeugten Ionen aus dem Ionisationsraum extrahiert werden, die gemessene Häufigkeitsverteilung der Ionisationsclustergröße. Die räumliche Verteilung dieser Extraktionswahrscheinlichkeit definiert das sensitive Volumen und ergibt sich aus einem komplexen Zusammenspiel mehrerer Faktoren, nämlich dem Verlauf der elektrischen Feldlinien in der Nähe der Extraktionsblende, den Transporteigenschaften der vom elektrischen Feld geführten ionisierten Gasmoleküle im (überwiegend) neutralen Gas im Ionisationsraum und den Druck- und Strömungsverhältnissen in der Umgebung der Extraktionsblende. Die Ermittlung der räumlichen Verteilung der Extraktionswahrscheinlichkeit erfolgt mit dem für die Simulation des Transportes von elektrisch geladenen Teilchen in elektrischen Feldern entwickelten kommerziellen Programm Paket SIMION 8.0 [7]. Dieses erlaubt die Erweiterung mit eigenen User-Codes, durch welche nicht implementierte Transportphänomene integriert werden können. Für das Nanodosimeter konnte so auf der Basis der Monte-Carlo-Methode die Drift der ionisierten Gasmoleküle im neutralen Gas bei konstantem Druck im Ionisationsraum sowie bei den Druck- und Strömungsverhältnissen in der Umgebung der Extraktionsblende berücksichtigt werden.

Die berechneten Extraktionswahrscheinlichkeiten zeigen eine signifikante Abhängigkeit von dem angelegten elektrischen Feld, der Gasart und dem Gasdruck (siehe Bild 6). Zur experimentellen Verifizierung der räumlichen Verteilung der Extraktionswahrscheinlichkeit soll künftig ein ortsauf lösender Detektor zum Nachweis der Primärteilchen eingesetzt werden, der es ermöglicht, die Ionisationsclustergrößenverteilungen in Abhängigkeit vom Auftreffort des Primärteilchens zu bestimmen.

Für die Untersuchung der Abhängigkeit der Ionisationsclustergrößenverteilung von der Strahlenqualität muss die Energie der Primärteilchen beim Durchgang durch das sensitive Volumen bekannt sein. Bei Energien unterhalb von 0,5 MeV für Protonen bzw. 2 MeV für Alphateilchen sind die Energieverluste nicht mehr vernachlässigbar, die das Primärteilchen in der Mylarfolie bzw. auf dem Weg vom Vakuumfenster bis zum sensitiven Volumen im Messgas erfährt. Indem der Halbleiterdetektor zum Nachweis der Primärteilchen als Spektrometer

Bild 4:  
Messsignal eines Ionisationsclusters der Größe  $v = 20$ , der von einem  $^{241}\text{Am}$  Alphateilchen (Energie:  $4,0 \text{ MeV} \pm 0,3 \text{ MeV}$ ) in Propan (Gasdruck  $120,0 \text{ Pa} \pm 1,2 \text{ Pa}$ ) erzeugt wurde.

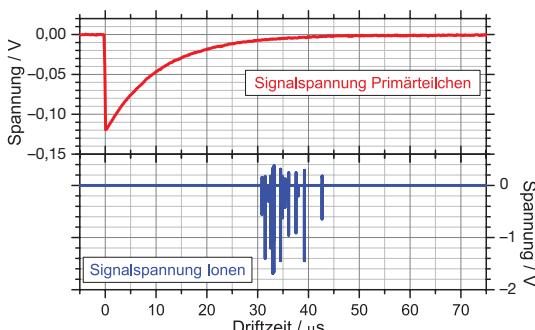
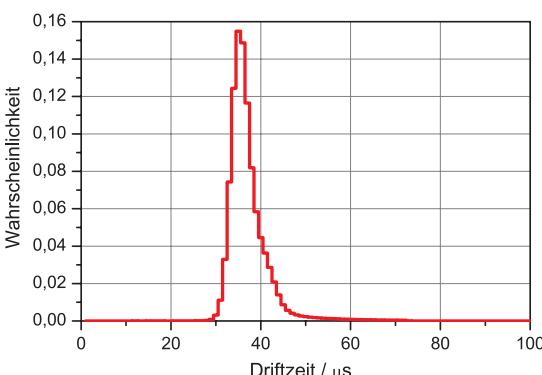


Bild 5:  
Gemessene Driftzeitverteilung der Ionisationscluster, die im Nanodosimeter in Propan ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) bei einem Betriebsdruck von  $(120,0 \pm 1,2) \text{ Pa}$  erzeugt werden.



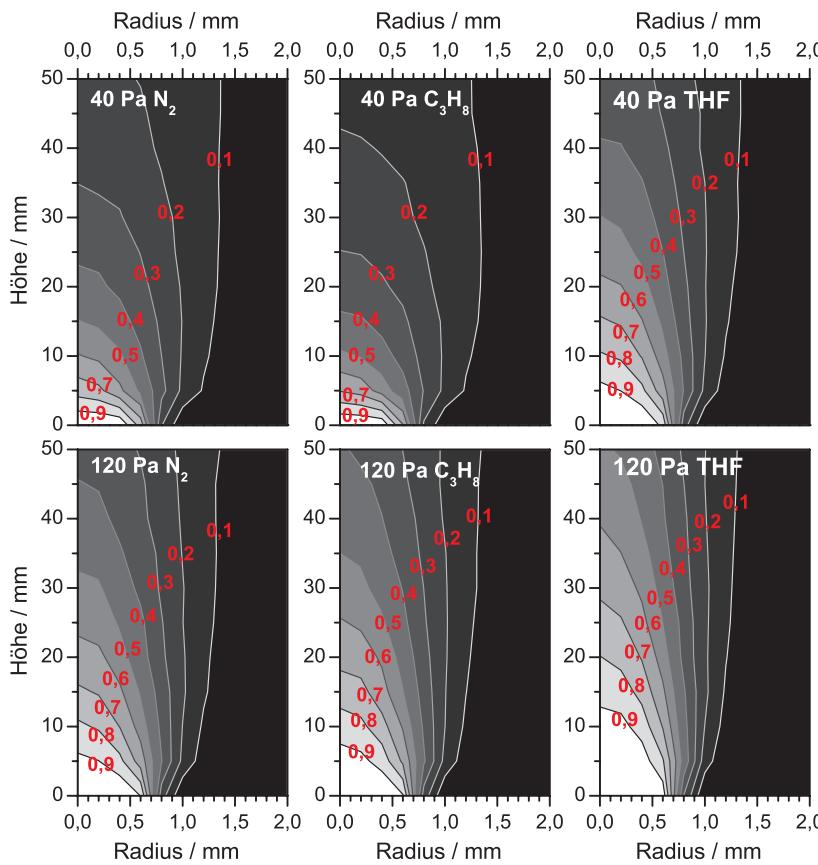


Bild 6:  
Berechnete Extraktionswahrscheinlichkeit für verschiedene Gase und Gasdrücke in Abhängigkeit vom radialen und vertikalen Abstand vom Mittelpunkt der Extraktionsblende.

betrieben wird, lässt sich der Energieverlust beim Durchlaufen der Gasstrecke zwischen Vakuumfenster und Detektor experimentell bestimmen. Die Energiekalibrierung des Spektrometers erfolgt mit den Spektren der Primärteilchen bei evakuiertem Ionisationsraum, wobei der Energieverlust in der Mylarfolie mit dem Programm SRIM [8] berechnet wird.

#### 4 Das Skalierungsverfahren der Nanodosimetrie

Mit dem Nanodosimeter misst man Ionisationsclustergrößenverteilungen in einem makroskopischen sensitiven Volumen eines verdünnten Gases mit Abmessungen in der Größenordnung von 1 mm (Bild 6). In diesem befindet sich etwa die gleiche Anzahl von Gasteilchen wie in einem Volumen mit Abmessungen von 1 nm bei einer Dichte in Größenordnung derer von flüssigem Wasser (etwa 1 g/cm<sup>3</sup>). Das bereits erwähnte Prinzip der Dichteskalierung in der Nanodosimetrie berücksichtigt darüber hinaus auch das Verhältnis der mittleren freien Weglängen der ionisierenden Teilchen in dem jeweiligen Medium [9], die umgekehrt proportional zum Wirkungsquerschnitt für Ionisation sind. Demnach sollten sich äquivalente Ionisationsclustergrößenverteilungen ergeben, wenn folgende Beziehung gilt:

$$(D\rho)^{(Gas)} = (D\rho)^{(Wasser)} \frac{(\lambda\rho)^{(Gas)}(Q)}{(\lambda\rho)^{(Wasser)}(Q)} \quad (4)$$

Hier bezeichnet  $D$  den Durchmesser des betrachteten Zielvolumens,  $\rho$  die Massendichte und  $\lambda_{ion}$  die mittlere freie Weglänge für Ionisationsstöße durch ein Teilchen der Strahlenqualität  $Q$ .

Um die Gültigkeit von Gleichung (4) unabhängig von der Strahlenqualität und den verwendeten Materialien zu überprüfen, wurden Ionisationsclustergrößenverteilungen für unterschiedliche Füllgase des Nanodosimeters mit monoenergetischen Protonen- und Alphateilchenstrahlen im Energiebereich von 0,1 MeV bis 20 MeV gemessen. Als Messgase dienten Propan ( $C_3H_8$ ) und Stickstoff ( $N_2$ ). Bild 7 zeigt die aus den gemessenen Verteilungen errechneten mittleren Ionisationsclustergrößen in Abhängigkeit von der Primärteilchenenergie im sensitiven Volumen.

Schätzt man die in Gleichung (4) benötigten mittleren freien Weglängen aus den mittleren Ionisierungsenergien und dem Bremsvermögen [10] ab, dann sollte man für 25 Pa  $C_3H_8$  äquivalente Ionisationsclustergrößenverteilungen erhalten wie für 120 Pa  $N_2$ . Im Experiment ergab sich die beste Übereinstimmung mit der in 120 Pa  $N_2$  erhaltenen mittleren Clustergröße bei einem  $C_3H_8$ -Druck von 46 Pa für Alphateilchen bzw. 42,5 Pa für Protonen (Bild 7).

Bild 7:  
Mittlere Ionisationsclustergrößen  $M_1(T)$  für Alphateilchen und Protonen verschiedener Energien für  $(120,0 \pm 1,2)$  Pa  $N_2$  und  $(42,5 \pm 0,4)$  mbar  $C_3H_8$  (Protonen) bzw.  $(46,0 \pm 0,5)$  mbar  $C_3H_8$  (Alphateilchen).

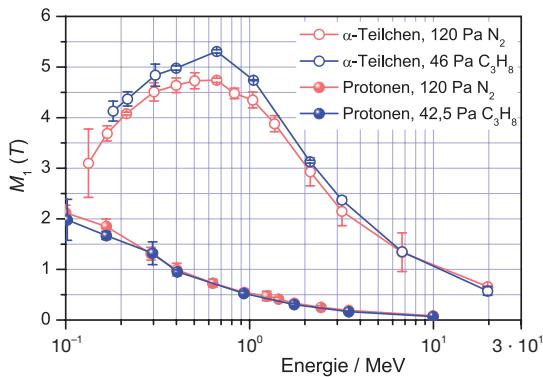
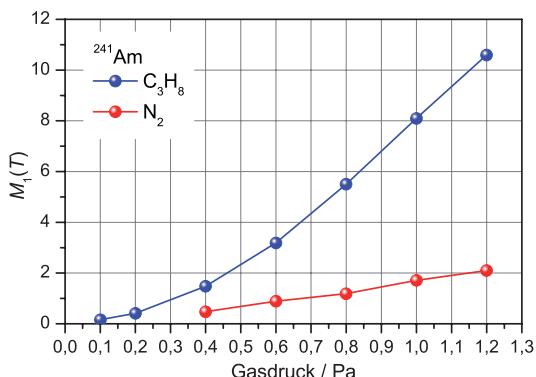


Bild 8:  
Mittlere Ionisationsclustergrößen  $M_1(T)$  für  $^{241}Am$  Alphateilchen (Energie  $4,0$  MeV  $\pm 0,3$  MeV) für verschiedene Gasdrücke von  $N_2$  und  $C_3H_8$ .



Der Grund hierfür liegt in der Abhängigkeit der Extraktionswahrscheinlichkeit von Gasart und -druck. Bei den Messungen verlief die Trajektorie des Primärstrahls 15 mm oberhalb der unteren Elektrode. In dieser Höhe über der Mitte der Extraktionsöffnung beträgt die Extraktionswahrscheinlichkeit für 40 Pa  $C_3H_8$  nur etwa die Hälfte des Wertes von 120 Pa  $N_2$  (Bild 6). Der Effekt der variierenden Extraktionswahrscheinlichkeit zeigt sich in der Druckabhängigkeit der mittleren Ionisationsclustergröße  $M_1$ . Diese sollte bei konstanter Extraktionswahrscheinlichkeit linear und ohne Offset vom Gasdruck abhängen. Den experimentell gemessenen Verlauf der Druckabhängigkeit von  $M_1$  für  $C_3H_8$  und  $N_2$  mit Alphateilchen aus einer  $^{241}Am$ -Quelle zeigt Bild 8. Hieraus würde man in Übereinstimmung mit den in Bild 7 gezeigten Ergebnissen für einen Gasdruck von 45 Pa  $C_3H_8$  die gleiche mittlere Ionisationsclustergröße erwarten wie für 120 Pa  $N_2$ .

## 5 Monte-Carlo-Simulation der Spurstruktur

Der Strahlungstransport in Materie wird durch die Wechselwirkungen (z. B. Streuung und Absorption) der ionisierenden Teilchen mit den Molekülen des Mediums bestimmt, die von der Art und Energie der Teilchen sowie von der chemischen Zusammensetzung und Dichte des Mediums abhängen. Zur Modellierung

dieses komplexen Prozesses eignen sich Monte-Carlo-Verfahren, da diese per se die inhärente stochastische Natur der Wechselwirkungen nachbilden und ein komfortables Hilfsmittel zur numerischen Lösung der analytisch oft zu aufwändigen Transportprobleme bieten. In der Dosimetrie finden dabei die so genannten „condensed-history“ Monte-Carlo-Simulationen Verwendung, bei denen das Stoßbremsvermögen zur Berechnung des Energieverlustes eines einfallenden Teilchens nach der Wechselwirkung sowie Mehrfachstreuungstheorien zur Bestimmung der Ausbreitungsrichtung eingesetzt werden. Hierbei werden im Grunde viele einzelne Wechselwirkungen in einem Schritt zusammengefasst, was eine schnelle Berechnung z. B. der Dosis in dem makroskopischen Volumens eines Dosimeters mit ausreichender Genauigkeit erlaubt.

Werden jedoch mikroskopische Zielvolumina betrachtet, z. B. ein Abschnitt der DNS im Zellkern mit einer Größe von wenigen Nanometern, dann ist die Berücksichtigung jeder einzelnen Wechselwirkung erforderlich. Monte-Carlo-Simulationen der Spurstruktur verfolgen deshalb die Wechselwirkungshistorie der ionisierenden Teilchen Schritt-für-Schritt bis deren Energie unter eine bestimmte Schwellenenergie fällt (z. B. die Bindungsenergie eines Elektrons in der äußersten Valenzschale der Moleküle im Medium). In jedem Schritt wird das verfolgte Teilchen zunächst an die neue Position transportiert, wobei die Weglänge aus der durch den totalen Streuquerschnitt definierten Wahrscheinlichkeitsverteilung mittels einer Zufallszahl „gewürfelt“ wird. Am Ende der Transportstrecke findet eine Wechselwirkung mit einem Molekül des Mediums statt, wobei wieder mit Hilfe einer Zufallszahl entschieden wird, welche Art von Wechselwirkung auftritt. Handelt es sich bei dem Teilchen um ein Elektron, so wird dieses entweder elastisch oder unelastisch gestreut. Bei einer elastischen Streuung ändert es nur seine Richtung, während es im Fall einer unelastischen Streuung zusätzlich Energie verliert und das Molekül anregt oder ionisiert. In letzterem Fall entsteht ein Sekundärelektron, welches dann ebenfalls in der Monte-Carlo-Simulation weiterverfolgt wird.

Die Grundlage dieser Spurstrukturrechnungen bilden Modellvorstellungen, z. B. für den Transport von Elektronen und Ionen, sowie Stoffdaten, wie die Wirkungsquerschnitte der Moleküle des Mediums, welche deren Wechselwirkung mit einem ionisierenden Teilchen bestimmter Art und Energie beschreiben. Die totalen Wirkungsquerschnitte sind ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass das Teilchen mit einem Molekül des Mediums wechselwirkt. Die partikulären und differentiellen Wirkungsquerschnitte

sind ein Maß für die bedingten Wahrscheinlichkeiten, dass eine bestimmte Art der Wechselwirkung erfolgt, ein bestimmter Energieverlust und Streuwinkel des Primärteilchens auftritt und ggf. ein in der Wechselwirkung erzeugtes Sekundärteilchen eine bestimmte Energie und Impuls übertragen bekommt. Indem man die Wirkungsquerschnitte in relative Wahrscheinlichkeitsdichten umwandelt, können alle der genannten Parameter mit Hilfe von Stichproben, erzeugt aus einem geeigneten Zufallszahlengenerator, „gewürfelt“ werden.

Für viele dosimetrisch relevante Materialien, wie z. B. die Bestandteile der DNS, sind die für die Spurstruktursimulationen erforderlichen Wirkungsquerschnittsdaten bisher nur unzureichend bekannt. In vielen Fällen behilft man sich deshalb damit, unbekannte Wirkungsquerschnitte einer Molekülsorte durch (für hohe Teilchenenergien) theoretisch begründete Regeln aus den bekannten Wirkungsquerschnitten einer anderen Substanz zu „skalieren“. Die Möglichkeit, mit dem Nanodosimeter Ionisationsclustergrößenverteilungen zu messen und diese mit den Ergebnissen von Simulationsrechnungen zu vergleichen, erlaubt nun unter anderem die empirische Überprüfung der Gültigkeit dieser Skalierung von Wirkungsquerschnitten.

Bild 9 zeigt einen solchen Vergleich von gemessenen und mit Monte-Carlo-Simulationen berechneten mittleren Ionisationsclustergrößen  $M_1(T)$  für Alphateilchen verschiedener Energie  $T$  für zwei verschiedene Gase. Dabei wurden die Geometrie des Nanodosimeters und die räumliche Verteilung der Extraktionswahrscheinlichkeit in der Simulation berücksichtigt. Für  $N_2$  stimmen Messung und Simulation im Rahmen der Messunsicherheiten gut überein, während dies für  $C_3H_8$  nur bei hohen Primärteilchenenergien der Fall ist, wohingegen bei Energien unterhalb des Bragg-Peaks Abweichungen bis zu einem Faktor 2 auftreten. Der Grund hierfür ist, dass die in der Simulation benutzten Wirkungsquerschnitte für die Ionisation von  $N_2$ -Molekülen durch Ionen auf an Stickstoff gemessenen Daten beruhen. Die Wirkungsquerschnitte für die Ionisation von Propan ( $C_3H_8$ ) wurden hingegen durch Skalierung aus Messdaten für Methan ( $CH_4$ ) gewonnen. Da bei niedrigen Teilchenenergien die Wirkungsquerschnitte für Umladung der Primärteilchen immer wichtiger werden, lässt sich schließen, dass für diese die Skalierung nicht zulässig ist. Im Hinblick auf die weitere Entwicklung der Nanodosimetrie wurde deshalb mit dem Aufbau eines Experiments begonnen, mit dem für die molekularen Bausteine der DNS insbesondere die Umladungsquerschnitte der (für die Ionenstrahlentherapie wichtigen) leichten Ionen bis zum Kohlenstoff gemessen werden sollen.

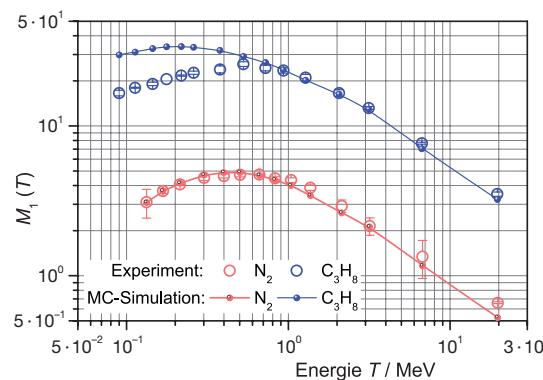


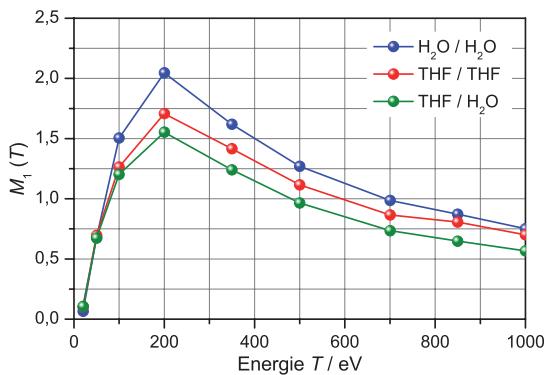
Bild 9:  
Mit dem Nanodosimeter gemessene mittlere Ionisationsclustergrößen  $M_1(T)$  für Alphateilchen verschiedener Energien für  $(120,0 \pm 1,2)$  Pa  $N_2$  und  $(120,0 \pm 1,2)$  Pa  $C_3H_8$ . Die mit Monte-Carlo-Simulationen berechneten Ergebnisse weichen im Fall von  $C_3H_8$  bei niedrigen Energien ab, weil skalierte Wirkungsquerschnitte von Methan verwendet wurden.

Ein entsprechendes Experiment zur Messung der Stoßquerschnitte von Elektronen mit kinetischer Energie bis 1 keV befindet sich bereits in der Durchführung. Bestimmt werden dabei sowohl die totalen als auch die differenziellen elastischen und die doppelt differenziellen unelastischen Streuquerschnitte. Die experimentelle Bestimmung der Wirkungsquerschnitte ionisierender Teilchen mit den molekularen Bausteinen der DNS ist dabei nicht nur durch die in Bild 9 zu sehenden Diskrepanzen motiviert. Vielmehr werden es diese Daten ermöglichen, die Strahlungswirkung in nanometrischen Zielvolumina zu modellieren, die nicht nur die Abmessungen eines DNS-Segments, sondern auch eine ähnliche chemische Zusammensetzung haben.

Erste Ergebnisse in dieser Richtung wurden vor kurzem mit Simulationsrechnungen erzielt, in welchen die bereits vollständig gemessenen Elektronenstoßquerschnitte von Tetrahydrofuran (THF) verwendet wurden. Dieses Molekül entspricht der Desoxyribose, aus der alternierend mit einer Phosphatgruppe das „Rückgrat“ der DNS-Doppelhelix aufgebaut ist. Mit den Monte-Carlo-Simulationen wurden die Ionisationsclustergrößenverteilungen für ein Zielvolumen von den Abmessungen eines DNS-Segments von zehn Basenpaaren ermittelt. Das Zielvolumen wurde dabei als mit Tetrahydrofuran bei einer Dichte von  $0,85 \text{ g/cm}^3$  gefüllt angenommen, wie sie sich unter der Annahme ergibt, dass alle vier Arten von Nukleinbasen gleich häufig in dem DNS-Segment auftreten. Die Umgebung des Zielvolumens wurde als mit Wasser bei der Dichte von  $1,00 \text{ g/cm}^3$  gefüllt angenommen. Zum Vergleich wurden Simulationen für die Fälle durchgeführt, dass sich auch im Zielvolumen Wasser befindet bzw. Zielvolumen und Umgebung mit THF bei einer Dichte von  $1,00 \text{ g/cm}^3$  gefüllt sind.

Aus den Simulationsergebnissen zeigte sich, dass in Wasser mit höherer Wahrscheinlichkeit große Cluster entstehen als in Tetrahydrofuran. Dies wirkt sich auf die nanodosimetrischen Kenngrößen der Spurstruktur aus, wie in Bild 10 beispielhaft für die mittlere Clustergröße in

Bild 10:  
Durch niedrigerenergetische Elektronen erzeugte mittlere Ionisationsclustergröße im Volumen eines DNS-Segments (Länge 3,4 nm, Durchmesser 2,3 nm) für verschiedene Materialzusammensetzungen: Zylinder mit einer Dichte von 1 g/cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O in H<sub>2</sub>O, von 1 g/cm<sup>3</sup> THF in THF und von 0,85 g/cm<sup>3</sup> THF in 1 g/cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O.



Abhängigkeit von der anfänglichen kinetischen Energie der Elektronen gezeigt. Die daraus abzuleitende Beobachtung, dass man zwar in allen drei Fällen eine ähnliche relative Energieabhängigkeit erhält, sich aber die absoluten Werte signifikant unterscheiden, ergab sich auch für die anderen ermittelten nanodosimetrischen Parameter. Dies deutet darauf hin, dass die in allen Spurstruktur-Simulationsprogrammen benutzte Approximation biologischer Materie durch Wasser möglicherweise zu einer systematischen Überschätzung der biologischen Strahlungswirkung führt.

## 6 Ausblick: Nanodosimetrie und biologische Wirksamkeit

Die metrologischen Herausforderungen der Nanodosimetrie liegen in der Weiterentwicklung der experimentellen Methoden und der Monte-Carlo-Verfahren zur Bestimmung von Ionisationsclustergrößenverteilungen, aus denen sich Parameter bestimmen lassen, welche die Teilchenspurstruktur charakterisieren. Der Zusammenhang zwischen diesen Parametern und der biologischen Wirksamkeit ionisierender Strahlung ist ein weiterer Forschungsgegenstand der Nanodosimetrie. Die Frage, ob sich bereits die Charakteristika der Spurstruktur als nanodosimetrische „Messgrößen“ verwenden lassen, welche die Einführung einer auf messbaren physikalischen Eigenschaften beruhende biologische Wichtung verschiedener Strahlarten erlauben [9], kann noch nicht beantwortet werden. Mit darüber hinausgehenden heuristischen Modellen für das Auftreten biologischer Effekte konnten bereits neue Hilfsgrößen für die Risikobewertung oder die Therapieplanung mit Hadronenstrahlen gewonnen werden [11, 12]. Der Nachteil dieser weitergehenden Modelle ist aber, dass sie freie Parameter enthalten, die zwar durch Datenanpassung aus biologischen Experimenten empirisch bestimmt werden können, allerdings dann an sich nur für das betrachtete biologische System und den untersuchten biologischen Endpunkt gelten. Für eine metrolo-

gische fundierte dosimetrische Messgröße mit inhärenter biologischer Wichtung (in Analogie zur Lichtstärke in der Photometrie) wäre es jedoch von Vorteil, wenn sich die dafür erforderliche Bewertungsfunktion mit physikalischen Messungen ermitteln ließe. Eine solche, derzeit noch hypothetische Wichtungskurve beschreibe dann nur den unmittelbar durch die Strahlungswechselwirkung hervorgerufenen Schaden an der DNS. Dieser sollte weitgehend unabhängig von den speziellen Eigenschaften des biologischen Systems sein, während alle späteren biologischen Endpunkte genau von diesen speziellen Eigenschaften abhängen.

Eine Möglichkeit für eine solche nanodosimetrisch begründete Bewertungsfunktion lässt sich aus folgender Überlegung ableiten [13]: Für die Entstehung eines Doppelstrangbruchs der DNS müssen mindestens zwei Schäden in einem kurzen DNS-Segment vorhanden sein. Deshalb kann man erwarten, dass die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines Doppelstrangbruchs zu der Wahrscheinlichkeit dafür, mindestens zwei Ionisationsschäden zu erzeugen, proportional sein sollte. Diese Wahrscheinlichkeit für die Entstehung von zwei oder mehr Ionisationen wird mit  $F_2$  bezeichnet.

Ein erster Versuch, die Stichhaltigkeit dieser Hypothese zu überprüfen, ist in Bild 11 gezeigt [13]. Darin sind zum einen die Resultate strahlenbiologischer Untersuchungen an der GSI abgebildet, in denen an dem einfachen biologischen System der DNS eines Virus der Wirkungsquerschnitt für die Erzeugung eines Doppelstrangbruchs beim Beschuss mit Ionen verschiedener Energien bestimmt wurden [14]. Als Abszisse wird dabei der lineare Energietransfer  $LET$  verwendet, der die von den Ionen pro Wegstrecke abgegebene Energie beschreibt. Die offenen Symbole in Bild 11 entsprechen den Daten aus nanodosimetrischen Simulationsrechnungen der Ionisationsclustergrößenverteilungen, die durch die Ionen in einem Wasserzylinder von den Abmessungen eines kurzen DNS-Segments erzeugt werden.

Die in Bild 11 dargestellten Ergebnisse legen nahe, dass der Spurstrukturparameter  $F_2$  ein Maß für initiale Strahlenschäden an der DNS abgeben könnte, weil man unabhängig von der Ionensorte mit einem einzigen Skalierungsfaktor für die beiden dargestellten Größen eine ähnliche  $LET$ -Abhängigkeit erhält. Dies würde insbesondere in gemischten Strahlungsfeldern, in denen Teilchen mit unterschiedlichem  $LET$  vorliegen, die Möglichkeit eröffnen, die biologische Wirksamkeit ohne den Umweg über Strahlungswichtungsfaktoren durch eine nanodosimetrische Messung zu ermitteln. Die gemessene Ionisationsclustergrößenverteilung ergibt sich nämlich in diesem Fall

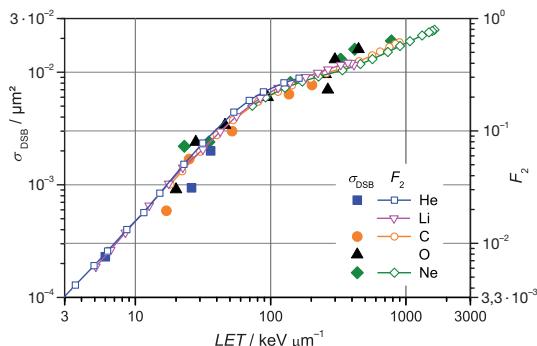


Bild 11:

Vergleich der LET-Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts  $\sigma_{\text{DSB}}$  für die Erzeugung von Doppelstrangbrüchen in Plasmid-DNS des SV40 Virus [13] (linker Ordinate) und des nanodosimetrischen Spurstrukturparameters  $F_2$  (rechter Ordinate) für verschiedene Ionen. Die  $F_2$  Werte stammen aus Monte-Carlo-Simulationen der Ionisationsclusterbildung in einem Wasserzylinder mit den Abmessungen eines DNS-Segments von 10 Basenpaaren [14].

durch die Faltung der LET-Verteilung mit der zu der jeweiligen Strahlenqualität gehörigen Ionisationsclustergrößenverteilung.

Zur Beantwortung der aufgeworfenen Frage, ob sich mit nanodosimetrischen Parametern der Teilchenspurstruktur eine Bewertungsfunktion als Grundlage für neue dosimetrische Größen mit inhärenter biologischer Wichtung gewinnen lässt, ist ein interdisziplinärer Ansatz erforderlich. Deshalb sollen in Zukunft in Zusammenarbeit mit Strahlenbiologen Bestrahlungsexperimente an biologischen Proben in Strahlungsfeldern durchgeführt werden, die nanodosimetrisch charakterisiert wurden. Damit soll insbesondere die bislang offene Frage des optimalen Zielvolumens geklärt werden, für welches die Parameter der Spurstruktur am besten mit der resultierenden Strahlenschädigung der DNS korrelieren. Ein weiterer wichtiger Schritt wird die realistischere Modellierung der Strahlungswechselwirkung mit der DNS sein, die mit den dann experimentell bestimmten Wirkungsquerschnitten für alle Molekülbestandteile der DNS möglich sein wird.

## Literatur

- [1] S. Pszona, J. Kula, S. Marjanska: A new method for measuring ion clusters produced by charged particles in nanometre track sections of DNS size, *Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. A* **447** (2000), 601–607
- [2] G. Garty, S. Shchemelinin, A. Breskin, R. Chechik, I. Orion, G. P. Guedes, R. Schulte, V. Bashkirov, B. Grosswendt: Wall-less ion-counting nanodosimetry applied to protons. *Radiat. Prot. Dosim.* **99** (2002), 325–330
- [3] B. Grosswendt: Formation of ionization clusters in nanometric structures of propane-based tissue-equivalent gas or liquid water by electrons and  $\alpha$ -particles. *Radiat. Environ. Biophys.* **41** (2002), 103–112
- [4] G. Garty, S. Shchemelinin, A. Breskin, R. Chechik, G. Assaf, I. Orion, V. Bashkirov, R. Schulte, B. Grosswendt: The performance of a novel ion-counting nanodosimeter. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **492** (2002), 212–235
- [5] L. De Nardo, P. Colautti, V. Conte, W. Y. Baek, B. Großwendt and G. Tornielli: Ionization-cluster Distributions of  $\alpha$ -Particles in Nanometric Volumes of Propane: Measurement and Calculation, *Radiat. Environ. Biophys.* **41** (2002), 235–256
- [6] S. Shchemelinin, S. Pszona, G. Garty, A. Breskin, R. Chechik: The absolute detection efficiency of vacuum electron multipliers to keV protons and  $\text{Ar}^+$  ions, *NIM A* **438** (1999), 447–451
- [7] URL: <http://www.simion.com/>
- [8] J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, J. P. Biersack: SRIM – The Stopping and Range of Ions in Matter Version 2006.02, (2006), URL: <http://www.srim.org/>
- [9] B. Grosswendt: Nanodosimetry, the metrological tool for connecting radiation physics with radiation biology, *Radiat. Prot. Dosim.* **122** (2006), 404–414
- [10] National Institute of Standards and Technology: The ASTAR and PSTAR databases, URL: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Star/Text/contents.html>
- [11] R. W. Schulte, A. J. Wroe, V. B. Bashkirov, G. Y. Garty, A. Breskin, R. Chechik, S. Shchemelinin, E. Gargioni, B. Grosswendt, A. Rosenfeld: Nanodosimetry-based quality factors for radiation protection in space, *Z. Med. Phys.* **18** (2008), 286–296
- [12] G. Garty, R. Schulte, S. Shchemelinin, C. Leloup, G. Assaf, A. Breskin, R. Chechik, V. Bashkirov, B. Grosswendt: A nanodosimetric model of radiation-induced clustered DNA damage yields, *Phys. Med. Biol.* **55** (2010), 761–781
- [13] B. Grosswendt: From macro to nanodosimetry: limits of the absorbed-dose concept and definition of new quantities. In: G. Gualdrini, P. Ferrari (Eds.), *Proceedings of the International Workshop on Uncertainty Assessment in Computational Dosimetry*, ISBN 978-3-9805741-9-8
- [14] G. Taucher-Scholz, G. Kraft: Influence of radiation quality on the yield of DNA strand breaks in SV40 DNA irradiated in solution. *Radiat. Res.* **151** (1999), 595–604



# Oberflächenverstärkte Ramanstreuung – Anwendung metallischer Nanostrukturen für die Metrologie in der Chemie

Rainer Stosch<sup>1</sup>, Sabine Zäkel<sup>2</sup>, Fatemeh Yaghobian<sup>3</sup>,  
Stefan Wundrack<sup>4</sup>, Thomas Weimann<sup>5</sup>, Bernd Güttler<sup>6</sup>

Die optischen Eigenschaften nanoskaliger metallischer Strukturen werden bestimmt durch die kollektiven Schwingungen von Leitungselektronen (Oberflächenplasmonen) unter dem Einfluss der einfallenden elektromagnetischen Strahlung. Die Resonanzfrequenz nanometergroßer Partikel zahlreicher Metalle liegt im sichtbaren Wellenlängenbereich, was sich in den auffälligen Farben kolloidaler Dispersionen äußert. So wurden rubinrote Goldsole bereits im Mittelalter zur Färbung von Glas (z. B. Kirchenfenster) eingesetzt und waren später Gegenstand erster wissenschaftlicher Untersuchungen, die im Jahr 1857 zu Faradays Abhandlung über *Experimentelle Untersuchungen über das Verhalten von Gold und anderen Metallen zu Licht* geführt haben [1].

Die Bedeutung der Plasmonenresonanz für die optische Spektroskopie beruht maßgeblich auf der Entdeckung der oberflächenverstärkten Ramanstreuung (surface-enhanced Raman scattering, SERS) [2]. Dieser Effekt tritt ein, wenn Moleküle an der Oberfläche metallischer Nanostrukturen adsorbiert werden und bewirkt eine Erhöhung ihrer naturgemäß schwachen Ramanstreuintensität um mehrere Größenordnungen. Sogar einzelne Moleküle konnten auf diese Weise bereits nachgewiesen werden

[3]. Da zusammen mit der Detektion auch eine Identifizierung von Substanzen anhand charakteristischer molekülspezifischer Schwingungsbanden („Fingerprint“) erfolgt, eröffnet das Verfahren vor allem in der organischen und biochemischen Analytik zahlreiche neue Anwendungsmöglichkeiten.

Die optische Resonanz nanoskaliger metallischer Objekte wird neben den Materialeigenschaften durch ihre Größe, ihre Form sowie den Abstand der Strukturelemente untereinander bestimmt. Aus dieser Erkenntnis resultieren zahlreiche Versuche, hochverstärkende, SERS-aktive Substrate mit unterschiedlichen Strukturgeometrien, -größen und abständen zu generieren [4, 5]. Unterstützt wurden die experimentellen Arbeiten durch numerische Simulationen, die auf der Finite-Difference Time-Domain (FDTD) Methode beruhen [6]. Damit lassen sich u. a. Stärke und Verteilung lokaler elektrischer Felder simulieren, die sich unter dem Einfluss elektromagnetischer Strahlung auf der Oberfläche einer metallischen Nanostruktur ausbilden (Bild 1).

Besonders hohe elektrische Feldstärken und, als Folge, große Raman-Signalverstärkungen sind demnach vor allem im Bereich von Kanten und Ecken, sowie in den Zwischenräumen

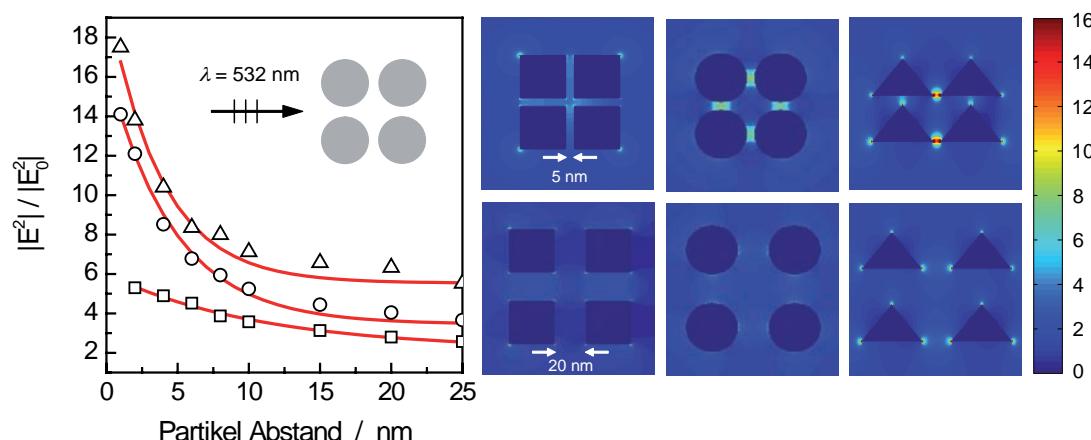


Bild 1:  
FDTD-Simulation der E-Feldverstärkung um Gold-Nanopartikel unterschiedlicher Geometrie als Funktion des Abstands.

<sup>1</sup> Dr. Rainer Stosch,  
Arbeitsgruppe „Anorganische Analytik“  
rainer.stosch@ptb.de

<sup>2</sup> Dr. Sabine Zäkel,  
Arbeitsgruppe „Anorganische Analytik“  
sabine.zakel@ptb.de

<sup>3</sup> Fatemeh Yaghobian,  
Arbeitsgruppe „Anorganische Analytik“  
fatemeh.yaghobian@ptb.de

<sup>4</sup> Stefan Wundrack,  
Arbeitsgruppe „Anorganische Analytik“  
stefan.wundrack@ptb.de

<sup>5</sup> Dr. Thomas Weimann,  
„Nanostrukturen für technische Anwendungen“  
thomas.weimann@ptb.de

<sup>6</sup> Dr. Bernd Güttler,  
Leiter des Fachbereichs „Metrologie in der Chemie“  
bernd.guettler@ptb.de

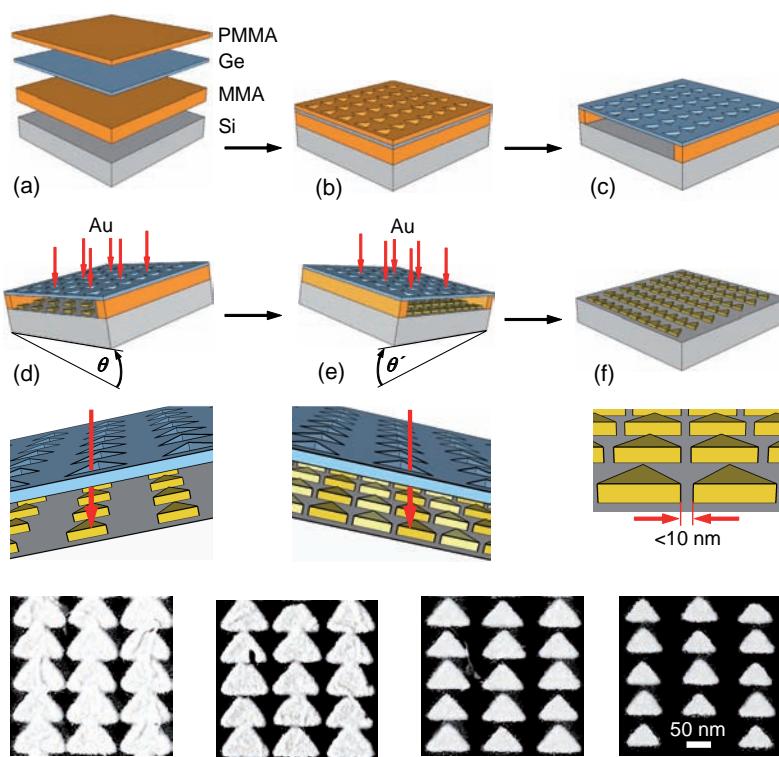


Bild 2:  
Schema der lithographischen Herstellung einer aufgespannten Germanium Maske und Erzeugung einer regelmäßigen Struktur aus Gold-Nanodreiecken mittels zweistufiger „shadow-deposition“ (oben). SEM-Aufnahmen von Dreieck-Nanostrukturen mit unterschiedlichen lateralen Abständen (unten).

benachbarter Strukturelemente zu erwarten. Darüber hinaus bewirkt eine Verringerung des Abstandes eine deutliche Zunahme dieses Effekts. Solche Resultate dienen als Wegweiser bei der Entwicklung neuer, maßgeschneiderter kolloidaler Nanopartikel und nanostrukturierter Oberflächen. Auf dieser Grundlage gelang in der PTB die Herstellung hochverstärkender SERS-aktiver Substrate durch Anwendung der Elektronenstrahl-Lithographie in Verbindung mit der sog. „shadow-deposition“ Technik (Bild 2) [7].

Dazu wird zuerst eine aufgespannte Germanium-Maske hergestellt (a–c), welche die wesentlichen Informationen über die gewünschte Nanostruktur enthält. Diese wird in einem anschließenden zweistufigen Bedampfungsprozess auf der Oberfläche eines Si Wafers erzeugt, wobei das Substrat unter gleichen aber entgegengesetzten Winkeln  $\theta/\theta'$  geneigt wird. Als Folge werden im zweiten Schritt die im ersten Schritt verbliebenen Lücken aufgefüllt (d–e), wodurch sich laterale Abstände von weniger als 10 nm realisieren lassen. Nach Entfernen der Maske verbleibt ein Array aus – in diesem Fall – regelmäßig angeordneten Gold-Nanodreiecken (f).

Mit Hilfe der auf diese Weise hergestellten Nanostrukturen lassen sich z. B. diagnostische Marker wie Kreatinin oder Harnsäure detektieren. Sie dienen in der Labormedizin zur Früherkennung körperlicher Fehlfunktionen und werden zumeist im Blutserum nachgewiesen.

Werden diese Verbindungen als dünner Film auf die Substratoberfläche aufgebracht, so lassen

sich Verstärkungen der Raman-Streuintensität von 4–5 Größenordnungen gegenüber normalen, in Lösung gemessenen Ramanspektren beobachten. Die Analyse physiologisch relevanter Konzentrationen mittels Ramanspektrometrie wird auf diese Weise überhaupt erst möglich (Bild 3).

Für die Metrologie in der Chemie ist neben der Detektion und Identifizierung von Stoffen vor allem eine hochgenaue Bestimmung der

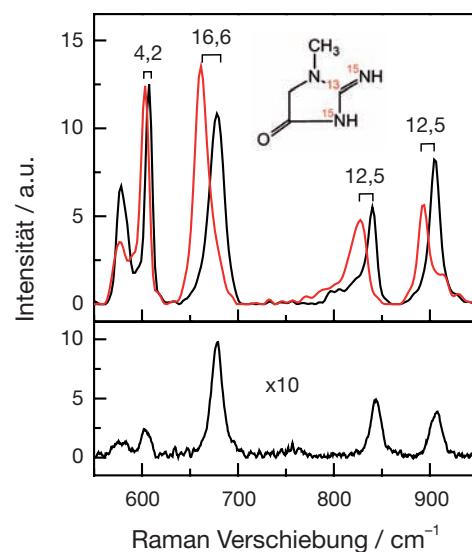


Bild 3:  
(oben) SERS-Spektren von natürlichem und  $2-^{13}\text{C}, 2,3-^{15}\text{N}_2$ -Kreatinin ( $c = 0.1 \text{ mmol/l}$ ), die Ziffern über den Bändern bezeichnen die durch Isotopenaustausch hervorgerufene Verschiebung in  $\text{cm}^{-1}$ , (unten) Ramanspektrum von natürlichem Kreatinin ( $c = 100 \text{ mmol/l}$ ).

Stoffmengenkonzentration von zentraler Bedeutung. Ziel ist die Entwicklung von Referenzverfahren zur Rückführung quantitativ-analytischer Messungen auf die SI-Einheit Mol. Das grundlegende Problem bei der quantitativen Auswertung von Raman- bzw. SERS-Spektren besteht in der unzureichenden Reproduzierbarkeit absoluter Signalintensitäten. Diese Einschränkung konnte jedoch inzwischen durch die Verwendung isotopenmarkierter interner Standards gelöst werden [8, 9].

Verfahren nach dem Prinzip der sog. Isotopenverdünnung (isotope dilution, ID) basieren auf einer Detektion der Massendifferenz zwischen der natürlichen und einer isotopisch veränderten Molekülform („Spike“) des Analyten. Im Fall der Raman-Spektrometrie sind die Bänder des markierten (schwereren) Isotopologs gegenüber dem unmarkierten Molekül um einige  $\text{cm}^{-1}$  verschoben (s. Bild 3). Da sich der zugesetzte Spike in der Probe sowohl chemisch als auch physikalisch wie der Analyt selbst verhält, ändert sich das eingestellte Isotopologen-Verhältnis im Verlauf der Probenaufbereitung nicht. Die wesentlichen Schritte der Konzentrationsbestimmung eines Markers in Serum mittels IDSERS verdeutlicht das folgende Schema (Bild 4).

Für die eigentliche Konzentrationsbestimmung wird der Probe  $x$ , die den zu bestimmenden Analyten enthält, eine definierte Menge des Spikes  $y$  zugesetzt. In analoger Weise wird mit einer bekannten Menge des Analyten, der Referenz  $z$ , verfahren. Je nach Probe (z. B. Blutserum) sind ggf. weitere Aufbereitungsschritte erforderlich, z. B. die Abtrennung störender Verbindungen mittels HPLC (high performance liquid chromatography). Anhand der SERS-

Spektren werden die Isotopologenverhältnisse der Mischungen aus Probe und Spike ( $R_{bx}$ ) bzw. Referenz und Spike ( $R_{bz}$ ) bestimmt und daraus die Analytkonzentration in der Probe  $c_x$  berechnet. In diesem Fall werden  $R_{bx}$  und  $R_{bz}$  aus dem Verhältnis der Signalintensitäten mit Hilfe eines (multivariaten) Vorhersagemodells ermittelt, welches zuvor mit Hilfe von Kalibermischungen aus Referenz und Spike erstellt und validiert wurde.

Grundsätzlich ist das Verfahren sowohl unter Verwendung kolloidalen Nanopartikel als auch mit Hilfe nanostrukturierter Oberflächen als SERS-aktive Substrate anwendbar. Gold- und Silberkolloide lassen sich unkompliziert auf nasschemischem Wege herstellen, z. B. durch Reduktion von  $\text{Au}^{3+}$  bzw.  $\text{Ag}^+$ . Dabei können sowohl Größe als auch Größenverteilung der Kolloidpartikel im Bereich 10–50 nm durch verschiedene Reaktionsparameter (Eduktkonzentrationen, Temperatur) beeinflusst werden. SERS-Messungen werden in gewöhnlichen Küvetten (Makro-Konfiguration) durchgeführt, was einen großen Lichtdurchsatz und damit hohe Signalintensitäten ermöglicht.

Eine komplette Analyse (wie in Bild 4 dargestellt) lässt sich dagegen auf einer nur wenige  $\text{mm}^2$ -großen nanostrukturierten Oberfläche integrieren [10]. In dieser Mikro-Konfiguration werden pro Messpunkt Probenvolumina von lediglich 0,1  $\mu\text{l}$  und Substanzmengen von wenigen ng ... pg benötigt. Sind alle Referenz- und Probelösungen auf die Substratoberfläche aufgetragen, können die Messungen in schneller Abfolge durchgeführt werden. Zudem ist dieses „On-Chip“-Verfahren auch für solche Analyte geeignet, die nicht spontan an Metalloberflächen adsorbieren.

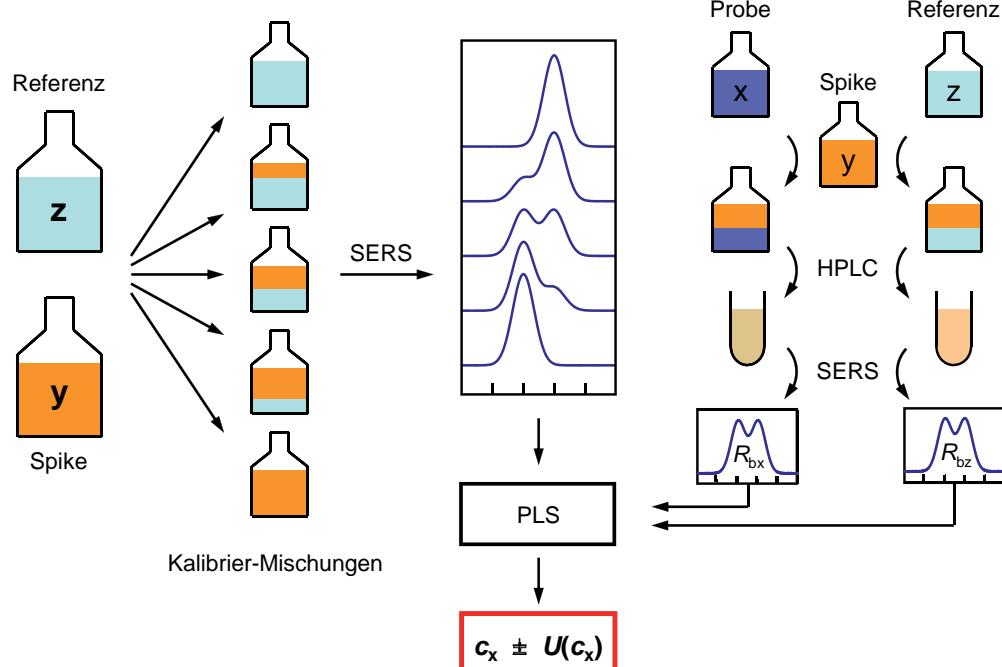


Bild 4:  
Wesentliche Arbeitsschritte einer quantitativen Analyse nach dem doppel-ID-SERS-Verfahren. Aus den Spektren von Kalibermischungen wird ein PLS (Partial Least Squares) Vorhersagemodell erstellt. Damit werden die Isotopologen-Verhältnisse der gespikten Probe ( $R_{bx}$ ) bzw. Referenz ( $R_{bz}$ ) anhand von SERS-Spektren bestimmt und hieraus schließlich die gesuchte Konzentration  $c_x$  berechnet.

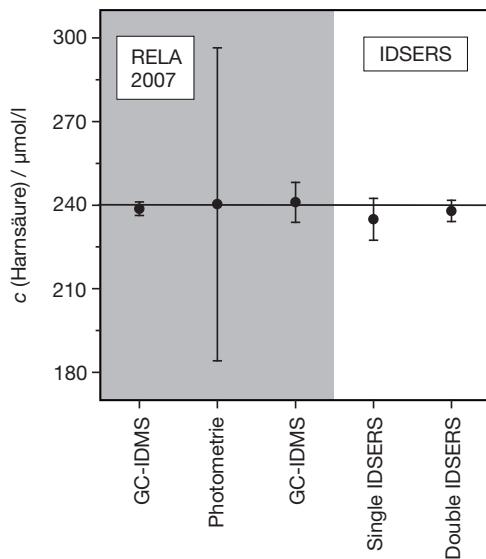
Bild 5 verdeutlicht das Potenzial des ID-SERS-Verfahrens anhand von Resultaten einer Studie zur Bestimmung von Harnsäure in Blutserum [11]. Als Analyt diente eine Serumprobe aus einem abgeschlossenen IFCC Ringvergleich (RELA 2007 [12]), die Messungen wurden in Silber-Kolloid als SERS-aktivem Substrat durchgeführt.

Der mit IDSERS bestimmte Wert der Serum-Harnsäurekonzentration ist in sehr

guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen, die mit anderen Primärverfahren (GC-IDMS) erzielt wurden. Die relative erweiterte Messunsicherheit von 1,6 % ( $k = 2$ ) liegt im Bereich der Messunsicherheiten dieser Referenzverfahren (Bild 5). In dieser Studie wurde erstmals das in Bild 4 skizzierte sog. doppel-IDSERS Verfahren eingesetzt, wodurch eine Verbesserung sowohl der Vorhersagegenauigkeit als auch der Messunsicherheit gegenüber dem einfachen (single) Verfahren [7] erzielt wurde.

Das vorgestellte optische Verfahren zur hochgenauen Bestimmung der Stoffmengenkonzentration ist ein Beleg dafür, wie sich nanoskalige Objekte für die Metrologie in der Chemie einsetzen lassen. Die zugrundeliegenden Effekte, die zu der erforderlichen Signalverstärkung führen, resultieren aus dem Zusammenspiel zwischen der metallischen Nanostruktur, der einfallenden elektromagnetischen Strahlung und dem auf der Oberfläche adsorbierten Analytmolekül. Weitere Entwicklungen hin zu noch empfindlicheren oder selektiveren Methoden zur Detektion und Quantifizierung großer Biomoleküle erfordern ein noch tieferes Verständnis dieser Wechselwirkung. Sie sind ohne die Fertigungs- und Charakterisierungverfahren der Nanometrologie nicht denkbar.

Bild 5:  
Relative Abweichungen der gemessenen Harnsäurekonzentrationen in einer Serumprobe vom Ringvergleichs-Referenzwert (RELA 2007) sowie relative erweiterte Messunsicherheiten für verschiedene Messverfahren.



## Literatur

- [1] M. Faraday: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. *Phil. Trans. Royal Soc. London* **147** (1857) 145–182
- [2] M. Fleischmann, P. J. Hendra, A. J. McQuillan: Raman Spectra of Pyridine Adsorbed at a Silver Electrode. *Chem. Phys. Lett.* **26** (1974) 163–166
- [3] B. Vlckova, I. Pavel, M. Sladkova, K. Siskova, M. Slouf: Single molecule SERS: Perspectives of analytical applications. *J. Mol. Struct.* **834–836** (2007) 42–47
- [4] C. Kumar (ed.): Metallic Nanomaterials. Wiley-VCH Weinheim 2009
- [5] R. J. C. Brown, M. J. T. Milton: Nanostructures and nanostructured substrates for surface-enhanced Raman scattering (SERS). *J. Raman Spectrosc.* **39** (2008) 1313–1326
- [6] J. M. McMahon, S. K. Gray, G. C. Schatz: Optical Properties of Nanowire Dimers with a Spatially Nonlocal Dielectric Function. *Nano Lett.* **10** (2010) 3473–3481
- [7] R. Stosch, A. Henrion, D. Schiel, B. Güttler: Surface-Enhanced Raman Scattering Based Approach for Quantitative Determination of Creatinine in Human Serum. *Anal. Chem.* **77** (2005) 7386–7392
- [8] R. Stosch, A. Henrion, D. Schiel, B. Güttler: Oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie und Isotopenverdünnung – ein potentiell primäres Messverfahren für die Metrologie in der Chemie. *PTB Mitt.* **115** (2005) 300–304
- [9] R. Stosch, F. Yaghobian, T. Weimann, R. J. C. Brown, M. J. T. Milton, B. Güttler: Lithographical gap-size engineered nanoarrays for surface-enhanced Raman probing of biomarkers. *Nanotechnology* **22** (2011) 105303
- [10] F. Yaghobian, T. Weimann, B. Güttler, R. Stosch: On-chip approach for traceable quantification of biomarkers based on isotope-dilution surface-enhanced Raman scattering (IDSERS). *Lab on a Chip* (2011) (eingereicht)
- [11] S. Zabel, O. Rienitz, B. Güttler, R. Stosch: Double Isotope Dilution Surface-enhanced Raman Scattering as a Reference Procedure for the Quantification of Biomarkers in Human Serum. *Analyst* (2011) (eingereicht)
- [12] [http://www.dgkl-rfb.de:81/4Daction/g\\_search\\_RELAR/RELA2007/](http://www.dgkl-rfb.de:81/4Daction/g_search_RELAR/RELA2007/)



# Optische und taktile Oberflächencharakterisierung auf der nm-Skala

**Gerd Ehret<sup>1</sup>, Michael Schulz<sup>2</sup>, Uwe Brand<sup>3</sup>, Ludger Koenders<sup>4</sup>, Rolf Krüger-Sehm<sup>5</sup>, Thorsten Dziomba<sup>6</sup>, Gaoliang Dai<sup>7</sup>, André Felgner<sup>8</sup>, Rudolf Meeß<sup>9</sup>**

## 1 Einleitung

Mit heutigen Bearbeitungsmethoden können Oberflächen mit Nanometer-Präzision über größere Bereiche hergestellt werden, zum Beispiel mit modernen CNC-Maschinen durch Schleifen, Polieren oder Diamantdrehen, oder mit verschiedenen Ätzverfahren z. B. an Chrom, Silizium oder Glas. Auch mit Verfahren wie dem magnetorheologischen Polieren, dem Ionenstrahlätzen oder dem Elektronenstrahlschreiben können Oberflächen auf der nm-Skala bearbeitet werden. Darüber hinaus können durch Replikationstechnologien Glas- oder Polymeroberflächen mit Genauigkeiten von einigen zehn Nanometern reproduziert werden. Bei der Herstellung dieser Oberflächen und für die Beurteilung hinsichtlich der späteren Anwendung muss die Topographie der Oberflächen mit geeigneter Unsicherheit gemessen werden.

Generell wird die Oberflächen-Topographie hinsichtlich ihrer Rauheit, Welligkeit und Form charakterisiert. Dabei wird die z-Komponente der Topographie als Funktion der lateralen Koordinaten ( $x, y$ ) aufgefasst und in ihre spektralen Anteile (Ortsfrequenzspektrum) zerlegt: In der Regel (bei technischen Oberflächen) beschreibt die Rauheit Oberflächenanteile mit Ortswellenlängen kleiner als etwa 10  $\mu\text{m}$ , die Welligkeit die Anteile mit Ortswellenlängen von 10  $\mu\text{m}$  bis

100  $\mu\text{m}$  und die Form beschreibt Oberflächenanteile mit Ortswellenlängen größer als 100  $\mu\text{m}$ . Bild 1 zeigt eine Beispiel-Topographie und ihre Zerlegung in diese drei Bestandteile. Diese Definitionen sind nicht fest, sondern hängen von der Strukturgröße ab, zum Beispiel sind bei kleineren Formen im nm-Bereich die Ortswellenlängen-Bereiche entsprechend anzupassen. In diesem Beitrag geht es um Formmessungen mit Ortswellenlängen im  $\mu\text{m}$ - und mm-Bereich und um Rauheitsmessungen. Die Charakterisierung von Nanostrukturen ist in Beitrag 6 in diesem Heft beschrieben.

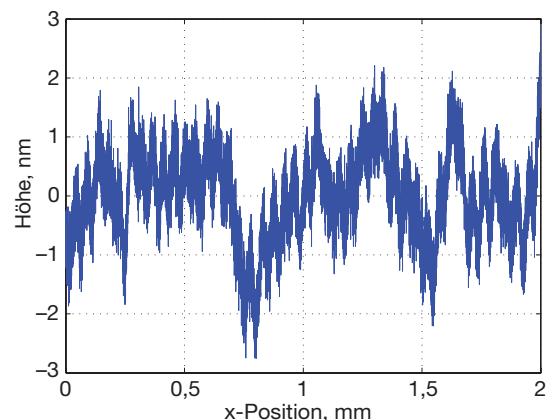


Bild 2:  
Profilschnitt einer Siliziumoberfläche, gemessen mit einem metrologischen AFM (Anzahl der Messpunkte: 50 000).

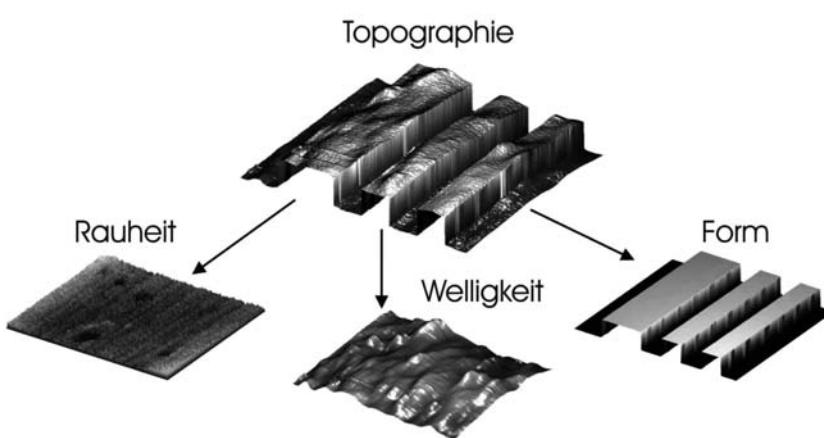


Bild 1:  
Charakterisierung einer Oberfläche über Rauheit, Welligkeit und Form.

<sup>1</sup> Dr. Gerd Ehret,  
Arbeitsgruppe  
„Form- und Wellen-  
frontmetrologie“  
gerd.ehret@ptb.de

<sup>2</sup> Dr. Michael Schulz  
Leiter der Arbeits-  
gruppe „Form- und  
Wellenfrontmetrolo-  
gie“  
michael.schulz@  
ptb.de

<sup>3</sup> Dr. Uwe Brand,  
Leiter der Arbeits-  
gruppen „Härte- und  
Schichtdickenmes-  
technik und Nano-  
kraftmesstechnik für  
taktile Sensoren“  
uwe.brand@ptb.de

<sup>4</sup> Dr. Ludger Koenders,  
Leiter des Fachbe-  
reichs „Oberflächen-  
messtechnik“  
ludger.koenders@  
ptb.de

<sup>5</sup> Dr. Rolf Krüger-Sehm,  
Leiter der Arbeits-  
gruppe „Rauheits-  
Messverfahren“  
rolf.krueger-sehm@  
ptb.de

<sup>6</sup> Thorsten Dziomba,  
Arbeitsgruppe  
„Rastersondenmetro-  
logie“  
thorsten.dziomba@  
ptb.de

<sup>7</sup> Dr. Gaoliang Dai,  
Leiter der Arbeits-  
gruppe „Rasterson-  
denmetrologie“  
gaoliang.dai@ptb.de

<sup>8</sup> André Felgner,  
Arbeitsgruppe „Rau-  
heits-Messverfahren“  
andre.felgner@ptb.de

<sup>9</sup> Dr. Rudolf Meeß,  
Leiter der „Arbeits-  
gruppe Fertigungs-  
technologie“  
rudolf.meess@ptb.de

In der Optik werden rauhe Oberflächen zum Beispiel als Streuscheiben zur Homogenisierung von Lichtquellen eingesetzt. Möglichst glatte Oberflächen sind dagegen für Linsen und Spiegel wichtig, um unerwünschte Streustrahlung zu vermeiden. In Maschinen beeinflussen die Charakteristika mechanischer Oberflächen die Reibungs-, Verschleiß- und Schmiereigenschaften, so dass auch hier eine genaue Messung der Oberflächentopographie von großer Bedeutung ist.

Bild 2 zeigt als Beispiel einer Topographie einen typischen eindimensionalen Profilschnitt einer glatten Siliziumoberfläche, gemessenen mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM). Das dazugehörige Leistungsdichtespektrum (Power Spectral Density, PSD) der Oberflächentopographie ist in Bild 3 dargestellt: Die Siliziumoberfläche zeigt vergleichsweise kleine Rauheiten, denn die PSD weist bei Frequenzen größer als  $1/\mu\text{m}$  nur sehr geringe Amplituden auf.

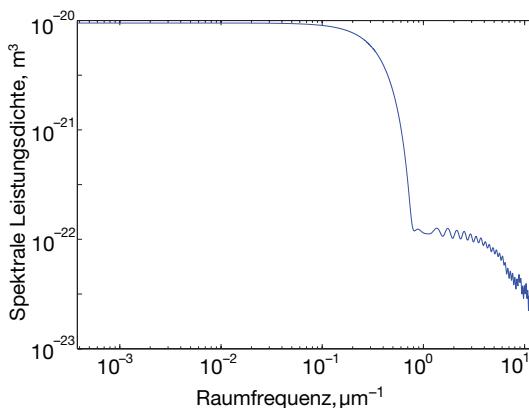


Bild 3:  
Spektrale Leistungsdichte (PSD) der Siliziumoberfläche

Topographiemessgeräte basieren entweder auf mechanischen, optischen (abbildend oder nicht-abbildend) oder elektronenoptischen Antastungen. In dieser Arbeit beschränken wir uns auf mikroskopisch-optische und taktile Messverfahren, die beiden Prinzipien sind in Bild 4 dargestellt.

Bei der mechanischen Antastung scannt eine Tastspitze die Oberfläche. Die Eindringtiefe hängt dabei wesentlich von der Tastspitzengeometrie, der Antastkraft sowie der Härte und dem E-Modul des Prüflingswerkstoffs ab. So haben Si-Proben einen E-Modul von ca. 100 GPa, Glas von ca. 80 GPa und Polymere nur von 1–2 GPa. Gerade bei Polymeren ist es deshalb schwierig, mechanisch anzutasten; in Abschnitt 6 wird näher darauf eingegangen. Bei der optischen Antastung wird die Wechselwirkung zwischen Oberfläche und Licht ausgenutzt. Die Streuung bzw. die Reflexion des Lichtes hängt hier wesentlich vom Brechungs-

index des Prüflings und natürlich von ihrer Topographie ab. Für die Ermittlung der charakteristischen Größen müssen die gemessenen Daten bezüglich der interessierenden Ortswellenlängen analysiert werden. Hierzu können nach ISO 25178-2 geeignete Operatoren oder Filterverfahren eingesetzt werden. Für die Ermittlung der Rauheit werden Anteile der Form und der Welligkeit separiert.

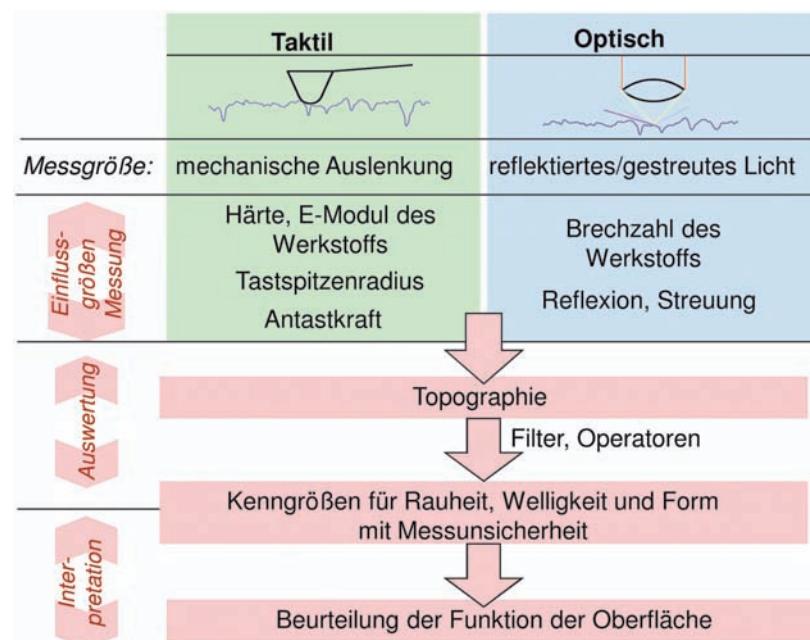
Die PTB erforscht und entwickelt sowohl hochpräzise Verfahren als auch Normale für die Topographiemessung an Oberflächen, u. a. für Anwendungen in der Nanotechnologie. Sie bietet Kunden aus Industrie und Instituten ihre Messmöglichkeiten und charakterisierten Normale an, so dass diese ihre Messsysteme rückführen können und damit – im Rahmen der Qualitätssicherung – auch ihre Fertigung verbessern können. Darüber hinaus arbeitet die PTB an Richtlinien und Normen mit, z. B. zur Messung und Charakterisierung der Rauheit, siehe Abschnitt 3.

## 2 Charakterisierung der Nano-rauheit und Transfer über Nanorauheitsnormale

Technische Oberflächen werden mit Rauheiten bis in den nm-Bereich („Nanorauheit“) hinein versehen, um gezielt physikalische, technische oder biologische Funktionalitäten zu erreichen, z. B. Entspiegelung, tribologische Eigenschaften, Zellen- oder Bakterienbesiedlung.

Um Rauheiten rückgeführt messen zu können, muss die Höhenmessung (z-Koordinate) des Messgerätes mit einem so genannten Tiefeneinstellnormal kalibriert werden. In Bild 5 ist

Bild 4:  
Taktile und optische Antastung zur Messung der Oberflächentopographie.



die Oberfläche eines genormten Tiefeneinstellnormals (Typ A entsprechend ISO 5436-1) gezeigt. Zusätzlich kann durch gezieltes Aufrauen die Oberfläche optisch „kooperativer“ gestaltet werden, so dass das Normal auch bei solchen Messverfahren benutzt werden kann, die keine ideal glatten, sondern etwas strukturierte und damit streuende Oberflächen benötigen. Die Messunsicherheit bei der Kalibrierung dieses Normals wird durch das zusätzliche Aufrauen nur unwesentlich verschlechtert.

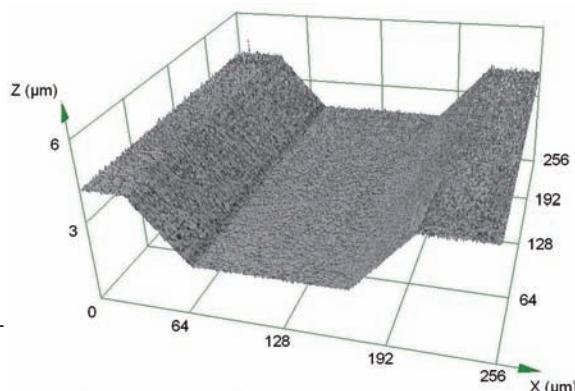


Bild 5:  
Oberfläche eines Tiefeneinstellnormals,  
alle Maße in  $\mu\text{m}$ .

Für die Angabe von Rauheitskennwerten ist es unter dem Aspekt der Vergleichbarkeit und Rückführung erforderlich, eine Bandbreite der Messung im Ortswellenlängenbereich anzugeben. Dies kann im Bereich der Tastschnittmessungen durch die Auswahl von Vorfachs-Messbedingungen entsprechend den Normen der geometrischen Produktspezifikationen (GPS) erfolgen. Zunehmend werden auch flächenhaft messende Systeme wie konfokale Mikroskope, Interferenzmikroskope oder Rastersondengeräte eingesetzt und es sind inzwischen entsprechende ISO-Normen (ISO-25178-Reihe) erschienen, nach denen auch die Bandbreite in den Konstruktions-Zeichnungen normgerecht angegeben werden kann. Damit kommt der Ermittlung der Bandbreite eines flächenhaft messenden Gerätes eine sehr viel größere Bedeutung zu als bisher.

Die Geräte-Übertragungsfunktion (Instrument Transfer Function ITF) gibt eine Beschreibung des Übertragungsverhaltens für die gemessene Topographie in Abhängigkeit von der Ortswellenlänge an. Zurzeit werden in der nationalen und internationalen Normung für alle Skalenbereiche Kriterien festgelegt, die die „kurze Grenzwellenlänge“ definieren. Die ITF kann vereinfacht mit Hilfe eines Auflösungsnormalen (Bild 6) ermittelt werden. Es enthält eine Serie von Gittern mit gestaffelten unterschiedlichen Perioden mit bekannter Höhe.

Im Bereich der optischen Oberflächenmessgeräte gibt es hierfür Normale mit bekanntem Spektrum:

- Gitter mit konstanter Amplitude von  $0,7 \mu\text{m}$  und bekanntem Wellenlängenspektrum [1] zwischen  $5 \mu\text{m}$  und  $25 \mu\text{m}$ )
- Die so genannten „superfeinen“ Raunormale mit konstantem Abtastraster von  $5 \mu\text{m}$  und vorgegebenem Amplitudenspektrum zwischen  $10 \text{ nm}$  und  $450 \text{ nm}$  [2].

Für die Raster-Sonden-Mikroskopie werden ähnliche Normale entwickelt, wobei die Strukturen im Ortswellenlängenbereich um einen Faktor 100 herunterskaliert werden. Gefertigt werden diese Normale mit neuen hochauflösenden Focused Ion Beam (FIB)-Techniken.

In der Praxis ist das Steigungsmessvermögen, d.h. welche Oberflächenneigungen noch erfasst werden können, eine wichtige Eigenschaft des Messgeräts. Bei optischen Messverfahren ist dies durch die Apertur der Optik bestimmt. Für die Verifizierung dieses Gerätemerkmales ist ein so genanntes Chirp-Normal entwickelt worden [3]. Mit einer Folge von gestaffelten Sinus-Wellen mit Ortswellenlängen zwischen  $10 \mu\text{m}$  und  $91 \mu\text{m}$  und mit einem Pt-Wert (Profiltiefe) von  $1 \mu\text{m}$  sind 24 definierte maximale Steigungen, minimale Krümmungen und Abstände vorhanden. Durch den verdoppelten Chirp ist es mit Hilfe von Symmetriebetrachtungen möglich, Einflüsse aus der unvollkommenen Fertigung des Normals von denen des Messgerätes zu trennen [4].

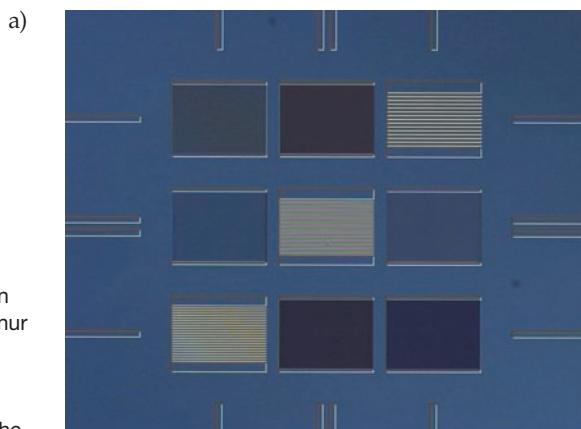
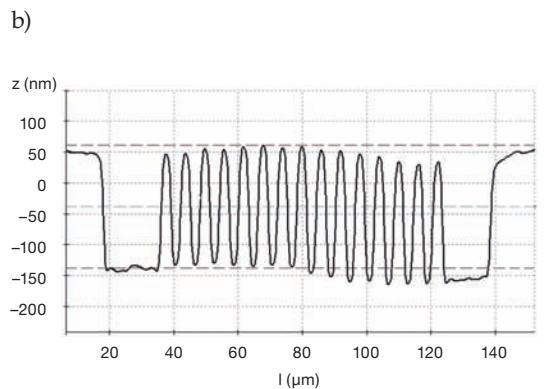


Bild 6  
a) Auflösungsnormal, in  
der Übersicht werden nur  
einige Gitter aufgelöst,  
b) Vertikaler optischer  
Profilschnitt durch die  
rechte obere Gitterfläche.



### 3 Richtlinien zur Messung der Nanorauheit

Normen zur Spezifizierung und Richtlinien zur rückführbaren Messung der Oberflächenrauheit gehören in Deutschland seit Jahrzehnten zur Beschreibung des Standes der Technik. So entstand in Gremien des DIN, VDI und DKD, z. B. schon Ende der 1980er Jahre die DKD-Richtlinie zum Kalibrieren von Tastschnittrgeräten zum Messen der Oberflächenrauheit [5].

Aus der aktuellen Richtlinienarbeit des VDI/GMA-Fachausschusses 3.41 Oberflächenmesstechnik im Mikro- und Nanometerbereich sind zwei Reihen von Richtlinien zur Kalibrierung von Oberflächenmessgeräten entstanden. Die Richtlinien beschreiben Verfahren zur rückführbaren Kalibrierung und Charakterisierung von Interferenzmikroskopen (VDI 2655-1.1, [6]), von Konfokalen Mikroskopen (VDI 2655-1.2, [7]) und von Raster-Sondengeräten (VDI 2656-1, [8]) für die Rauheitsmessung. Die Richtlinien geben dem Nutzer Hilfestellung zum Verständnis der Funktionsweise des jeweiligen Gerätes, enthalten Definitionen und Spezifikationen und beschreiben Methoden zur Kalibrierung von metrologischen Merkmalen der Geräte und zur Verifizierung von Einflussgrößen. Allen Richtlinien ist gemeinsam, dass auf Basis eines praxisgerechten Modells des jeweiligen Messverfahrens und durch Verwendung von Normalen (einige davon sind im vorherigen Abschnitt beschrieben) eine praxisnahe Messunsicherheit angegeben werden kann.

Bei der Kalibrierung von Raunormalen, die  $R_z$ -Werte (gemittelte Rautiefe, DIN EN ISO 4287) von 20 nm bis 80 nm haben sollten, wird ein Zirkelschluss deutlich: Für die Verifizierung von Kennwerten der Normale werden Geräte eingesetzt, deren Merkmale eigentlich mit diesen Normalen kalibriert werden sollen. Zum Durchbrechen dieses Kreises werden große Erwartungen in Prozesse wie das FIB-Schreiben gesetzt, die aufgrund stabiler Fertigungsprozesse und einstellbarer Prozessparameter reproduzierbare Strukturen liefern sollen. Ein anderer Ansatz sind selbststrukturierende Prozesse, durch die z. B. Ge-Si-Inseln in Abhängigkeit vom Verlauf der Prozesstemperatur mit unterschiedlicher Struktur im nm-Bereich entstehen [9].

Die hier gewonnenen Erkenntnisse sind in die internationale Normung weiter getragen worden: Im ISO TC 213 werden auf Basis der VDI 2655-Reihe die ISO-Normen (ISO 25178-Reihe) zur Spezifikation und Kalibrierung der optischen Oberflächenmessgeräte weiter entwickelt, und im ISO TC 201 ist die VDI 2656-1 in den Entwurf ISO DIS 11952 „Basic dimensional calibration of SPMs“ umgesetzt.

### 4 Optische Ebenheitsmessungen mit Nanometer-UNSicherheiten

Formmessungen von nahezu ebenen optischen Oberflächen können optisch entweder interferometrisch oder deflektometrisch bestimmt werden. Beide Prinzipien sind in PTB-Messaufbauten realisiert. Eine interferometrische Messung stellt eine Differenzmessung zwischen Referenz- und Messfläche dar. Deshalb muss hier die Referenzfläche zuerst absolut charakterisiert werden, wozu entweder der sog. interferometrische „Drei-Platten-Test“ oder die Deflektometrie eingesetzt werden.

Der „Standard-Drei-Platten-Test“ besteht aus relativen Interferenzmessungen von drei Platten in unterschiedlichen Stellungen [10–13]. Aus diesen relativen Interferenzmessungen kann die absolute Topographie entlang einer einzelnen Linie einer Platte bestimmt werden. Beim erweiterten „Drei-Platten-Test“ wird zusätzlich eine Platte rotiert und man erhält die absolute Topographie für mehrere Linien entsprechend der Anzahl der Rotationsschritte über 360°. Hierbei werden (siehe Bild 7) die Platten A, B und C in vier Kombinationen gegeneinander gemessen: 1. A gegen B, 2. A gegen C, 3. B (nach Drehung) gegen C und 4. A gegen C, wobei C als Mittel vieler Drehstellungen gemessen wird. Die Platte A stellt typischerweise die Referenzfläche des Interferometers dar. Die Platten A und B müssen transparent sein.

Der „Drei-Platten-Test“ hat jedoch für liegende Prüflinge ein intrinsisches Problem, da während des Tests stets eine von den drei Platten umgedreht werden muss und somit auf Grund der Gravitation sich unterschiedlich durchbiegt. Dieser Effekt kann durch FEM-Rechnungen [14] grob abgeschätzt werden, ein Restfehler bleibt jedoch. Die laterale Auflösung hängt hier von der Prüflingsgröße und der Pixelanzahl des Detektors ab.

Bei der Deflektometrie wird die Oberfläche mit einem kollimierten Strahl, der über ein Pen-

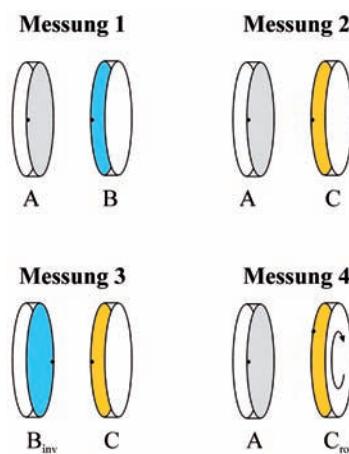


Bild 7:  
Prinzip des „Drei-Platten-Test“.

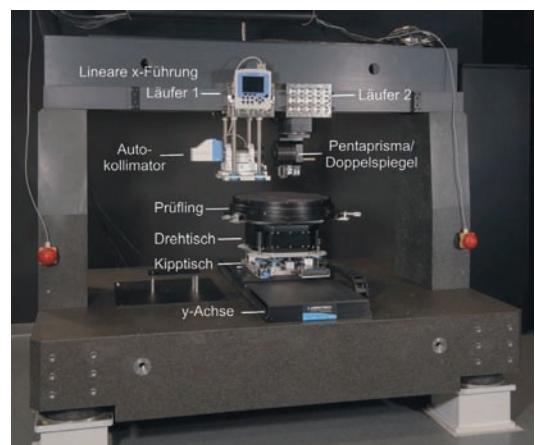
taprisma abgelenkt wird, gescannt. Dabei wird der Winkel des reflektierten Strahls mit einem hochgenauen Autokollimator gemessen. Die laterale Auflösung hängt bei der Deflektometrie vom Strahldurchmesser ab. Durch das Scannen mit einem Pentaprismen werden die Führungsfehler der Scanachse größtenteils eliminiert und es wird möglich, trotz typischer Führungsfehler der Linearche im Mikrometerbereich, Topographiemessungen mit Unsicherheiten im Subnanometerbereich durchzuführen. Die Geradheitsreferenz wird durch den kollimierten Strahl des Autokollimators repräsentiert. Der Strahldurchmesser bestimmt die laterale Auflösung, die typischerweise im Millimeterbereich liegt. Eine Reduzierung des Strahldurchmessers und somit Erhöhung der lateralen Auflösung wird durch einen neuen Ansatz der so genannten „exakten Autokollimation“ möglich. Dabei wird der Prüfling von Messposition zu Messposition durch eine Regelung so nachgekippt, dass der gemessene Winkel gleich Null ist. Anschließend wird der Kippwinkel des Prüflings gemessen. Da der Abtaststrahl nun nur noch als Regelsignal zur Nulldetektion verwendet wird, kann der Strahldurchmesser deutlich reduziert werden [15].

Man unterscheidet in der Deflektometrie die so genannte „Direkt-Deflektometrie“ Bild 8(a) und die „Differenz-Deflektometrie“ Bild 8(b). Die beiden Prinzipien unterscheiden sich in der Bewegung des Pentaprismas/Doppelspiegels und des Autokollimators sowie in der mathematischen Bestimmung der Topographie.

Beim Prinzip der Direkt-Deflektometrie ist der Autokollimator fest und der Doppelspiegel

scannet direkt den Prüfling. Aus der Integration der gemessenen Steigungswinkel erhält man die Topographie.

Beim Prinzip der Differenz-Deflektometrie werden Winkeldifferenzen zwischen festen Wegabständen – den so genannten Shears – gemessen. Dieses Verfahren wird daher auch als „Extended Shear Angle Difference“ (ESAD) bezeichnet, weil es laterale Shears von mm bis cm verwendet. Das ESAD-Verfahren wurde an der PTB vor mehr als 10 Jahren erfunden [16] und in einem Messaufbau implementiert. Um aus den Winkeldifferenzen wieder eindeutige Steigungswinkel zu erhalten, wurde ein entsprechendes mathematisches Verfahren auf Fourier-Basis entwickelt. Dabei hat sich gezeigt, dass es vorteilhaft ist, zwei Shears zu benutzen, deren Verhältnis zwei teilerfremden ganzen Zahlen entspricht [17]. Mit der bestehenden ESAD-Apparatur [18] können mit diesem Verfahren liegende Prüflinge bis zu einer Größe von etwa 350 mm Durchmesser gemessen werden.



(a)

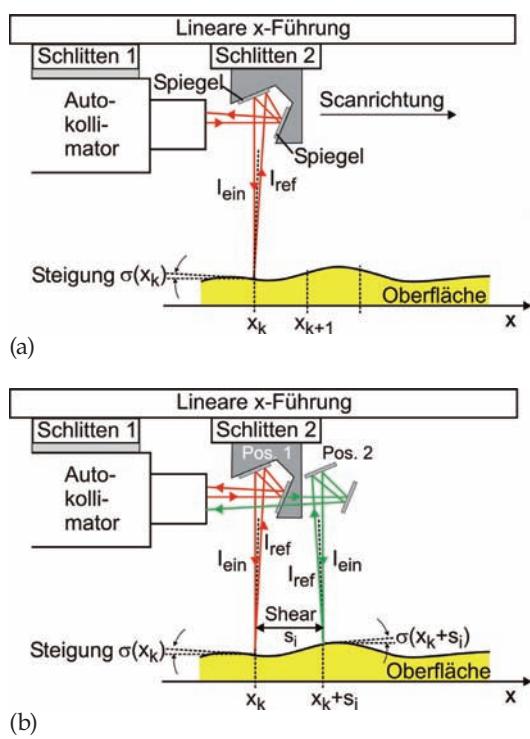
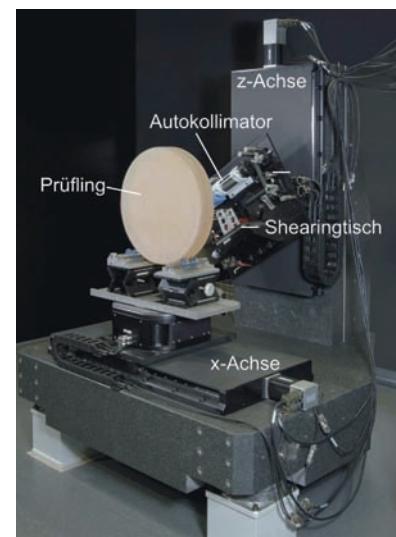


Bild 8:  
Prinzip der (a) Direkt- und (b) Differenz-Deflektometrie.



(b)

Bild 9:  
Die neuen deflektometrischen Messsysteme  
(a) System I, (b) System II.

Da ein großer Bedarf aus Industrie und Wissenschaft an Ebenheitsmessungen auch von größeren und schwereren Prüflingen vorhanden ist, wurden im Jahr 2010 zwei neue deflektometrische Systeme in der PTB installiert [19–21] (siehe Bild 9). System I ist für liegende und System II für stehende Prüflinge konzipiert. Mit diesen Systemen können nun runde Prüflinge mit einem Durchmesser von bis zu 700 mm und lang gestreckte Prüflinge bis zu 1 m gemessen werden. Im System I sind sowohl die Direkt- als auch die Differenz-Deflektometrie, im System II ist die Differenz-Deflektometrie implementiert. Vorteilhaft bei der Direkt-Deflektometrie sind die kurzen Messzeiten sowie der einfache Auswertealgorismus. Vorteilhaft bei der Differenz-Deflektometrie ist, dass eine Probenkippung von Differenzmessung zu Differenzmessung keinen Messfehler verursacht und dass der optische Weg an den Shear-Positionen von Messung zu Messung konstant ist, da der Autokollimator mitfährt.

Mit den beiden neuen Systemen werden Messunsicherheiten im Subnanometerbereich auch für große Prüflinge angestrebt. Die beiden neuen deflektometrischen Systeme werden zurzeit validiert und anschließend im Rahmen von Kundenmessungen und Vergleichsmessungen sowie innerhalb von Forschungsprojekten eingesetzt.

## 5 Formmessung von Sphären, Asphären, Regelflächen und Freiformflächen

Neben Sphären sind rotationssymmetrische Asphären, Regelflächen (z. B. Zylinderflächen) und Freiformflächen viel genutzte Flächentypen optischer Systeme. Diese Komponenten haben eine geringe Rauheit und Welligkeit. Die Messung der absoluten Form dieser Elemente auf der Nanometerskala ist eine große Herausforderung. Anders als bei der Messung ebener Flächen oder der Sphäritätsmessung an Kugelflächen, bei der ein Grundradius kompensiert wird, muss die relative Unsicherheit der Formmessgeräte in allen drei Raumrichtungen sehr klein sein. Die Metrologieentwicklung für diese hohen Anforderungen erfordert neue physikalische Prinzipien in der hochgenauen 3D-Metrologie und adäquate mathematische Auswertealgorithmen und Simulationen zur Bestimmung der Fehlereinflüsse und der resultierenden Messunsicherheit.

Eine erste Entwicklung hochgenauer Formmessung für schwach gekrümmte optische Oberflächen stellt das Traceable Multi Sensor (TMS)-Verfahren dar [22–25], bei dem ein kleines flächenmessendes Interferometer in Schritten über den Prüfling geführt wird (siehe Bild 10). An den einzelnen Positionen wird dann jeweils eine kleine Teil-Topographie aufgenommen.

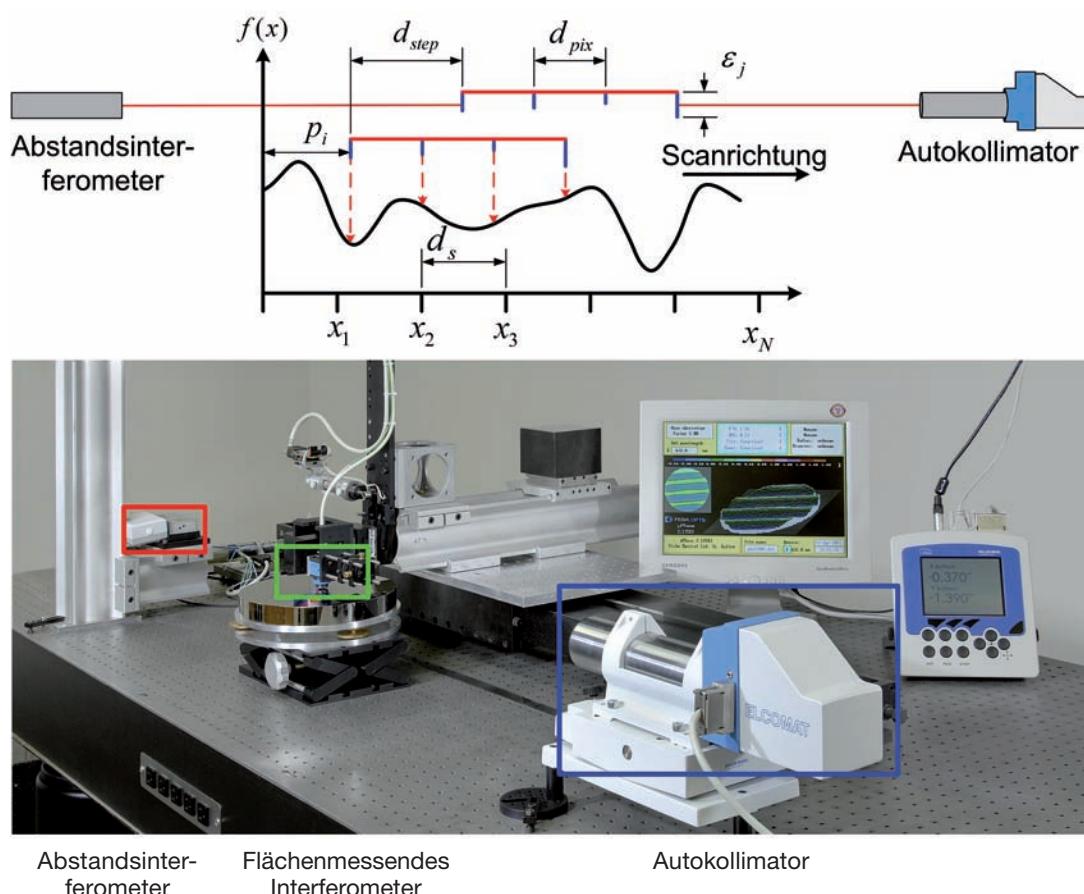


Bild 10:  
Traceable Multi Sensor (TMS) – Prinzip und Mesapparatur mit Linearführung zur Messung schwach gekrümmter optischer Oberflächen.

Das Zusammenfügen dieser Teil-Topographien (Subapertur-Stitching) gelingt nur dann ohne ein Aufschaukeln von Fehlereinflüssen, wenn es mit der Referenzinformation eines Autokolimators gekoppelt wird. Unter Verwendung speziell entwickelter Algorithmen können dann die Fehler der Linearführung und der internen Interferometer – Referenz weitgehend eliminiert werden. Eine Weiterentwicklung, die eine nicht konstante Schrittweite benutzt, konnte das erfassbare Ortwellenlängenspektrum nochmals erweitern [26, 27].

Die Weiterentwicklung dieser Messtechnik für stärker gekrümmte Oberflächen wird insbesondere im Rahmen des Forschungsprojektes „Optical and tactile metrology for absolute form characterization“ des Europäischen Metrologieforschungsprogramms EMRP (Projekt IND10) erfolgen. An dem Projekt sind sieben Nationale Metrologieinstitute, verschiedene Forschungsinstitute, Universitäten und Firmen beteiligt. Neben dem TMS – Verfahren, das mit einem speziellen Subapertur – Interferometer nach dem Tilted-Wave Prinzip kombiniert werden soll [28–30], wird in dem Projekt parallel die Formmessung durch optische und taktile Punktabtastung untersucht. Der Vergleich der beiden grundlegend verschiedenen Messprinzipien erlaubt die Analyse und Reduktion der Fehlereinflüsse der Messverfahren. Ziel der sich über drei Jahre erstreckenden Arbeiten ist es, eine Formmetrologie für stark gekrümmte Oberflächen mit einer Unsicherheit von wenigen 10 nm zu entwickeln und rückgeführte Referenzflächen für die Asphären- und Freiformflächen – Messgeräte verfügbar zu machen.

Für das EMRP-Forschungsprojekt war es in der Findungsphase hilfreich, dass sich das Kompetenzzentrum Ultrapräzise Oberflächenbear-

beitung e. V. (CC UPOB e. V., <http://www.upob.de/>) auf internationaler Ebene als Forum für Messtechnik- und Produktionsmaschinen – Hersteller von hochgenauen optischen Oberflächen etabliert hat. In den Seminaren und so genannten „High Level Expert Meetings“ konnten die Interessen der Industrie mit den Möglichkeiten der Metrologie abgeglichen werden und es wurde sogar ein erster metrologischer Vergleich mit den beiden in Bild 11 gezeigten Asphären mit den verschiedenen auf dem Markt befindlichen Messgeräten durchgeführt.

## 6 Topographiebestimmung von weichen Materialien

Bei der Herstellung moderner Mikrosysteme werden zunehmend neue Materialien wie bspw. Polymere eingesetzt. Die dimensionelle Qualitätskontrolle dieser meist transparenten, darüber hinaus sehr weichen und viskosen Materialien ist besonders herausfordernd. Bei taktilen Schichtdickenmessungen kommt es zu erheblichen systematischen Abweichungen, wenn Schicht und Substrat aus unterschiedlichen Materialien bestehen. Unterschiedliche Deformationen von Substrat und Schicht können bspw. beim Schichtsystem Polymer/Silizium zu systematischen Messabweichungen von einigen zehn Nanometern führen [31, 32].

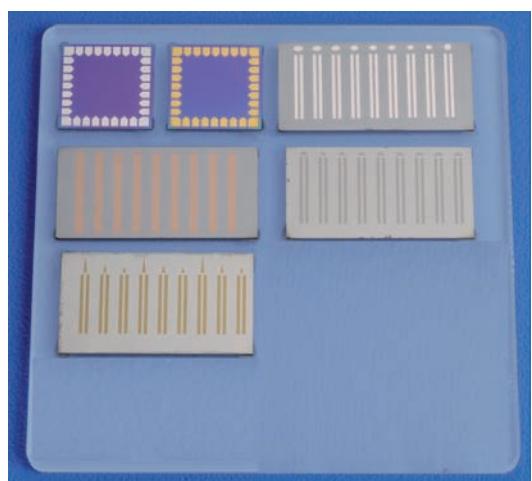


Bild 12:  
Prüfkörper zur Untersuchung systematischer Abweichungen taktil gemessener Polymerschichtdicken.



Bild 11:  
Die Asphären des CC UPOB High Level Expert Meetings und Workshops 2010 (Bild: CC UPOB e. V.).

Zur Untersuchung dieser Effekte wurden drei Metallschichten (200 nm Al, 300 nm Au und 1 µm Cu) und zwei Polymerschichten (4,1 µm SU-8 und 2,2 µm maP) auf Silizium bzw. Siliziumdioxid gefertigt und auf einem Glsträgersubstrat zu einem Prüfkörper zusammengefasst (s. Bild 12). Tastschnitt-Profilmessungen mit unterschiedlichen Antastkräften  $F_A$  und unterschiedlichen Verfahrgeschwindigkeiten  $v$

wurden durchgeführt und die gemessenen Schichtdicken  $d_m$  bestimmt. Zur Ermittlung der „wahren“ Schichtdicke  $d_0$  wurden Messungen mit sehr kleiner Antastkraft durchgeführt.

Für die Metallschichten wurde als kleinste Antastkraft 20  $\mu\text{N}$  und für die Polymerschichten 5  $\mu\text{N}$  verwendet. Alle weiteren gemessenen Schichtdicken bei größerer Antastkraft und mit unterschiedlicher Vorschubgeschwindigkeit wurden mit der auf diese Weise ermittelten Referenzdicke  $d_0$  verglichen. Die mit dieser Methode gemessenen systematischen Abweichungen der Schichtdicke

$$\Delta d = d_m - d_0 \quad (1)$$

sind für die untersuchten Materialien in Abhängigkeit von der Antastkraft in Bild 13 und für unterschiedliche Vorschubgeschwindigkeiten für das Polymer SU-8 in Bild 14 dargestellt. Am deutlichsten ist die Abhängigkeit der gemessenen Schichtdicke von der Antastkraft für Polymere. So ergaben sich bei der für die Rauheitsmessung genormten Antastkraft von

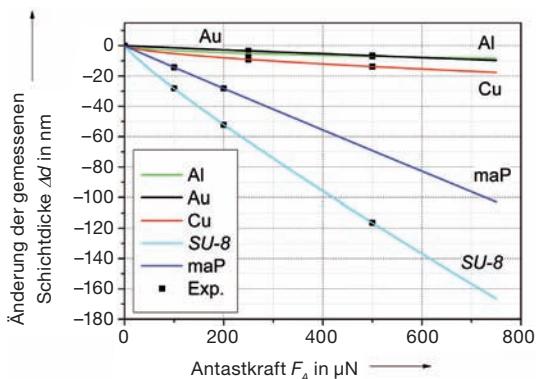


Bild 13:  
Abweichung der gemessenen Schichtdicke  $\Delta d$  mit der Antastkraft  $F_A$  des Tastschnittrades für drei Metallschichten und zwei Polymerschichten auf Siliziumsubstraten ( $r = 2 \mu\text{m}$  Tastspitzenradius,  $v = 50 \mu\text{m/s}$  Vorschubgeschwindigkeit).

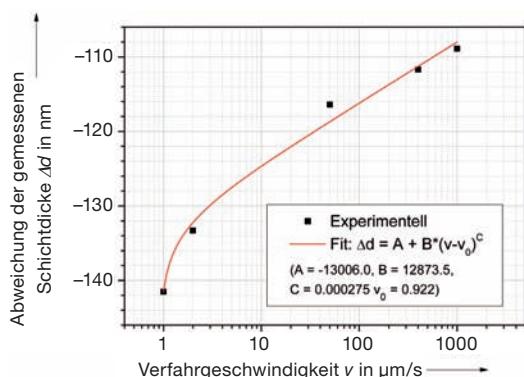


Bild 14:  
Abweichung der gemessenen Schichtdicke  $\Delta d$  mit der Verfahrgeschwindigkeit  $v$  des Tastschnittrades für eine SU-8 Polymerschicht auf einem Siliziumsubstrat ( $r = 2 \mu\text{m}$  Spitzenradius,  $F_A = 500 \mu\text{N}$ ).

$F_A = 750 \mu\text{N}$ , einem Tastspitzenradius von  $2 \mu\text{m}$  und einer Vorschubgeschwindigkeit von  $v = 50 \mu\text{m/s}$  systematische Abweichungen der gemessenen Metallschichten von weniger als  $-20 \text{ nm}$ , der Polymerschichten hingegen von  $-100 \text{ nm}$  bzw.  $-170 \text{ nm}$ . Die Abhängigkeit der systematischen Abweichungen von der Vorschubgeschwindigkeit stellte sich für die untersuchten Polymere ebenfalls als sehr ausgeprägt dar. Die gemessene Schichtdicke des SU-8 änderte sich um mehr als  $30 \text{ nm}$  bei Variation der Vorschubgeschwindigkeit von  $1 \mu\text{m/s}$  auf  $1 \text{ mm/s}$ .

Ziel dieser durch das BMWi-Projekt „MesMik“ unterstützten Untersuchungen ist die Korrektur der systematischen Abweichungen und die Einbringung der erarbeiteten Verfahren in die Normung (s. DIN Normenausschuss 027-03-03 Fertigungsmittel für Mikrosysteme).

## 7 Ausblick

Die neuen Methoden zur Herstellung von Oberflächen mit Nanometer-Präzision eröffnen vielfältige neue und faszinierende Anwendungen in Wissenschaft und Technik. Beispiele sind optimierte Oberflächen für verbesserte Tribologie, um damit energieeffizientere und verschleißärme Werkzeuge und Maschinen oder langlebigere künstliche Gelenke zu realisieren, die Verbesserung der Absorption für eine effizientere Solartechnik, verbesserte und kompaktere Optiken durch asphärisch geformte Oberflächen oder neue, so genannte hybride Optiken, die Nano- und Mikrostrukturen mit Freiformflächen kombinieren und damit sehr leistungsfähig sind: Derartige Funktionalisierungen von Oberflächen werden als eine der wichtigsten Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts angesehen [33]. Zur Herstellung dieser Oberflächen sowie zur Beurteilung der Funktionalität sind zuverlässige und genaue Methoden zur Oberflächencharakterisierung unabdingbar.

Die PTB stellt sich diesen Herausforderungen und erforscht und entwickelt neue Verfahren zur genauen Oberflächencharakterisierung, um den Anforderungen aus Industrie und Wissenschaft gerecht zu werden und damit zum Fortschritt bei diesen neuen Anwendungen beizutragen. Zum Beispiel startet in diesem Jahr mit PTB-Beteiligung das schon angesprochene europäische EMRP-Verbundprojekt, in dem gezielt die Asphären- und Ebenheitsmessung von Oberflächen verbessert werden soll. Wichtige Ziele hierbei sind die Bereitstellung von genauer und rückgeführter Messtechnik für Asphären, die Entwicklung von asphärischen Normalen und die Herstellung der Vergleichbarkeit unterschiedlicher Messverfahren.

Weitere große Herausforderungen für die Oberflächenmetrologie sind die rückgeführte und absolute Messung der 3D-Form von Freiformflächen, und die (langwellige) Messung der Form von Oberflächen, die eine Mikrostrukturierung aufweisen oder mit Oberflächenschichtsystemen versehen sind.

Mit den optimierten Herstellungsmethoden können auch im Bereich der Rauheitsmesstechnik immer besser definierte Normale hergestellt und für die systematische Untersuchung der Eigenschaften sowie die Kalibrierung von Messgeräten für Nanorauheit angewandt werden. Darüber hinaus stellt die Erfassung, Charakterisierung und funktionsorientierte Beschreibung von Oberflächenmerkmalen auf der Nanoskala eine besondere Herausforderung dar, in der verschiedene Fachrichtungen einzubinden sind. Ein wichtiges Beispiel ist der Bereich der Untersuchung der tribologischen Eigenschaften von Oberflächen, bei dem – auf der Nanoskala – dimensionelle, mechanische, thermische und chemische Eigenschaften messtechnisch zu erfassen und für eine Systemoptimierung auch zu modellieren sind.

## Literatur

- [1] V. V. Yashchuk, W. R. McKinney, P. Z. Takacs: Binary pseudo-random grating as a standard test surface for measurement of modulation transfer functions of interferometric microscopes, SPIE Optics and Photonics 2007, "Advances in Metrology for X-Ray and EUV Optics II", San Diego, August 30, 2007
- [2] W. Hillmann, V. Jäger, M. Krystek: Superfeine Raunormale, QZ 42 (1997), S. 76–79
- [3] R. Krüger-Sehm, P. Bakucz, L. Jung, H. Wilhelms: Chirp-Kalibriernormale für Oberflächenmessgeräte = Chirp calibration standards for surface measuring instruments, Technisches Messen, 74 (2007), 11, 572–576, dx.doi.org/10.1524/teme.2007.74.11.572, Oldenbourg. ISSN 0171-8096
- [4] S. Pehnelt, W. Osten: Untersuchung optischer Oberflächenmessgeräte mit einem Chirp-Kalibriernormal, zur Veröffentlichung in tm 2011 eingereicht
- [5] W. Hillmann: Kalibrieren von Tastschnittgeräten zum Messen der Oberflächenrauheit, PTB-Mitteilungen 102, (1992), Heft 1, S. 19–26
- [6] VDI/VDE 2655 Blatt 1.1 Optische Messtechnik an Mikrotopographien, Kalibrieren von Interferenzmikroskopen und Tiefeneinstellnormalen (2008)
- [7] VDI/VDE 2655 Blatt 1.2 Optische Messtechnik an Mikrotopographien, Kalibrieren von konfokalen Mikroskopen und Tiefeneinstellnormalen (2009)
- [8] VDI/VDE 2656 Blatt 1, Bestimmung geometrischer Messgrößen mit Rastersondenmikroskopen, Kalibrierung von Messsystemen (2009)
- [9] T. Dziomba, M. Shaleev, M. Rahlves, J. Seewig, R. Krüger-Sehm: Self-assembled Ge/Si islands as novel nano-roughness standards for Scanning Force Microscopy. In: Proceedings XII. International Colloquium on Surfaces Chemnitz, January 28th and 29th 2008, herausgegeben von M. Dietzsch, Shaker Verlag, Aachen, 175–184 (2008)
- [10] G. Schulz, J. Schwider: Precise measurement of planeness, Appl. Opt. Vol. 6, (1967), No. 6, 1077–1084
- [11] G. Schulz, J. Schwider, C. Hiller, B. Kicker: Establishing an Optical Flatness Standard, Appl. Opt. Vol. 10, (1971), No. 24, 929–934
- [12] U. Griesmann: Three-flat test solutions based on simple mirror symmetry, Applied Optics, Vol. 45, (2006), No. 23, 5856–5865
- [13] U. Griesmann: Three-flat tests including mounting-induced deformations, Optical Engineering Vol. 46, (2007), No. 9, 093601-1–093601-15
- [14] M. Vannoni, G. Molesini: Three-flat test with plates in horizontal posture, Applied Optics Vol. 47, (2008), No. 12, 2133–2145
- [15] M. Schulz, G. Ehret, A. Fitzenreiter: Scanning deflectometric form measurement avoiding path-dependent angle measurement errors, Journal of the European Optical Society: Rapid Publications, (2010), 5, 10026–1–10026–4
- [16] I. Weingärtner, S. Loheide, M. Schulz: Verfahren zur Bestimmung der Topographie einer wenigstens nahezu planaren Oberfläche, Patent: DE19833269C1, (2000)
- [17] C. Elster, I. Weingärtner: Solution to the Shearing problem, Applied Optics Vol. 38 (1999), No. 23, 5024–5031
- [18] R. D. Geckeler, I. Weingärtner: Sub-nm Topography Measurement by Deflectometry: Flatness Standard and Wafer Nanotopography, in Proc. of SPIE 4779, (2002), 1–12
- [19] G. Ehret, M. Schulz, M. Baier, A. Fitzenreiter: A new optical flatness reference measurement system, 110. DGaO, Brescia, Italy, (2009), www.dgao-proceedings.de/download/110/110\_p22.pdf
- [20] G. Ehret, M. Schulz, M. Stavridis, C. Elster: A new flatness reference measurement system based on deflectometry and difference deflectometry, Fringe: 6th International Workshop on Advanced Optical Metrology, (2009), 318–323

- [21] *M. Schulz, G. Ehret, M. Stavridis, C. Elster:* Concept, design and capability analysis of the new Deflectometric Flatness Reference at PTB, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A **616**, (2010), 2–3, 134–139
- [22] *I. Weingärtner, C. Elster:* System of four distance sensors for high-accuracy measurement of topography. Precis. Eng. **28**, (2004), 164–170
- [23] *M. Schulz, C. Elster:* Traceable multiple sensor system for measuring curved surface profiles with high accuracy and high lateral resolution. Opt. Eng. **45**, (2006), 060503
- [24] *C. Elster, I. Weingärtner, M. Schulz:* Coupled distance sensor systems for high-accuracy topography measurement: Accounting for scanning stage and systematic sensor errors. Precis. Eng. **30**, (2006), 32–38
- [25] *A. Wiegmann, C. Elster, M. Schulz, M. Stavridis:* Absolute Topographievermessung gekrümmter optischer Oberflächen mit hoher lateraler Auflösung. DGaO Proceedings, (2008), [http://www.dgao-proceedings.de/download/109/109\\_p28.pdf](http://www.dgao-proceedings.de/download/109/109_p28.pdf)
- [26] *A. Wiegmann, M. Schulz and C. Elster:* Absolute profile measurement of large moderately flat optical surfaces with high dynamic range. Opt. Express **16**, (2008), 11975–1198
- [27] *A. Wiegmann, M. Schulz, and C. Elster:* Improving the lateral resolution of a multi-sensor profile measurement method by non-equidistant sensor spacing. Opt. Express **18**, (2010), 15807–15819
- [28] *G. Baer, E. Garbusi, W. Lydra, W. Osten:* Automated surface positioning for a non-null test interferometer, Optical Engineering **49**, (2010), No. **9**, 095602
- [29] *E. Garbusi, C. Pruss, and W. Osten:* Interferometer for precise and flexible asphere testing, Opt. Lett. **33**, (2008), No. **24**, 2973–2975
- [30] *E. Garbusi and W. Osten:* Analytical study of disturbing diffraction orders in in-line computer generated holograms for aspheric testing, Opt. Comm. Vol. **283**, (2010), No. **13**, 2651–2656
- [31] *U. Brand:* Deformationen beim taktilen Messen von Metalloberflächen, Ingenieurspiegel, (2008), **3**, 76–77
- [32] *U. Brand, V. Nesterov, L. Doering, S. Bütefisch, E. Peiner, S. Büttgenbach, J. Friihau:* Neue taktile Sensoren für Mikro- und Nanotechnik, Technisches Messen, **76**, (2009), 6, 323–331
- [33] Agenda Photonik 2020, Herausgeber: Der Programmausschuss für das BMBF-Förderprogramm Optische Technologien (2010), Download bei <http://www.optischetechnologien.de>

## Nanopositionier- und Nanomessmaschine NMM-1

- Dreidimensionales, hochgenaues Positioniersystem
- Mess- und Positionierbereich: 25 mm x 25 mm x 5 mm
- Auflösung: 0,1 nm • kundenspezifische Antastsensoren



**SIOS Meßtechnik GmbH**  
Am Vogelherd 46  
D-98693 Ilmenau  
Tel.: 03677/6447-0  
E-mail: [info@sios.de](mailto:info@sios.de)  
[www.sios.de](http://www.sios.de)

**SIOS**   
Meßtechnik GmbH

# Charakterisierung von Nanostrukturen auf Substraten der Halbleiterindustrie

**Bernd Bodermann<sup>1</sup>, Jens Flügge<sup>2</sup>, Hermann Gross<sup>3</sup>,  
Akiko Kato<sup>4</sup>, Frank Scholze<sup>5</sup>**

## 1 Einleitung

Bei der Herstellung mikro- und nanoelektronischer Halbleiter-Bauelemente kommen nahezu ausschließlich photolithographische Herstellungsprozesse zum Einsatz: Eine Quarzplatte mit einer elektronenlithographisch strukturierten, optisch wirksamen Schicht, die so genannte Photomasken, dient als Vorlage. Die Strukturen werden i. A. verkleinert auf die mit einer lichtempfindlichen Schicht (Photolack) versehenen Wafer abgebildet, wobei das Verkleinerungsverhältnis in der High-end-Fertigung zur Zeit 1:4 beträgt. Nach der Entwicklung des Photolackes werden in weiteren Schritten wie Ätz- oder Beschichtungsprozessen die gewünschten Strukturen (z. B. Leiterbahnen) auf dem Wafer hergestellt.

Moderne, hochintegrierte Schaltkreise zählen zu den komplexesten industriell hergestellten nanotechnologischen Produkten. Darüber hinaus entwickelt sich die Halbleitertechnik extrem dynamisch. So verdoppelt sich seit ca. 50 Jahren die Anzahl der Schaltkreiskomponenten auf einem Computerchip etwa alle 18 Monate – eine Tatsache, die auch als „Mooresche Gesetzmäßigkeit“ bekannt ist [1]. Dieser Industriezweig stellt daher höchste Herausforderungen für die Weiterentwicklung bestehender sowie die Entwicklung neuer Messtechnik für nanostrukturierte Oberflächen [2]. Die Funktionalität der Bauelemente ist entscheidend von den Strukturdimensionen abhängig. Die wichtigsten Messgrößen sind die Breiten der Strukturen, auch *critical dimensions* oder kurz CD genannt, die Strukturabstände (*pitch*), die Strukturposition auf der Oberfläche (*pattern placement*) sowie das so genannte *overlay*, das heißt die relative Position der Strukturen verschiedener Prozessschritte oder Lagen. Mit der fortschreitenden Reduktion der Strukturdimensionen gehen entsprechend steigende Anforderungen an die Reproduzierbarkeit und die Messunsicherheit einher.

Die dimensionelle Messtechnik in diesem Anwendungsfeld muss dabei einerseits mög-

lichst umfassende Informationen über die Strukturen liefern können und andererseits sehr schnell und zerstörungsfrei arbeiten, um in den industriellen Fertigungsprozess integriert werden zu können. In der Praxis stehen diese Anforderungen oftmals im Widerspruch. Optische Messtechniken sind generell berührungslos, kontaminationsarm und schnell und sind daher gut als Messtechnik für die Prozessentwicklung und -kontrolle geeignet. Allerdings reicht die Auflösung optisch abbildender Systeme zunehmend nicht mehr aus, um Einzelstrukturen z. B. auf aktuellen Si-Wafern dimensionell charakterisieren zu können. Daher haben höchstauflösende Rasterelektronenmikroskope (REM) und auch Rasterkraftmikroskope (Atomic Force Microscope, AFM) die optischen Mikroskope für die CD-Metrologie auf Wafern weitgehend abgelöst. Mit aktuellen Systemen lassen sich hiermit sowohl auf Photomasken als auch auf Wafern sehr gut reproduzierbare CD-Messungen durchführen. Allerdings stellen Aufladungseffekte, Probenkontamination und die relativ komplexe Wechselwirkung bei der Strukturtastung große Herausforderungen dar, die vor allem die Messgenauigkeit dieser höchstauflösenden Mikroskopieverfahren limitieren.

Da im Lithographieprozess die Maske verkleinert auf dem Wafer abgebildet wird, sind die Strukturdimensionen auf der Maske in der Regel um einen Faktor vier größer als auf den Wafern. Für die Charakterisierung von Photomasken können daher hochauflösende optische Mikroskope, welche mit einer Beleuchtungswellenlänge im tiefen ultravioletten (DUV) Spektralbereich arbeiten, sinnvoll eingesetzt werden. Neben CD-Messsystemen mit großer Apertur sind hier auch spezielle optische Messsysteme im Einsatz, die die optische Wirkung einer Photomasken bei der Arbeitswellenlänge derzeitiger Lithographiesysteme von 193 nm bewerten. Beispiele hierfür sind Systeme, die die relative Phasenlage des Lichtes nach der Transmission durch die Maske oder auch die Intensitätsverteilung in der Waferebene eines emulierten Lithographiesystems messen [3, 4].

<sup>1</sup> Dr. Bernd Bodermann, Leiter der Arbeitsgruppe „Höchstauflösende Mikroskopie“ bernd.bodermann@ptb.de

<sup>2</sup> Dr. Jens Flügge, Leiter des Fachbereichs „Dimensionelle Nanometrologie“ jens.fluegge@ptb.de

<sup>3</sup> Dr. Hermann Gross, Arbeitsgruppe „Modellierung und Simulation“ hermann.gross@ptb.de

<sup>4</sup> Dr. Akiko Kato, Arbeitsgruppe „EUV-Radiometrie“ akiko.kato@ptb.de

<sup>5</sup> Dr. Frank Scholze, Arbeitsgruppe „EUV-Radiometrie“ frank.scholze@ptb.de

Im Gegensatz zur optischen Mikroskopie als abbildendem Messverfahren ist die so genannte Scatterometrie als nicht-abbildendes optisches Messverfahren in den zu untersuchenden Strukturgrößen nicht prinzipiell nach unten begrenzt und hat deshalb eine herausragende Bedeutung in der industriellen Messtechnik erlangt. Scatterometrie ist ein Oberbegriff für eine Reihe von optischen Verfahren, die auf der Streuung von Licht oder allgemeiner von elektromagnetischer Strahlung an in der Regel periodisch strukturierten Oberflächen beruhen. Die Bestimmung der dimensionell-geometrischen Struktureigenschaften bei der Scatterometrie erfordert die Lösung des inversen Problems für die Lichtstreuung an strukturierten Oberflächen, d.h., aus dem gemessenen Streulicht wird auf die streuende Oberflächenstruktur zurück geschlossen. Dieses ist in der Regel ohne Vorkenntnisse über die zu charakterisierenden Strukturen nicht eindeutig möglich. Häufig reichen die Designdaten der zu charakterisierenden Strukturen aus, um eindeutige Resultate zu erzielen. Andernfalls ist die Kombination mit unabhängigen Messungen von Strukturparametern mittels höchstauflösender mikroskopischer Verfahren (REM, AFM) erforderlich.

Eine weitere Herausforderung ist die hochgenaue Bestimmung der 2D-Koordinaten der Nanostrukturen auf der Photomaske bzw. dem Wafer, d.h. die *pattern placement*- sowie die *overlay*-Metrologie. Da die Zielstrukturen für die 2D-Koordinatenmessungen in der Regel größer ausgelegt werden können, verwenden diese Messsysteme ebenfalls optische Mikroskope zur Antastung der Strukturen. Diese lassen sich interferometrisch kontrolliert in zwei orthogonalen Achsen über die zu messende Maske bzw. den Wafer bewegen.

Im Folgenden werden die verschiedenen Messsysteme kurz vorgestellt, die in der PTB zur Charakterisierung von Nanostrukturen auf Substraten der Halbleiterindustrie entwickelt wurden und eingesetzt werden. Der aktuelle Stand dieser Metrologiesysteme wird diskutiert und neuere Ergebnisse werden vorgestellt.

## 2 Mikroskopie

### 2.1 Mikroskopisch-optische Strukturbreitenmessung

Derzeit wird in der PTB ein UV-Transmissionsmikroskop mit einer Arbeitswellenlänge von 365 nm für die CD-Metrologie insbesondere auf Photomasken eingesetzt [5, 6]. Das System basiert auf einem modifizierten kommerziellen Mikroskop (Zeiss Axiotron). Die Strukturbreitenmessung erfolgt mit einem Rasterverfahren.

Hierbei wird das Objekt mit einer kleinen Sonde angetastet und die Sonde relativ zum Objekt bewegt, so dass zeilenweise ein „Bild“ des Objektes generiert wird. Für die quantitative Bestimmung von beispielsweise der Breite einer Struktur wird ein modellbasiertes Auswerteverfahren eingesetzt: Die Strukturbreite wird bestimmt durch einen Vergleich des gemessenen mit einem simulierten Helligkeitsbild der Strukturen in der Bildebene des Mikroskops [6, 7]. Die Kantenposition lässt sich aus dem gemessenen Signalprofil der Kante mit Hilfe eines Schwellwertkriteriums bestimmen. Basierend auf einem geeigneten physikalischen Modell der Abbildung stellt dieser Schwellwert die Signalhöhe im Kantenprofil dar, das an der Kantenposition vorliegt. Diese Signalhöhe ist sowohl von den Abbildungsparametern des Mikroskops als auch von den optischen und geometrischen Parametern der abgebildeten Strukturen abhängig. Daraus muss das gemessene Signalprofil prinzipiell für jeden Maskentyp und abhängig von den Strukturdimensionen numerisch simuliert werden. Hierzu wird eine geeignete Modellierung der mikroskopischen Abbildung verwendet, die rigorose Beugungsrechnung, welche sowohl die Vektoreigenschaften des elektromagnetischen Feldes als auch die optischen und topographischen Eigenschaften der zu messenden Strukturen berücksichtigt. Zur Berechnung des rigorosen Beugungsspektrums kann eine Reihe verschiedener numerischer Verfahren eingesetzt werden. Die PTB verwendet für die numerische Lösung der Maxwellgleichung sowohl die Rigorous Coupled Wave Analysis (RCWA) Methode [8] als auch die Methode der finiten Elemente (FEM) [9, 10]. Insbesondere werden in der PTB das am Institut für Technische Optik der Universität Stuttgart entwickelte RCWA-basierte Computerprogramm „MicroSim“ [11] und das auf der FE-Methode basierende Programm „DIP-POG“ des Weierstraß-Institut für Angewandte Analysis und Stochastik (WIAS) in Berlin eingesetzt [12].

Bild 1 zeigt das mittels der RCWA-Methode rigoros modellierte Querschnittsprofil des Mikroskopbildes einer trapezförmigen Chromlinie.

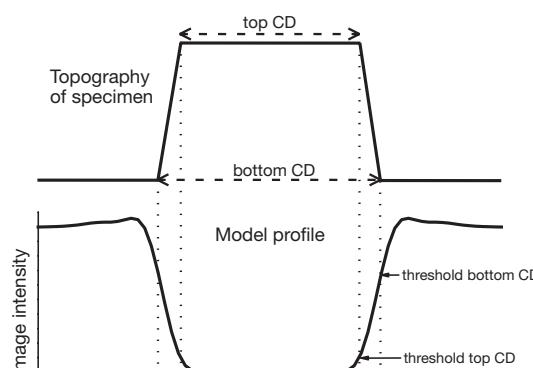


Bild 1:  
Rigorous modelliertes Querschnittsprofil des Mikroskopbildes einer trapezförmigen Linienstruktur und Bestimmung der CD Werte an der Strukturoberseite (top CD) bzw. Unterseite (bottom CD) unter Verwendung des Schwellwertkriteriums.

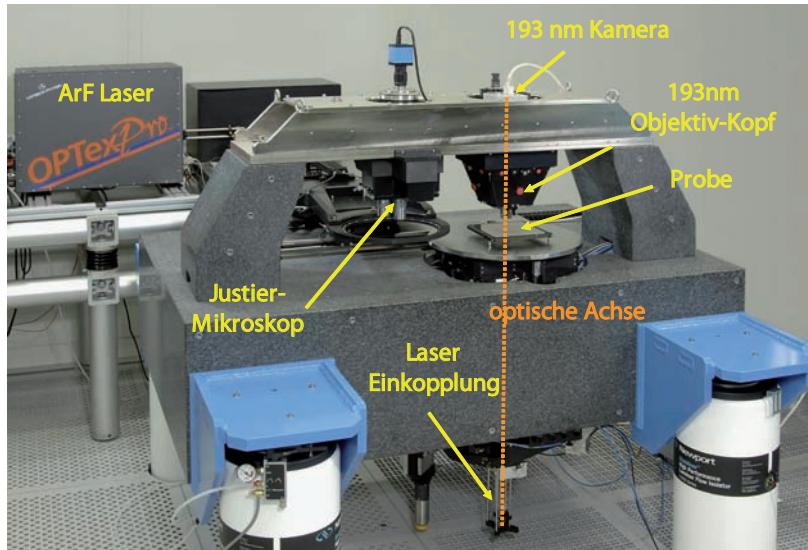
Aus den Simulationsrechnungen können die Schwellwerte für verschiedene definierte Strukturbreiten extrahiert werden, z. B. der Breite bei 50 % der Strukturhöhe (*mean CD*), oder auch, wie im Bild gezeigt, an der Ober- oder Unterseite der Struktur.

## 2.2 DUV Mikroskopie bei 193 nm

Um den ständig wachsenden Ansprüchen in der Maskenmetrologie weiter gerecht werden zu können, wurde in der PTB ein neuartiges, höchstauflösendes Transmissionsmikroskop für rückführbare Strukturbreitenmessungen auf Photomasken entwickelt und aufgebaut, welches im tiefen ultravioletten Spektralbereich bei einer Wellenlänge von 193 nm arbeitet [13]. Dieses System ist ausgelegt, um zukünftig Strukturbreitenmessung an Mikro- und Nanostrukturen mit einer Messunsicherheit von unter 10 nm (95 % Vertrauensintervall) zu ermöglichen. Das ist gegenüber dem bisherigen UV-Mikroskop eine Verbesserung um einen Faktor 2. Mit dem DUV-System werden Strukturen mit Breiten bis hinunter zu etwa 100 nm messbar sein. Zusätzlich bietet dieses System den Vorteil, die Masken der aktuell verwendeten Lithographietechniken bei ihrer Arbeitswellenlänge von 193 nm charakterisieren zu können.

Bild 2 zeigt den fertigen Aufbau des Systems. Um höchste mechanische Stabilität zu gewährleisten, ist das qualitativ sehr hochwertige 193 nm Objektiv (Numerische Apertur = 0.9) in Kombination mit der Tubuslinse fest montiert. Aufgrund der damit fest definierten 400-fachen Vergrößerung beträgt die Objektfeldgröße nur etwa 20 µm × 20 µm. Daher werden die zu messenden Strukturen zunächst unter einem Hilfsmikroskop, welches im grünen Spektralbereich mit 5- bzw. 20-facher Vergrößerung arbeitet, identifiziert und justiert. Danach wird die Probe

Bild 2:  
Aufbau des 193 nm-Mikroskops.



mittels eines Grobpositioniersystems mit einer Positionierunsicherheit von ca. 1 µm unter das 193 nm Messmikroskop transportiert und dort auf einem 6-Achsen Nanopositioniersystem abgelegt, mit dem sie relativ zum Mikroskop mit Nanometergenauigkeit bewegt werden kann. Die Scanbereiche betragen in den beiden Lateralkoordinaten 200 µm bzw. 30 µm (x- bzw. y-Richtung). Entlang der optischen Achse des Mikroskops, d. h. in z-Richtung, beträgt der Scanbereich 20 µm. Zusätzlich lässt sich eine Feinausrichtung der Probe relativ zum Mikroskop durch Kippen der drei Rotationsachsen durchführen. Um die Rückführung auf die SI-Längeneinheit *Meter* bei Messungen im Rasterverfahren bzw. bei der Kalibrierung der lateralen Scanachsen zu gewährleisten, wird die Bewegung der kurzen Scanachse, d. h. der y-Achse, mit einem Interferometer kontrolliert.

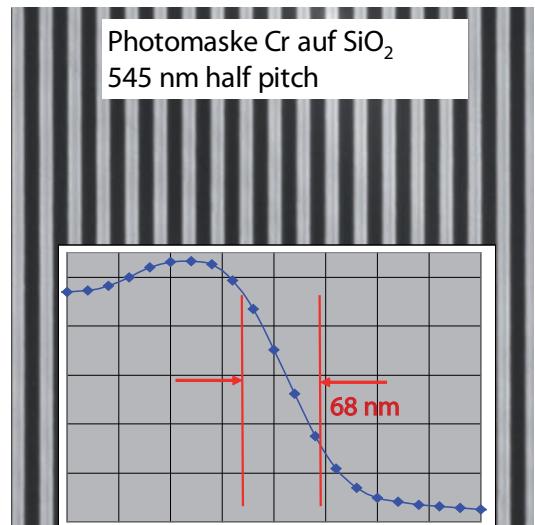


Bild 3:  
Erste Messungen von Strukturen auf einer COG-Photomaske.

Als Lichtquelle dient ein gepulster 193 nm Excimerlaser. Mittels eines speziell entwickelten Verfahrens, welches die Modendispersion in einer Multimodefaser ausnutzt, wird in Kombination mit zwei rotierenden diffraktiv optischen Elementen (DOE) im Beleuchtungsstrahlengang eine homogene und lateral hinreichend incohärente Beleuchtung realisiert, die eine nahezu speckle-freie Abbildung ermöglicht [14]. Die Inhomogenität sowohl im Feld als auch in der Aperturebene beträgt etwa 1 % (rms). Bild 3 zeigt eine erste Messung von Chromlinien mit einer Breite von etwa 545 nm auf einer aktuellen Photomaske. Diese ersten Untersuchungen zeigen, dass die laterale Auflösung des 193 nm-Mikroskops nahezu der theoretischen Auflösung des Systems entspricht. Das Gesamtsystem wird zurzeit evaluiert und fertig gestellt, so dass es in Kürze für Strukturbreitenkalibrierungen zur Verfügung stehen wird.

### 2.3 Elektronenmikroskopische Charakterisierung von Photomasken

Ein spezielles Rasterelektronenmikroskop (REM) wird in der PTB für dimensionelle Messungen von Strukturgrößen wie z. B. CDs auf Photomasken eingesetzt, siehe Bild 4. Dieses *Elektronenoptische Metrologiesystem* (EOMS) besteht aus einer großen Vakuumkammer mit einer 2D-Positioniereinheit mit einem Verfahrberreich von  $300\text{ mm} \times 300\text{ mm}$ . Die Position dieses Verfahrtisches wird mit Laserinterferometern bestimmt. Die Strukturdetektion erfolgt mit einem Niedervolt-Rasterelektronenmikroskop vom Typ Zeiss Ultra, das an der Vakuumkam-

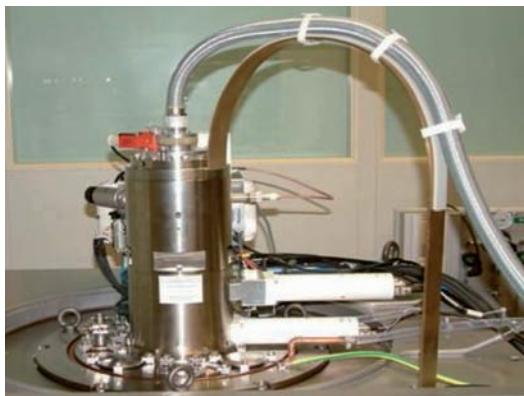


Bild 4:  
Foto des Elektronenoptischen Messsystems (EOMS) im Reinraumzentrum der PTB.

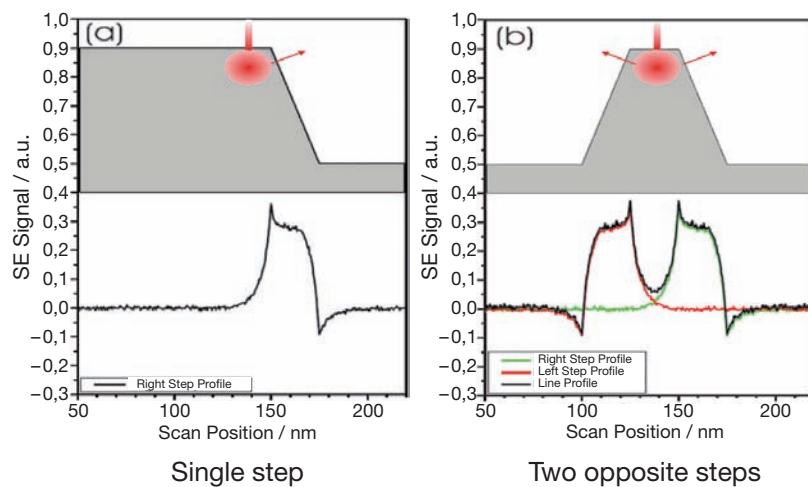
mer befestigt ist. Das Elektronenmikroskop kann simultan Sekundär- und rückgestreute Elektronen mit hoher Auflösung mit in-lens Detektoren erfassen. Die Rückführung der Ablenk-einheiten in der Elektronensäule erfolgt ebenso wie die Korrektur von Verzerrungen im Rasterfeld mit Hilfe der Laserinterferometer.

Um aus dem REM-Bild die Position von Strukturkanten mit geringer Unsicherheit zu bestimmen, ist es notwendig, die Abbildungsmechanismen im REM zu verstehen. Hierzu wurde in der PTB das Programm MCSEM entwickelt, das basierend auf dem Monte Carlo Algorithmus die Streuung der Primärelektronen im Interaktionsvolumen simuliert [15, 16], ein Beispiel ist in Bild 5 gezeigt. Die auf diese Weise über die Zahl der austretenden Sekundärelektronen simulierten Linienprofile zeigen in der Nähe einer Strukturkante ein exponentielles Verhalten. Auf dieser Basis wurde in der PTB ein Kantenoperator entwickelt, der es erlaubt die genaue Position der oberen Ecke der Struktur zu bestimmen [17]. Für sehr kleine Strukturen, bei denen das Wechselwirkungsvolumen beider Kanten signifikant überlappt, wurde ein angepasster Kantenoperator entwickelt. Ein weiteres Ziel zukünftiger Arbeiten ist die Verringerung der Messunsicherheit unter  $10\text{ nm}$ . Hierzu wird auch die Modellierungssoftware MCSEM weiterentwickelt, z. B. durch Berücksichtigung von Aufladungseffekten auf nicht leitenden Materialien.

### 2.4 Rasterkraftmikroskopie

In der Rasterkraftmikroskopie wird eine feine Spitz an einem feinen Auslegerarm, dem Cantilever, an eine zu untersuchende Fläche angenähert. Im dynamischen Modus wird der Cantilever zu Schwingung mit seiner Eigenresonanz angeregt. Durch die bei der Annäherung an die Oberfläche entstehende Kraftwirkung wird die Schwingungsfrequenz des Cantilevers verän-

Bild 5:  
oben: schematischer Schnitt durch eine Linienstruktur mit auftreffendem Elektronenstrahl (rot), der im Material entstehenden Wolke an Sekundärelektronen und den aus der Oberfläche emittierten Sekundärelektronen (ebenfalls rot); unten: simuliertes Profil der Sekundärelektronen; links (a) für eine einzelne Kante; rechts (b) Überlagerung der Profile bei kleiner Linienbreite).



dert. Der am häufigsten verwendete Modus ist ein Abtasten entlang einer Oberfläche, bei der auf eine konstante Cantileverfrequenz geregelt wird, so dass die dazu nötige Höhenbewegung dem Oberflächenprofil entspricht. An Strukturkanten ist diese Aussage nur eingeschränkt gültig, da sich hier die Wechselwirkungskräfte stark ändern. Daher wurden in der PTB genauere Untersuchung des Antastvorgangs an Kanten gestartet. Hierfür wurde ein neuer Antastmodus implementiert, die sogenannte *Vektor Antastung* [18]. Dabei wird die Spitze aus einer Richtung (meist der Normalrichtung) an einen Punkt der Strukturkante nach dem anderen angenähert und dabei jeweils die Schwingungsparameter erfasst.

In der PTB wurde auch ein neuer Abtastkopf mit kombinierter vertikal- und Torsionsschwingungsmodus entwickelt, der für die Antastung von Seitenwänden zusätzliche Informationen bietet [19]. Bild 6 zeigt ein Ergebnis bei der Charakterisierung einer Strukturkante. Die Standardabweichung von 18 Wiederholungsmessungen betrug 0,28 nm. Die Messungen wurden auf der *Nanostation 300* erzielt, einem Positioniersystem für große planare Objekte, welches einen Verfahrbereich von 300 mm aufweist. Die Ergebnisse berücksichtigen bisher noch nicht die Geometrie der Spitze, so dass hier zukünftig weitere Arbeiten notwendig sind.

Mit einer adaptierten SIOS Nanomessmaschine steht in der PTB außerdem ein

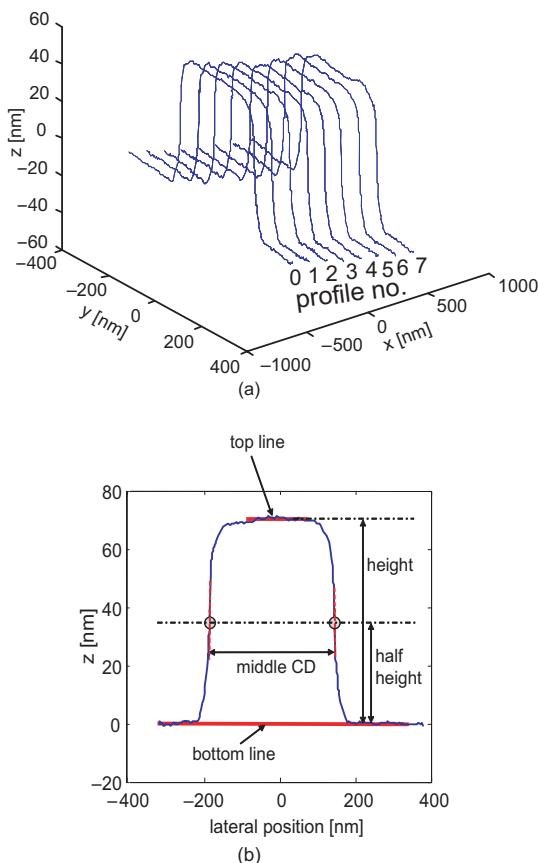


Bild 6:  
AFM-Messungen einer  
Linienstruktur auf einer  
Photomaske.

AFM mit einem großen Messbereich von 25 mm × 25 mm × 5 mm für Kaliberaufgaben zur Verfügung. Neben üblichen Kalibrierungen wie Gitterabständen und Stufenhöhen ist durch eine flexible Software eine hohe Adaption an Sondermessaufgaben möglich [20].

### 3 Scatterometrie

In der PTB werden eine Reihe verschiedenartiger scatterometrischer Messsysteme eingesetzt, um Nanostrukturen dimensionell zu charakterisieren. Das Prinzip scatterometrischer Messungen ist schematisch in Bild 7 dargestellt. Die strukturierte Oberfläche wird in der Regel mit monochromatischem, kollimiertem Licht bestrahlt, wobei entweder (bei so genannten goniometrischen Verfahren) der Einfallswinkel oder (bei spektroskopischen Verfahren) die Wellenlänge des einfallenden Lichtes variiert wird. Gemessen werden die Eigenschaften des an der Probe gestreuten Lichtes, welche durch das geometrische Profil und die räumliche Verteilung der optischen Materialkonstanten bestimmt werden

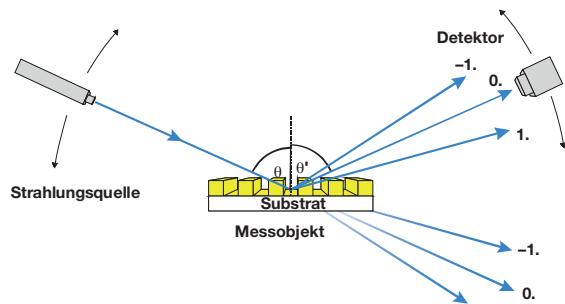
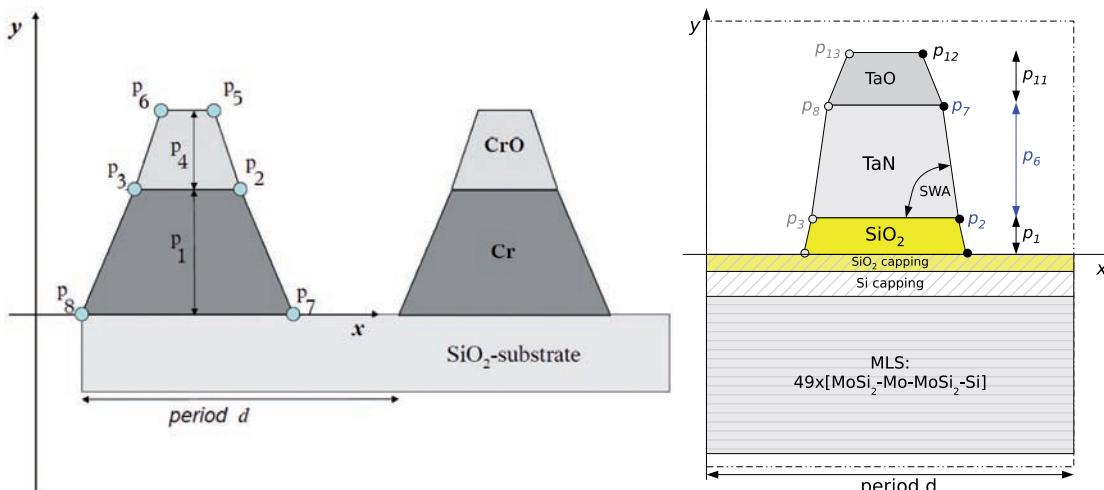


Bild 7:  
Scatterometrisches Messprinzip.

Der Begriff *Streuung* schließt hierbei Reflexion, Transmission und Beugung mit ein. Entsprechend können daher Beugungseffizienzen, Reflexions- oder Transmissionsgrade oder auch der Polarisationszustand des Lichtes gemessen werden. Die Profilparameter wie z. B. Breite, Höhe und Kantenwinkel von Gitterlinien oder bei Bedarf auch ihre optischen Materialkonstanten werden indirekt aus den gemessenen Lichteigenschaften bestimmt. Die Lösung des inversen Problems entspricht hier also einer Profilrekonstruktion. Bild 8 zeigt links den Querschnitt einer aktuellen CoG-Lithographie-Maske (CoG: Chrom on Glas) mit einer Periodizität in x-Richtung und trapezförmigem Aufbau der Gitterstege. Rechts ist eine typische EUV-Maske dargestellt, wie sie zukünftig in der EUV-Lithographie unter Verwendung elektromagnetischer Strahlung im extrem-ultravioletten (EUV) Wellenlängenbereich um 13,5 nm eingesetzt werden soll.



### 3.1 Instrumentierung in der PTB

Die PTB verfügt über mehrere scatterometrische Messeinrichtungen sowohl für den optischen Spektralbereich bis herunter zu 193 nm als auch im kurzwelligen EUV-Spektralbereich. Bild 9 zeigt exemplarisch zwei wichtige Messsysteme, welche für dimensionelle Metrologie für die Halbleiterindustrie eingesetzt werden, das DUV- [21] und das EUV-Scatterometer [22], die beide nach dem goniometrischen Prinzip funktionieren, d. h. Messung mit monochromatischer Strahlung unter verschiedenen Eintritts- und Austrittswinkeln (siehe Bild 7).

Bild 10 zeigt einen Vergleich von CD-Messergebnissen, wie sie mit beiden Scatterometern auf einer EUV-Maske an verschiedenen Mess-

positionen gewonnen wurden. Die Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung im Bereich von wenigen nm und eine sehr gute Korrelation zu den ebenfalls dargestellten Ergebnissen, welche mit einem kommerziellen REM zur Strukturbreitenmessung vom Hersteller der Maske, dem Advanced Mask Technology Center (AMTC) in Dresden, gemessen wurden.

### 3.2 Mathematische Modellierung in der Scatterometrie

Um aus den gemessenen Lichteigenschaften die Strukturparameter ableiten zu können, muss wie oben erwähnt das inverse Beugungsproblem gelöst werden, d. h. es wird die Struk-

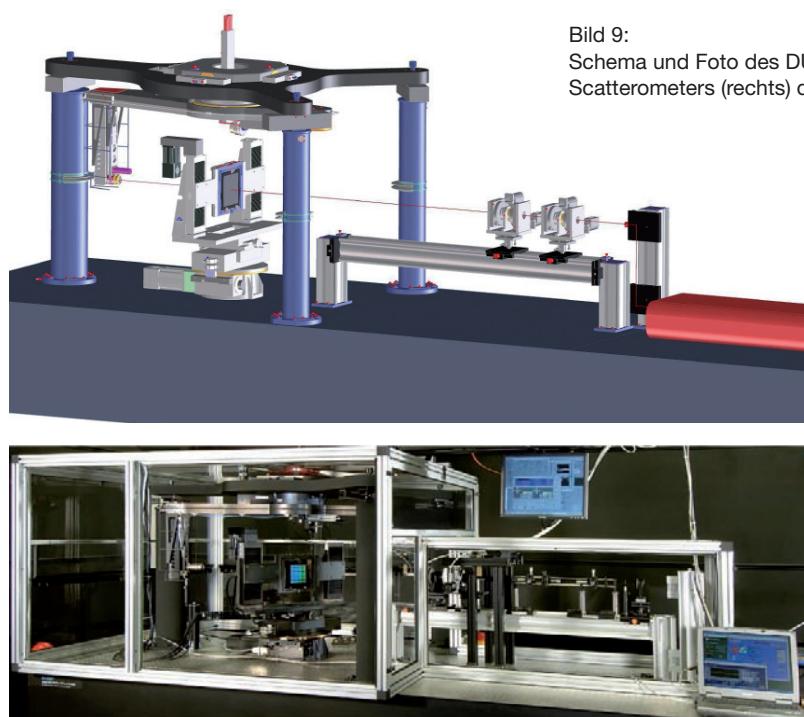


Bild 9:  
Schema und Foto des DUV- (links) sowie des EUV- Scatterometers (rechts) der PTB.

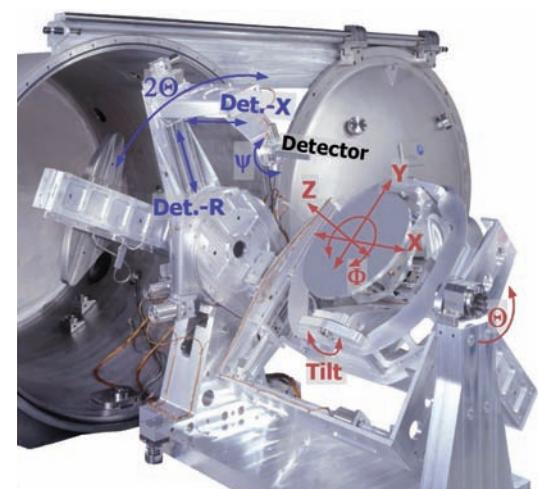


Bild 8:  
Zwei typische Masken:  
Links eine CoG-Lithogra-  
phiemaske mit Cr/CrO  
Absorberstrukturen auf  
Quarzglas und rechts  
eine EUV-Maske mit  
Stegen aus TaO, TaN und  
SiO<sub>2</sub> über einem MoSi<sub>2</sub>-  
Multilayer.

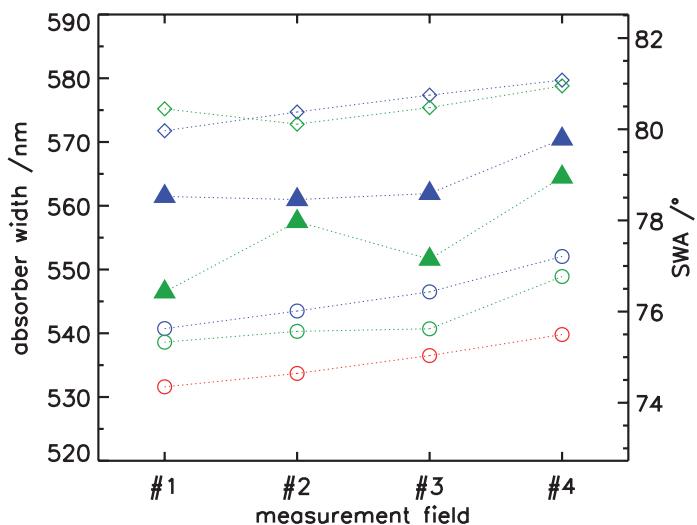


Bild 10:  
Vergleich von Strukturbreitenmessergebnissen auf einer EUV-Maske, gemessen mit dem EUV- sowie dem DUV-Scatterometer der PTB sowie einem kommerziellen CD-REM des AMTC. Für die Scatterometrie (Blau: DUV und Grün: EUV) sind die Breite am Fuß (Rauten) und an der Linienoberkante (Kreise) dargestellt. Die gefüllten Dreiecke zeigen den Kantenwinkel (rechte Skale). Die Werte des CD-SEM sind als rote Kreise dargestellt.

turgeometrie gesucht, die die Messergebnisse am besten widerspiegelt. Hierfür wird für verschiedene mögliche Strukturgeometrien das gestreute Licht, das Scatterogramm, winkel- oder wellenlängenabhängig berechnet (Lösung des direkten Beugungsproblems) und mit dem gemessenen Scatterogramm verglichen. Mit Hilfe nichtlinearer Optimierungsverfahren lassen sich dann die Strukturparameter systematisch variieren, bis eine optimale Übereinstimmung gefunden und damit die Strukturgeometrie rekonstruiert ist.

Für die vorliegende Beleuchtungsgeometrie werden unter Verwendung der geometrischen und optischen Parameter der Probe die Effizienzen und Phasenverschiebungen für die verschiedenen Beugungsrichtungen rigoros unter Verwendung beispielsweise der bereits in Abschnitt 2.1 genannten Methoden RCWA bzw. FEM berechnet. Aus Gründen des numerischen Aufwands werden hierbei eine Reihe von Vereinfachungen vorgenommen. So werden im Allgemeinen nur begrenzte Wechselwirkungsvolumina mit einer typischen Größe von bis zu wenigen 10 Wellenlängen berechnet und das einfallende Licht als monochromatische ebene Welle approximiert. Sehr häufig beschränken sich die Rechnungen auf in einer Dimension streng periodische Gitter (Liniengitter). Die Maxwell-Gleichungen als allgemeine Beschreibung der Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in Materie reduzieren sich dann auf die skalare Helmholtz-Gleichung der Form  $\Delta u(x, y) + k^2 u(x, y) = 0$  für die z-Komponente  $u$  des elektrischen oder magnetischen Feldes (TE

oder TM Polarisation). Für die Lösung des so beschriebenen direkten Problems wird in der PTB unter anderem das Programm paket DIPOG des WIAS [23] eingesetzt.

Um aus den gemessenen Scatterogrammen die Profilparameter der Nanostrukturen bestimmen zu können, werden u. a. least-square (LSQ) Optimierungsverfahren angewandt, um die gewichtete Summe der quadratischen Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Intensitäten zu minimieren. Die Optimierung erfolgt mit gradientenbasierten Verfahren. Die Ergebnisse einer solchen Optimierung sind nicht notwendigerweise eindeutig. Im Rahmen realistischer Parameterräume kann jedoch i. d. R. durch geeignete und günstige Wahl ausreichend vieler Messgeometrien die Eindeutigkeit der Optimierungsrechnung gewährleistet werden [24]. Systematische Untersuchungen anhand von simulierten Daten als auch von realen Messdaten an verschiedenen Proben zeigten, dass für praktisch relevante Fälle eine gute Konvergenz und Eindeutigkeit erreicht wird [25].

Alternativ zur LSQ-Optimierungsmethode kann auch die Maximum Likelihood – Schätzung als Methode zur Bestimmung der Strukturparameter angewandt werden, wobei neben den Geometrieparametern auch die Messunsicherheiten der Streueffizienzen direkt aus den Messdaten geschätzt werden können. Damit kann die Konsistenz zwischen Eingangsdaten und Auswertemodell geprüft werden.

### 3.3 Abschätzung der Messunsicherheiten

Für ein Messverfahren sind neben den Unsicherheiten in den direkten Messgrößen, hier z. B. die gemessenen Effizienzen des Streulichtes, auch Unsicherheiten aufgrund der Modellierung des Messprozesses zu berücksichtigen. Dieses gilt natürlich insbesondere auch für ein inverses Messverfahren wie die Scatterometrie [26]. Die Unsicherheiten der eigentlichen Messgrößen, der Strukturdimensionen, sind entscheidend abhängig vom verwendeten Strukturmodell. Da reale Strukturen immer komplexer sind als ein parametrisches Strukturmodell, welches endlich viele Parameter verwendet, ist das Modell stets eine Approximation, die einen Kompromiss darstellt zwischen einem handhabbaren numerischen und messtechnischen Aufwand und einer möglichst detailgetreuen Darstellung der Strukturen. Für eine belastbare Messunsicherheitsabschätzung müssen daher auch die Unsicherheiten und die systematischen Messabweichungen aufgrund der verwendeten Näherungen abgeschätzt werden. Vorwissen wie z. B. die Designdaten der Strukturen oder ggf. auch Ergebnisse anderer Messverfahren erleichtern die Wahl des

Messunsicherheitsbeiträge durch			
Parameter	Intensitätsrauschen (1 %)	Unsicherheit der Dicke der Reflexionsbeschichtung (0,5 nm)	Nichtberücksichtigung der Kantenrauheit, 2,8 nm (rms)
CD top	0,50 nm	1,4 nm	2,4 nm
CD bottom	0,74 nm	1,7 nm	8,5 nm
CD (50 % Höhe)	0,12 nm	0,11 nm	3,2 nm
Höhe	0,07 nm	0,10 nm	0,33 nm
SWA	0,6°	1,5°	5,4°

optimalen Strukturmodells und die Auswertung der scatterometrischen Messung.

Die Einflüsse der Unsicherheiten in den direkten Messgrößen auf die zu messenden Geometrieparameter können mit den bekannten Monte-Carlo-Verfahren oder, sofern die Messunsicherheiten ausreichend klein sind, auch mit dem Kovarianzverfahren ermittelt werden [27]. Beide Verfahren sind mathematisch fundiert und liefern i. A. verlässliche Fehlerschätzungen. Tabelle 1 zeigt Unsicherheitsbeiträge aufgrund dreier signifikanter Einflussgrößen abgeschätzt für eine Beispilmessung an einer EUV-Maske. Selbstverständlich müssen auch die Unsicherheitsbeiträge für alle weiteren Einflussparameter bestimmt werden, um ein komplettes Messunsicherheitsbudget aufstellen zu können.

Die Auswirkungen der verwendeten Näherungen auf die zu messenden Geometrieparameter lassen sich ermitteln, indem entsprechend komplexere Strukturmodelle durch Hinzufügen zusätzlicher Strukturparameter eingeführt und getestet werden. Die Varianzen dieser Parameter werden, wie bei den direkten Messgrößen, durch Fehlerpropagation abgeschätzt. Ein zusätzlicher Strukturparameter kann als signifikant bewertet werden, wenn die resultierende Varianz hinreichend klein ist und wenn seine Hinzunahme das Optimierungsergebnis deutlich verbessert. Auch mögliche Korrelationen unter den Parametern sind sorgfältig zu betrachten.

In [28] sind die Ergebnisse einer solchen Untersuchung für die Auswirkung von Dickenvariationen der (SiO<sub>2</sub>/Si)-Cappingschichten und des MoSi-Vielschichtensystems einer typischen EUV-Maskenstruktur (vgl. Bild 9) beschrieben. Dabei zeigten sich u. a. deutliche Korrelationen in der Parameterbestimmung der Dicke der SiO<sub>2</sub>-Cappingschicht und des Kantenwinkels (Side Wall Angle, SWA), die die höheren Unsicherheitsbeiträge für die Bestimmung der top-CD und der bottom-CD im Vergleich zur mittleren CD in 50 % der Strukturhöhe erklären.

Darüber hinaus gibt es jedoch auch komplexe Struktureigenschaften wie z. B. die Kantenrauheit, die sich nur mit sehr hohem numerischen Aufwand rigoros modellieren lassen. Für die Abschätzung des Einflusses dieser

Parameter werden daher bisher vereinfachte analytische Ansätze verwendet. Für Objekte, die groß gegenüber der Wellenlänge des verwendeten Lichtes sind, kann die Streuung mit der Näherung der Fraunhofer-Beugung hinreichend gut beschrieben werden. Unter Nutzung dieses Ansatzes konnte gezeigt werden, dass für die Beugungsintensitäten an einem Gitter mit Kantenrauheit eine zum Debye-Waller-Faktor aus der Röntgenbeugung analoge Beziehung gilt [29]. Diese Beziehung wurde genutzt, um die Abschwächung der Beugungsintensitäten durch die Kantenrauheit zu bestimmen. In einer numerischen Simulation konnte gezeigt werden, dass der Einfluss einer realistischen Kantenrauheit auf die rekonstruierten Parameter des Linienprofils für die EUV-Maske signifikant ist (s. Tabelle 1). Dazu wurden die Beugungsintensitäten für eine ideale Linienstruktur (Kantenwinkel 90°, d. h. die top-CD ist gleich der bottom-CD) berechnet, mit dem Dämpfungsfaktor für verschiedene Werte  $\sigma$  der Kantenrauheit multipliziert und für die Profilrekonstruktion eingesetzt. Die Ergebnisse in Bild 11 zeigen, dass Kantenrauheit zu systematischen Abweichungen insbesondere des Kantenwinkels und damit auch der top- und bottom-CD führt. Üblicherweise ist die tatsächliche Rauheitsamplitude nicht bekannt, kann daher nicht korrigiert werden und wird in der Auswertung bisher vernachlässigt. In Tabelle 1 ist als „Unsicherheitsbeitrag“ eine realistische Abschätzung für die resultierende systematische Messabweichung angegeben.

Derzeit werden in der PTB Untersuchungen durchgeführt um in einer klassischen LQ-Optimierung oder Parameterschätzung mit Maximum Likelihood die Rauheit als weiteren Parameter einzuführen und diese Effekte um diese systematische Abweichung zu korrigieren.

#### 4 Längen- und Geradheitsmessungen mit dem Nanometerkomparator

Um Längenmessaufgaben mit höchster Präzision durchführen zu können, wurde von der PTB in Zusammenarbeit mit der Dr. Johannes Heidenhain GmbH ein Komparator (Nanome-

Tabelle 1:  
Messunsicherheitsbeiträge für die Rekonstruktion von Linienprofilen.

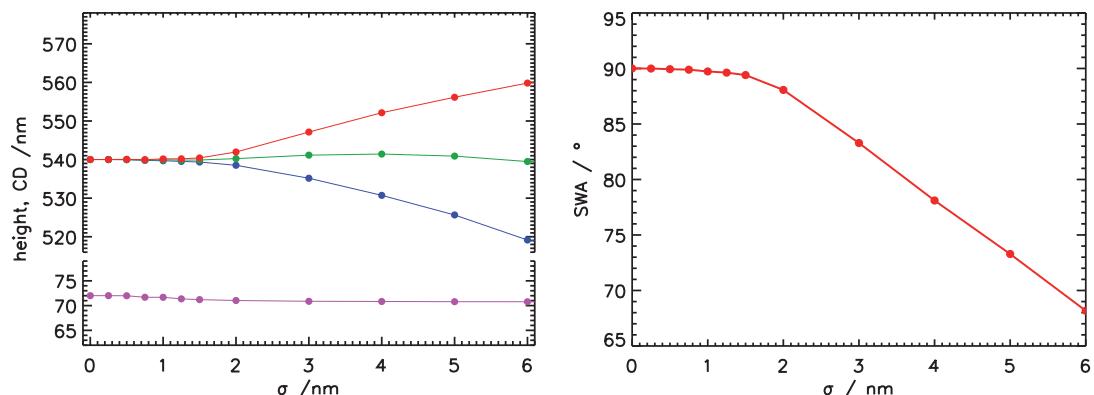
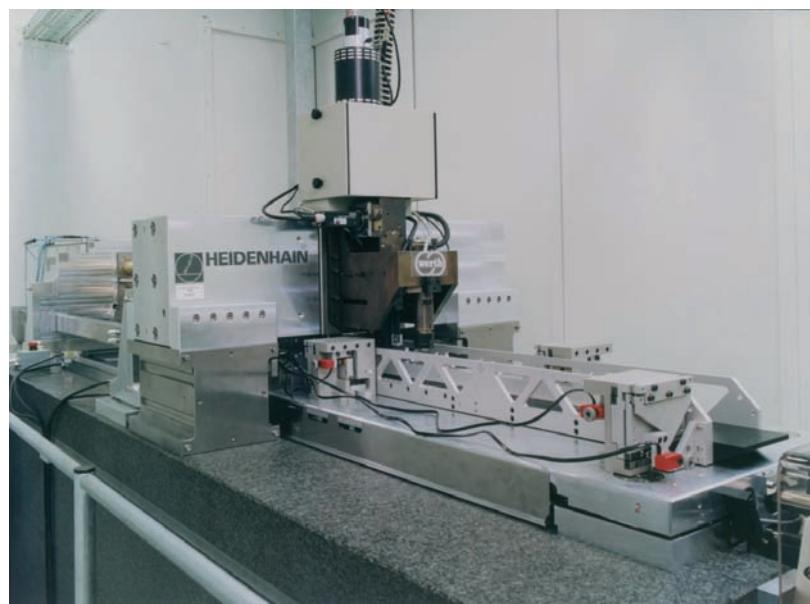


Bild 11:  
Einfluss der Rauheit auf die rekonstruierten Strukturparameter; die rekonstruierte top-CD (blau) nimmt mit zunehmender Rauheit systematisch ab und die rekonstruierte bottom-CD (rot) zu, wo hingegen mittlere CD (grün) und Strukturhöhe (magenta) relativ stabil sind; rechts: entsprechende Korrelation des rekonstruierten Kantenwinkels zur Kantenrauheit.

terkomparator) zur Kalibrierung von Längenmesssystemen und Strichteilungen entwickelt. Der Nanometerkomparator besteht aus einem massiven Granitbett von 70 cm Dicke, auf dem ein luftgelagerter Schlitten das Messobjekt verschiebt. An einer Brücke über den Schlitten wird ein Mikroskop oder Abtastkopf zur Detektion der Messstrukturen angebracht wie in Bild 12 zu sehen ist.

Die Kernkomponente des Komparators ist ein Laserinterferometer zur Messung der Verschiebung des Schlittens. Die Interferometerstrecke ist mit einem Membranbalg gekapselt und verläuft so komplett in Vakuum. Die Interferometeranordnung ist vollständig differentiell, so dass Bewegungen durch Ausdehnung und Verbiegungen des Granits kompensiert werden. Mehr zur Konstruktion des Komparators und zu Messergebnissen an inkrementellen Maßstabmesssystemen ist in [30, 31] zu finden.

Bild 12:  
Foto des Nanometerkomparators.



Zur Erfassung von Einzelstrukturen wird der Nanometerkomparator mit einem Mikroskop betrieben [32]. Ähnlich wie beim UV-Mikroskop (Abschn. 2.1) werden die Strukturen mit einem feststehenden Spalt bei gleichmäßiger Bewegung der Probe im Rasterscanverfahren abgetastet und das Strukturprofil synchron mit den interferometrischen Positions倅erten digital erfasst. Die Stabilität der Messungen mit dem Nanometerkomparator wird seit 4 Jahren anhand von Suprasil Strichmaßstäben verifiziert. In Bild 13 ist exemplarisch die Messabweichung für die Gesamtlänge von 280 mm eines Maßstabes über die letzten vier Jahre dargestellt [33, 34].

Die Längendarstellung kann mit dem Nanometerkomparator über lange Zeiträume im Nanometerbereich gewährleistet werden. Entsprechende Stabilitäten konnten mit anderen Messgeräten bisher nicht nachgewiesen werden.

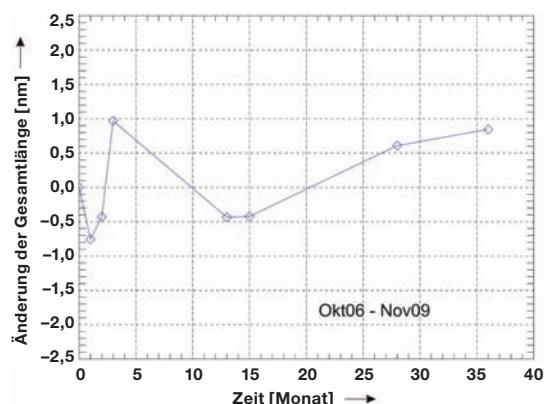


Bild 13:  
Langzeitstabilität der Messung eines Suprasil Strichmaßstabes auf dem Nanometerkomparator.



Bild 14:  
Positionsmeßungen auf einer Photomaske mit dem Nanometerkomparator.

Der Nanometerkomparator verfügt über eine breite Auflagefläche, so dass auch Masken und 300 mm Wafer aufgelegt werden können. Gemessen werden wie bei einem Strichmaßstab die Strukturabstände entlang einer Spur, die 1D-Koordinaten. Bisher wurde auf dem Nanometerkomparator die Längenteilung auf einer Lithographiemaske gemessen (s. Bild 14). Die Messung wurde in zwei um 180° gedrehten Orientierungen durchgeführt. Die Lagerung erfolgte in drei Punkten und wurde nicht mit gedreht. Die Abweichungen der Messungen in den zwei Orientierungen aufgrund der asymmetrischen Dreipunktlagerung wurden entsprechend einer FEM-Analyse korrigiert. Aufgrund der sehr guten Strukturqualität auf der Maske konnte unabhängig von der Orientierung eine Wiederholbarkeit im Bereich von 1,5 nm erreicht werden, wie in Bild 15 dargestellt.

Eine Weiterentwicklung des Nanometerkomparators verfolgt zwei Ziele: Die Messung der Geradheit [35] und die Verringerung der Messunsicherheit. Zur stabilen Lagerung der Messobjekte mit starrer Verbindung zu den Messspiegeln wurde eine Zerodurwanne mit integriertem Längsspiegel gefertigt. Zur Gerad-

heitsmessung sollen zwei Verfahren zur Korrektur der Spiegelabweichungen angewendet und verglichen werden. Zum einen das klassische Umschlagverfahren und zum anderen das „Traceable Multi Sensor“ (TMS) Verfahren [36]. Das TMS verwendet mindestens drei parallele Interferometer, um die Abstände zum Messspiegel zu bestimmen. Zusätzlich muss wegen möglicher Offsetfehler in den drei Interferometern der Winkel der Interferometer relativ zum Spiegel gemessen werden. Der Nanometerkomparator ist bereits mit einem hochauflösenden Winkelinterferometer im Vakuum ausgestattet, um die Winkelabweichungen der Führung zu korrigieren. Die Messergebnisse der drei Interferometer ergeben ein System linearer Gleichungen, die nach dem Verfahren der kleinster Fehlerquadrat geschätzt werden.

Das in Bild 16 dargestellte Y-Planspiegel-Interferometer wurde so ausgelegt, dass es für das TMS-Verfahren anwendbar ist. Hierzu werden drei Strahlen in nicht-äquidistanten Abständen sowohl auf die Prüflingsoberfläche (Längsspiegel) als auch auf den festen Referenzspiegel ausgerichtet und jeweils zur Interferenz gebracht. Zur Untersuchung des Einflusses der Fertigungs- und Justagetoleranzen des Längsspiegels an der Messobjektaufnahme sowie des Y-Interferometers wurde eine Simulationsumgebung für das TMS-Verfahren aufgesetzt, siehe Bild 16 (rechts). Die Machbarkeitsstudie zum TMS-Verfahren hat ergeben, dass Unsicherheiten im Bereich von unter 1 nm für die Geradheitsmessung am 1.5D-Referenzkomparator bei den gegebenen fertigungs- und justagetechnischen Randbedingungen sowie am Nanometerkomparator vorliegenden Führungsabweichungen erzielbar sind.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Dieser Artikel gibt einen kurzen Überblick über die aktuellen Aktivitäten der PTB im Bereich der Charakterisierung von Nanostrukturen

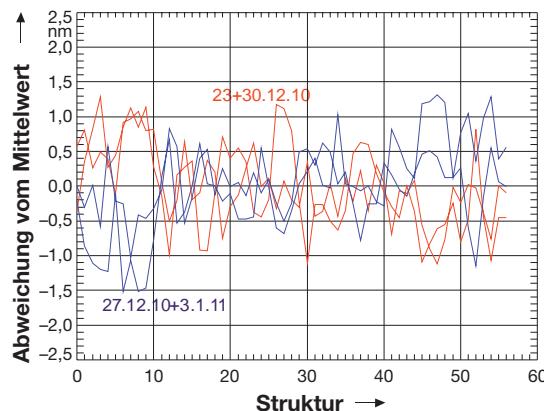
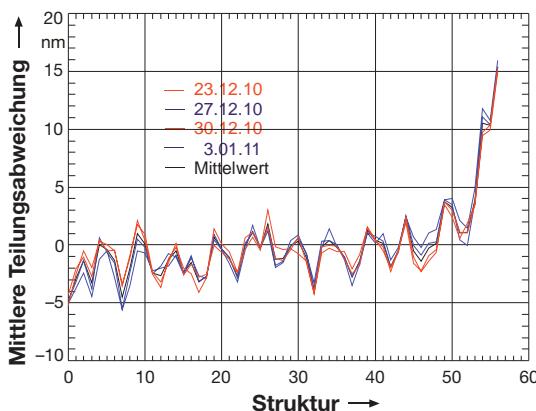
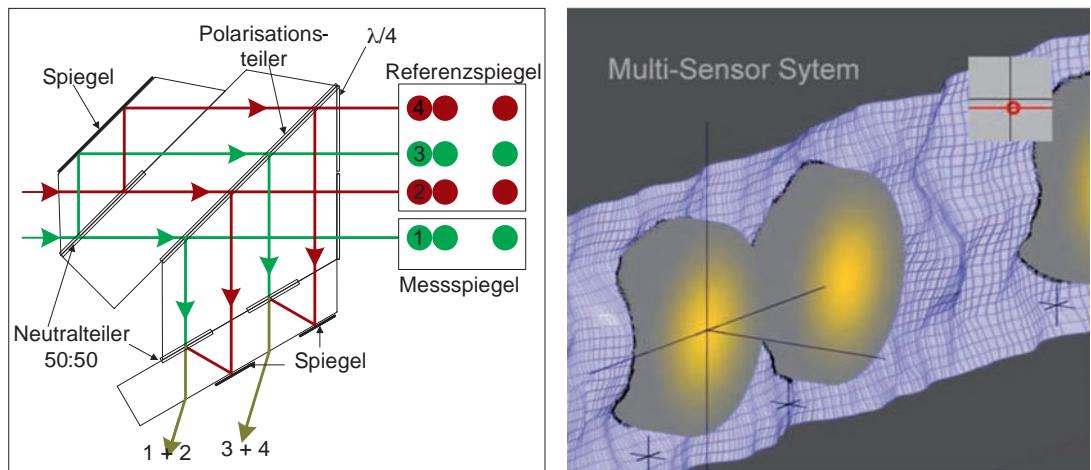


Bild 15:  
Teilungsabweichungen.

Bild 16:  
Links: Prinzip des Heterodyn-Planspiegelerinterferometers für eine Geradheitsmessung nach dem TMS Verfahren. Rechts: Simulation des Einflusses einer synthetischen Topographie auf die Geradheitsmessung.



auf Substraten der Halbleiterindustrie. Die verschiedenen optischen, elektronenoptischen und taktilen Mikroskopieverfahren sowie die scatterometrischen Verfahren vom sichtbaren bis in den EUV Spektralbereich ergänzen sich sehr gut im Bereich der dimensionellen Charakterisierung der Strukturen sowohl auf Masken als auch auf Wafern. Dieses gilt insbesondere für die sehr herausfordernde Strukturbreitenmetrologie. So sind die höchstauflösenden kraft- und elektronenmikroskopischen Systeme ideal, um einzelne Strukturen im Detail hochgenau zu charakterisieren. Scatterometrische Verfahren dagegen sind ideal, um periodische Strukturen sehr schnell und mit hoher Reproduzierbarkeit zu charakterisieren. Der Einsatz verschiedener Wellenlängen ermöglicht es, die Sensitivität scatterometrischer Messungen für ein Messproblem zu optimieren. In Kombination mit den einzigartigen Messunsicherheiten, die der Nanometerkomparator zumindest für 1D-Positionsmessungen und für Geradheitsmessungen liefern wird, ist die PTB damit sehr gut aufgestellt, um die Halbleiterindustrie in Europa und darüber hinaus bei den genannten, zentralen und herausfordernden metrologischen Fragestellungen, der CD-, pattern placement- und overlay-Metrologie, zu unterstützen. Dies gilt in besonderem Maße für die in Europa sehr gut aufgestellte Messtechnikindustrie für diesen Industriezweig. Die PTB unterstützt die dimensionelle Metrologie an Nanostrukturen für die Halbleiterindustrie zusätzlich durch aktive Mitwirkung bei der Entwicklung und durch die Kalibrierung geeigneter Referenzstandards [37]. Ein in diesem Jahr startendes internationales Projekt im Rahmen des „European Metrology Research Program“ wird unter anderem die Entwicklung von Wafer-basierten Standards für die Scatterometrie zum Ziel haben. Um den ständig und rapide steigenden metrologischen Anforderungen auch zukünftig gerecht werden zu können, wird in allen genannten Bereichen

auch zukünftig intensiv an Verbesserungen und notwendigen Erweiterungen gearbeitet. Beispielhaft sei hierfür genannt:

- Vorbereitung der Messtechnik für zukünftige Lithographieverfahren, wie z. B. die EUV-Lithographie
- Weiterentwicklung der Scatterometrie zu einem rückgeführten, absolut messenden Verfahren und Verbesserung der Messfähigkeit für dreidimensionale Strukturen
- Modellierung und Kompensation von Aufladungseffekten in der Elektronenmikroskopie
- Verbesserung des Verständnisses und der Quantifizierung der Wechselwirkung zwischen Antastnadel und Probe in der Kraftmikroskopie
- Weitere Optimierung des Nanometerkomparators durch den Einsatz eines 365 nm CCD Mikroskops des Maskenmesssystems IPRO4 der Firma KLA Tencor als Ersatz für das zur Zeit eingesetzte Spaltmikroskop. Um das CCD Mikroskop und das Y-Interferometer stabil mit dem Referenzspiegel des X-Interferometers zu verbinden, wird eine neue Brücke aus Invar-Guss eingesetzt.

Trotz der zu erwartenden Fortschritte wird insbesondere im Bereich der Strukturbreitenmessung kein Messverfahren für sich allein den prognostizierten Messunsicherheitsanforderungen zukünftiger Fertigungstechnologien gerecht werden können. Als Lösung bietet sich hierfür die Kombination verschiedener Messverfahren in einem Messprozess an. Daher arbeitet die PTB auch an entsprechenden Datenanalyseverfahren, die zukünftig die gemeinsame Auswertung von Ergebnissen verschiedener Messsysteme kombiniert mit dem Ziel, Messunsicherheiten deutlich unterhalb der individuell erreichbaren Unsicherheiten der Einzelmesssysteme zu erreichen.

## Literatur

- [1] G. E. Moore: Cramming more components onto integrated circuits, *Electronics* **38**, (1965)
- [2] <http://www.itrs.net/>
- [3] A. Zibold, U. Strössner, N. Rosenkranz, A. Ridley, R. Richter, W. Harnisch, A. Williams: First results for hyper NA scanner emulation from AIMS 45–193i, *Proc. SPIE* **6283** (2006), 628312
- [4] S. Perlitz, U. Buttgereit, T. Scheribl: Phame: a novel phase metrology tool of Carl Zeiss for in-die phase measurements under scanner relevant optical settings, *Proc SPIE* **6518**, (2007), 65184R
- [5] B. Bodermann, E. Buhr, W. Mirandé: Quantitative Mikroskopie: Dimensionelle Messtechnik an Mikro- und Nanostrukturen *PTB-Mitteilungen* **113**, 9–17 (2003)
- [6] B. Bodermann, E. Buhr, G. Ehret, F. Scholze, M. Wurm: Optical metrology of micro- and nanostructures at PTB: Status and future developments *Proc. SPIE* **7155** (2008), 71550V
- [7] B. Bodermann, H. Bosse: An approach to validation of rigorous modelling in optical CD microscopy by comparison of measurement results with independent methods, *Proc. SPIE* **6617** (2007), 66170Y-1–66170Y-10
- [8] M. G. Moharam, E. Grann and D. G. Pommel: "Formulation for stable and efficient implementation of the rigorous coupled-wave analysis of binary gratings", *J. Opt. Soc. Am. A*, **12** (1995), 1068–1076
- [9] G. Bao and D. C. Dobson: Modeling and optimal design of diffractive optical structures, *Surveys on Mathematics for Industry*, **8** (1998), 37–62
- [10] G. Bao: Finite element approximation of time harmonic waves in periodic structures, *SIAM J. Numer. Anal.*, **32** (1995), 1155–1169
- [11] M. Totzeck: Numerical Simulation of high-NA quantitative polarisation microscopy and corresponding near-fields, *Optik* **112** (2001), 399–406
- [12] <http://www.wias-berlin.de/main/publications/wias-publ/wiaspubl.cgi?type=preprint&year=2006&number=1164>
- [13] B. Bodermann, Z. Li, F. Pilarski, D. Bergmann: A 193 nm microscope for CD metrology for the 32nm node and beyond, *Proc. SPIE* **7545** (2010), 75450A-1–75450A-9
- [14] Z. Li, F. Pilarski, D. Bergmann, B. Bodermann: A 193 nm optical CD metrology tool for the 32 nm node, *Proc. SPIE* **7488** (2009), 74881J-1–74881J-9
- [15] W. Häfler-Grohne, H. Bosse: Electron optical metrology system for pattern placement measurements, *Meas. Sci. Technol.* **9**, 1120–1128 (1998)
- [16] C. G. Frase, D. Gniesser and H. Bosse: Model-based SEM for dimensional metrology tasks in semiconductor and mask industry, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 183001 (2009)
- [17] C. G. Frase, W. Häfler-Grohne: Use of Monte Carlo Models in the Development and Validation of CD Operators, *Surface and Interface Analysis*, **37**, 11, 942–950 (2005)
- [18] D. Hüser, W. Häfler-Grohne, K.-D. Katzer, J. Hunecken, H.-A. Fuß, H. Bosse: Kraftmikroskopie durch Einzelpunktantastung an Strukturkanten, *Techn. Mess.* **77** (2010), 11, 583–589
- [19] G. Dai, W. Häfler-Grohne, D. Hüser, H. Wolff, H.-U. Danzebrink, L. Koenders, H. Bosse: A 3D-AFM using vertical and lateral oscillation modes for true 3D measurements of nano structures, submitted to *Meas. Sci. Technol.*
- [20] G. Jäger, E. Manske, T. Hausotte, H.-J. Büchner: Nanomessmaschine zur abbefehlerfreien Koordinatenmessung, *Techn. Mess.* **67** (2000), S. 319–323
- [21] M. Wurm, F. Pilarski, B. Bodermann: A new flexible scatterometer for critical dimension metrology, *Rev. Sci. Instrum.* **81** (2010), 023701-1–023701-8
- [22] C. Laubis, C. Buchholz, A. Fischer et al.: Characterization of large off-axis EUV mirrors with high accuracy reflectometry at PTB, *Proc. SPIE* **6151** (2006), 61510I
- [23] <http://www.wias-berlin.de/software/DIPOG/>
- [24] H. Gross, A. Rathsfeld, F. Scholze, M. Bär, U. Dersch: Optimal sets of measurement data for profile reconstruction in scatterometry, *Proc. SPIE Vol.* **6617** (2007), 66171B–1B11
- [25] H. Gross, R. Model, M. Bär, M. Wurm, B. Bodermann, A. Rathsfeld: Mathematical modeling of indirect measurements in scatterometry, *Measurement* **39** (2006), 782–794
- [26] R. M. Al-Assaad, D. M. Byrne: Error analysis in inverse scatterometry. I. Modeling, *J. Opt. Soc. Am. A* **24** (2007), 330–338
- [27] F. Scholze, B. Bodermann, H. Gross, A. Kato and M. Wurm: First steps towards traceability in scatterometry, *Proc. SPIE* **7985** (2011), 79850G
- [28] H. Gross, A. Rathsfeld, F. Scholze and M. Bär: Profile reconstruction in extreme ultraviolet (EUV) scatterometry: modelling and uncertainty estimates, *Meas. Sci. Technol.* **20** (2009) 105102 (11)

- [29] *A. Kato and F. Scholze*: Effect of line roughness on the diffraction intensities in angular resolved scatterometry, *Appl. Opt.* **49**, (2010) 6102–6110
- [30] *J. Flügge, R. Köning*: Status of the nanometer comparator at the PTB, *Proc. SPIE* **4401** (2001), 275–283
- [31] *J. Flügge, R. Köning, H. Bosse*: Recent activities at PTB nanometer comparator. Recent developments in traceable dimensional measurements II, *Proc. SPIE* **5190** (2003), 391–399
- [32] *R. Köning, J. Flügge, H. Bosse*: Characterizing the performance of the PTB line scale interferometer by measuring photoelectric incremental encoders. Recent developments in traceable dimensional measurements III, *Proc. SPIE* **5879** (2005), 5879
- [33] *R. Köning, J. Flügge, H. Bosse*: Achievement of sub nanometer reproducibility in line scale measurements with the Nanometer comparator; *Proc. SPIE* **6518** (2007), 65183F
- [34] *I. Tiemann, C. Spaeth, G. Wallner, G. Metz, W. Israel, Y. Yamaryo, T. Shimomura, T. Kubo, T. Wakasa, T. Morosawa, R. Köning, J. Flügge, H. Bosse*: An international length comparison using vacuum comparators and a photoelectric incremental encoder as transfer standard; *Prec. Engineer.* (2008), 1–6
- [35] *J. Flügge, R. Köning, C. Weichert, W. Häßler-Grohne, R. D. Geckeler, A. Wiegmann, M. Schulz, C. Elster, H. Bosse*: Development of a 1.5D reference comparator for position and straightness metrology on photomasks; *Proc SPIE* **7122** (2008), 71222Y
- [36] *C. Weichert, M. Stavridis; M. Walzel, C. Elster, A. Wiegmann, M. Schulz, R. Köning, J. Flügge, R. Tutsch*: A model based approach to reference-free straightness measurement at the Nanometer Comparator; *Proc. SPIE* **7390** (2009), 73900O
- [37] *W. Häßler-Grohne, C. G. Frase, S. Czerkas, K. Dirscherl, B. Bodermann, W. Mirandé*: Calibration procedures and application of the PTB photomask CD standard *Proc. SPIE* **5992** (2005), 159

# Materialspezifische Messverfahren für die Nanotechnologie

**Burkhard Beckhoff<sup>1</sup>, Philipp Hönicke<sup>2</sup>, Michael Kolbe<sup>3</sup>,  
Matthias Müller<sup>4</sup>, Beatrix Pollakowski<sup>5</sup>, Falk Reinhardt<sup>6</sup>,  
Jan Weser<sup>7</sup>, Uwe Brand<sup>8</sup>, Konrad Herrmann<sup>9</sup>,  
Vladimir Nesterov<sup>10</sup>**

Die stetigen Fortschritte in der Entwicklung und Anwendung der Nanotechnologie gehen mit einer Vielzahl immer komplexerer neuer Materialien einher. Die Optimierung der Funktionalitäten dieser nanoskaligen Systeme erfordert dabei den Übergang von empirisch gestütztem Wissen zu einem vollständigen Verständnis ihrer Materialeigenschaften. Dafür werden neben der Entwicklungsphase in zunehmendem Maße auch in der Qualitäts- und Produktionskontrolle an ihre Dimensionen angepasste, rückführbare Charakterisierungsverfahren benötigt. Viele dieser Verfahren benötigen gut bekannte Kalibrierstandards oder Referenzmaterialien für ihre Rückführbarkeit. Eine aktuelle Übersicht über *nanoskalige Referenzmaterialien* für verschiedene interessierende Größen bietet die Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) unter [www.nano-refmat.bam.de/en/](http://www.nano-refmat.bam.de/en/). Der verfügbaren Zahl dieser Referenzmaterialien steht hingegen eine ungleich größere Anzahl neuer nanoskaliger Materialien gegenüber, so dass Referenzmessverfahren, deren Rückführbarkeit nicht auf Referenzmaterialien basiert, eine wachsende Bedeutung zukommen dürfte. In den beiden nachfolgenden Abschnitten werden in der PTB entwickelte materialspezifische Messverfahren für die Nanotechnologie vorgestellt, die z. T. ohne Referenzmaterialien rückführbare Informationen über relevante Größen nanoskaliger Materialien bereitstellen können.

## 1 Röntgenspektrometrie mit Synchrotronstrahlung – Kontaminationskontrolle, Elementgesamtgehalte, Tiefenprofile und chemische Bindungszustände

Informationen über die Elementgesamtgehalte, Massenbelegungen, Tiefenprofile und chemischen Bindungszustände (Speziation) nanoskaliger Materialien können effektiv durch *Röntgenspektrometrie*, einer weit verbreiteten zerstörungsfreien analytischen Technik gewonnen werden. Die Röntgenspektrometrie

umfasst dabei verschiedene Varianten der Röntgenfluoreszenzanalyse, die von *oberflächen- über grenzflächen- zu bulk sensitiven Methoden* (vgl. Bild 1) reichen, sowie die speziationsfähigen Techniken der hochauflösenden Röntgenabsorptions- und -emissionsspektrometrie. Die Methodik der Röntgenspektrometrie basiert in der PTB u. a. auf der Radiometrie in den Spektralbereichen weicher und harter Röntgenstrahlung am Elektronenspeicherring BESSY [1]. In der *referenzprobenfreien Röntgenfluoreszenzanalyse* [2, 3] werden energiedispersive Detektoren und Photodioden eingesetzt, die entweder mithilfe von BESSY als primärem Quellen-normal berechenbarer Synchrotronstrahlung oder mithilfe eines elektrischen Substitutionsradiometers als primärem Detektornormal kalibriert werden. Die bei dem primären Detektornormal zur Kalibrierung verwendete monochromatische Strahlung hoher spektraler Reinheit, die für Photonenenergien bis 10.5 keV an verschiedenen Strahlrohren der PTB verfügbar ist, wird in der Röntgenspektrometrie als wohl bekannte Anregungsstrahlung für die Induzierung elementspezifischer Fluoreszenzstrahlung in unterschiedlichsten Strahlgeometrien verwendet. Zusätzlich wird harte Röntgenstrahlung von bis zu 60 keV Photonenenergie an dem 7 T Wellenlängenschieberstrahlrohr der BAM eingesetzt. Die Nutzung wohl bekannter Anregungsstrahlung und kalibrierter Instrumentierung, die neben den Detektoren auch eine den Detektionsraumwinkel definierende Blende umfasst, stellt auf dem Gebiet der Röntgenspektrometrie derzeit ein Alleinstellungsmerkmal der PTB dar. Die zuverlässige quantitative Bestimmung der Gesamtgehalte bzw. Konzentrationsanteile der verschiedenen Elemente in einer Probe erfordert außerdem eine möglichst gute Kenntnis der betreffenden *fundamentalen atomaren Parameter* wie Wechselwirkungsquerschnitte für den photoelektrischen Effekt sowie für elastische und inelastische Streuung, Fluoreszenzausbeuten und Übergangswahrscheinlichkeiten. Diese Parameter können unter Nutzung kalibrierter Instru-

<sup>1</sup> Dr. Burkhard Beckhoff,  
„Röntgenspektrometrie“  
burkhard.beckhoff@ptb.de

<sup>2</sup> Philipp Hönicke,  
„Röntgenspektrometrie“  
philipp.hoenicke@ptb.de

<sup>3</sup> Dr. Michael Kolbe,  
„Röntgenspektrometrie“  
michael.kolbe@ptb.de

<sup>4</sup> Dr. Matthias Müller,  
„Röntgenspektrometrie“  
matthias.mueller@ptb.de

<sup>5</sup> Beatrix Pollakowski,  
„Röntgenspektrometrie“  
beatrix.pollakowski@ptb.de

<sup>6</sup> Falk Reinhardt,  
„Röntgenspektrometrie“  
falk.reinhardt@ptb.de

<sup>7</sup> Jan Weser,  
„Röntgenspektrometrie“  
jan.weser@ptb.de

<sup>8</sup> Dr. Uwe Brand,  
„Nanokraftmess-technik“  
uwe.brand@ptb.de

<sup>9</sup> Dr. Konrad Herrmann,  
„Härte- und Schichtdickenmesstechnik“  
konrad.herrmann@ptb.de

<sup>10</sup> Dr. Vladimir Nesterov,  
„Nanokraftmess-technik“  
vladimir.nesterov@ptb.de

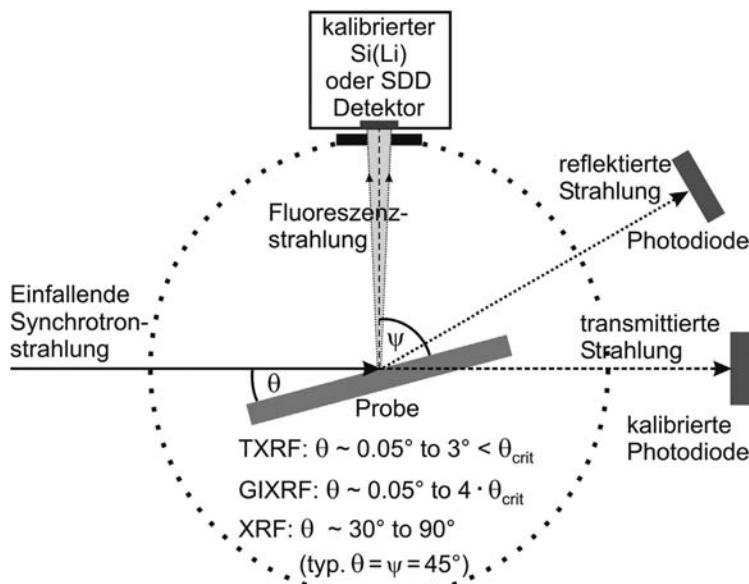


Bild 1:  
Messprinzip der Röntgenspektrometrie mit Synchrotronstrahlung: Bei Einfallswinkeln unterhalb des kritischen Winkels der Totalreflektion  $\theta_{\text{crit}}$  wird die höchste Oberflächensensitivität (TXRF) erhalten. Mit zunehmenden Einfallswinkeln werden vergrabene Nanoschichten, Grenzflächen und Implantationsprofile (GIXRF) sowie auch das Bulkmaterial (XRF) zugänglich.

mentierung an freitragenden Einelementfolien mit kleinen Unsicherheiten bestimmt werden [4, 5]. Sie bestimmen ihrerseits maßgeblich die Unsicherheiten der durch die Röntgenspektrometrie gewonnenen analytischen Ergebnisse mit. In den letzten Jahren wurden verschiedene atomare Fundamentalparameter mit diesem Verfahren bestimmt und finden Eingang in eine internationale Initiative von mehreren Metrologie- und Forschungsinstituten sowie Unternehmen der Röntgenanalytik, vgl. [www.EXSA.hu](http://www.EXSA.hu).

Aktuelle Anwendungsbereiche der referenzprobenfreien Röntgenspektrometrie liegen in der Bestimmung von geringen Oberflächenkontaminationen auf Halbleiteroberflächen [2], von Massenbelegungen und Zusammensetzung von Schichten und Partikeln sowie von Elementtiefenprofilen [6] im Nanometer- und Mikrometerbereich. Die Kontrolle der Oberflächenkontaminationen (vgl. Bild 2) ist relevant, da das Kontaminationsniveau die Ausbeute bzw. Ausschussrate in strukturierenden Prozessen mitbestimmt.

Für die referenzprobenfreie Röntgenfluoreszenzanalyse mit Synchrotronstrahlung wurde eine Instrumentierung zur Kontaminations- und Depositionskontrolle auf 200 mm und 300 mm großen Siliziumscheiben aufgebaut und industriellen bzw. anwendungsorientierten Nutzern zur Verfügung gestellt. Hierbei werden Standardtransportbehälter der Siliziumscheiben

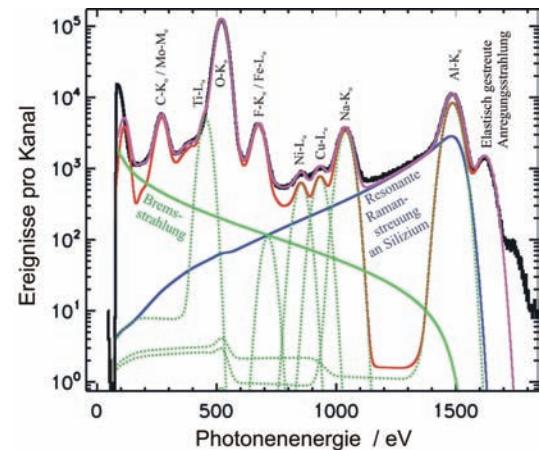


Bild 2:  
TXRF-Spektrum eines 200 mm großen Siliziumwafers, der mit  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  Na und Al Atomen sowie mit  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  Ni und Cu Atomen dediziert kontaminiert wurde. Das Spektrum wird mit physikalisch modellierten Untergrundanteilen (Bremsstrahlung, Ramanstreuung) und Detektoransprechfunktionen (gepunktet dargestellt) entfaltet, um die elementspezifischen Fluoreszenzintensitäten zu bestimmen.

ungeöffnet an ein auch in der Halbleiterindustrie dafür verwendetes Probenmanipulationssystem angebracht und die Siliziumscheiben in einem Reinraum der Klasse 1 vorjustiert. Ein Robotersystem bringt die Siliziumscheiben von dort kontaminationsarm in die UHV-Messkammer ein, in der Oberflächenkontaminationen, Schichtdicken aus Massenbelegungen, Elementtiefenprofile und chemische Bindungszustände der betreffenden Elemente ermittelt werden können. Diese Instrumentierung hat in mehreren Vorhaben, u. a. dem EU-FP6 ANNA Projekt ([www.ANNA-i3.org](http://www.ANNA-i3.org)), verschiedenste Untersuchungen auf strukturierten und unstrukturierten 200 mm und 300 mm großen Siliziumscheiben ermöglicht.

Die referenzprobenfreie Quantifizierung von Massenbelegungen durch die Röntgenfluoreszenzanalyse gestattete auch die Qualifi-

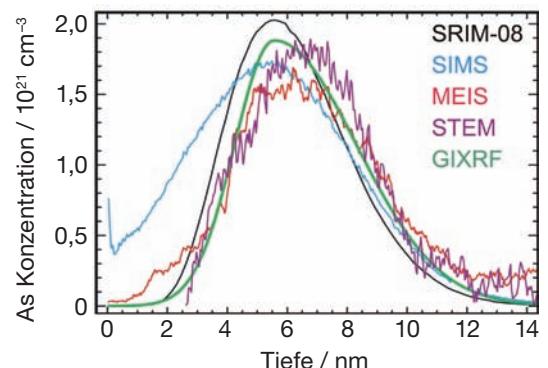


Bild 3:  
Bestimmung eines niederenergetischen As-Implantationsprofils durch Berechnungen (SRIM-08) sowie durch Messungen mit SIMS, MEIS, STEM und Röntgenspektrometrie unter streifendem Einfall (GIXRF).

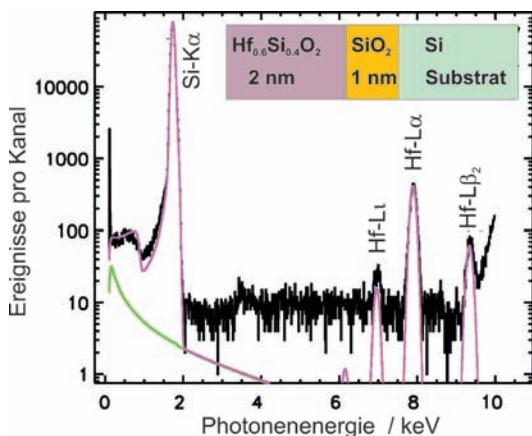


Bild 4:  
XRF-Spektrum einer Hafniumsiliziumoxid-Nanoschicht: Aus den Hf-L Fluoreszenzintensitäten wurde die Zusammensetzung und Massenbelegung dieser Nanoschicht ermittelt.

zierung von ultraflachen Implantationsprofilen [6] unter streifendem Einfall (vgl. Bild 3), Nanoschichten aus neuen Dielektrika (vgl. Bild 4) sowie Oberflächen- und Grenzschicht-passivierungen auf bzw. in neuen Materialsystemen in der *Nanoelektronik* [7, 8]. Der referenzprobenfreien Röntgenspektrometrie kommt angesichts des zunehmenden Auftretens dieser neuartigen Probenysteme, für die keine oder nur sehr wenige geeignete Referenzmaterialien existieren, eine hervorgehobene Bedeutung zu. Das trifft auch für die analytische Begleitung moderner Materialentwicklungen in anderen Bereichen der *Nanotechnologie* zu.

Aufgrund der Durchstimmbarkeit von Synchrotronstrahlung lässt sich die referenzprobenfreie Röntgenfluoreszenzanalyse mit *Röntgenabsorptionsspektrometrie* [9, 10] verbinden, um nicht-präparativ und zerstörungsfrei die chemischen Bindungszustände (Speziation) ausgewählter Elemente in Oberflächenkontaminationen, Nanoschichten und -partikeln sowie flachen Implantationsprofilen bestimmen zu können, wodurch weitgehende Rückschlüsse auf die *chemischen und physikalischen Eigenschaften* der nanoskaligen Untersuchungsobjekte ermöglicht werden.

Dabei können im Gegensatz zu vielen anderen Methoden auch Informationstiefen im Bereich einiger 10 nm bis 100 nm erreicht werden, was für *vergrabene Nano- und Grenzschichten* [10] von zunehmender Bedeutung ist. Hierbei kommt dem sich bei sehr flachen oder nanoschichtförmigen Probenystemen ausbildenden *stehenden Wellenfeld* (X-ray standing wave field), als nanoskaligem Sensor mit einer Reichweite von bis zu 100 nm, eine besondere Rolle zu. Dieses Wellenfeld wechselwirkt auch mit auf einem flachen Substrat deponierten Nanopartikeln und modifiziert dadurch die lokalen Anre-

gungsbedingungen. In einem Verbundvorhaben werden derzeit die relevanten Einflussparameter für die quantitative Röntgenspektrometrie unter streifendem Einfall durch Variation der Partikelgröße und zugehörigen Verteilungsbreite, Partikelbelegungsdichte sowie der Elementzusammensetzung der *Nanopartikel* systematisch untersucht.

Für die Evaluierung der zur Röntgenabsorptionsspektrometrie komplementären, ebenfalls speziationsfähigen Methode der *Röntgenemissionsspektrometrie* [9] ist ein kalibrierbares, wellenlängendispersives Gitterspektrometer [4] aufgebaut worden, das auch für die Bestimmung fundamentaler atomarer Parameter im Spektralbereich weicher Röntgenstrahlung eingesetzt wird.

Aktuelle Arbeitsschwerpunkte betreffen die *Energiekonversion und -speicherung* u. a. in Hinblick auf die Elementtiefenprofilanalyse [11] und Grenzflächen speziation [12] in Solarzellen sowie die Charakterisierung neuartiger Batteriematerialien für die Elektromobilität (DFG-Schwerpunktprogramm 1473 „WeNDeLIB“) mit hohen Informationstiefen.

## 2 Mikro- und Nanokraftmesstechnik für Rasterkraftmikroskopie und Nanoindentation

Kleinste Kräfte bis hinunter zu wenigen Nano- oder gar Pikonewton zu messen ist eine Aufgabe für Mediziner oder Biologen, die einzelne Zellen oder Proteine untersuchen, aber auch für Chemiker, die die Bindungskräfte zwischen einzelnen Molekülen ermitteln wollen. Und auch in der Industrie werden immer mehr Kunststoff-Mikroteile eingesetzt, die beim taktilen Messen mit zu großer Antastkraft leicht verkratzen. Daher ergeben sich neue Anforderungen an die entsprechenden Messgeräte wie Koordinatenmessgeräte, Tastschnittgeräte oder Rasterkraftmikroskope: Ihre Tastkräfte müssen immer genauer und zuverlässiger eingestellt werden. Vergleichbare Anforderungen gibt es auch bei der Bestimmung der *mechanischen Materialeigenschaften* von dünnen Schichten und Mikro- und Nano-elektromechanischen Systemen, die zunehmend Einzug in Alltagsprodukte wie Handys, MP3-Player, PC-Peripherie und PKWs halten.

Um derartig kleine Kräfte präzise zu messen, wurde in der PTB zunächst ein Prototyp einer *Nanokraftmesseinrichtung* entwickelt und erfolgreich erprobt [13]. Das Messprinzip (siehe Bild 5) beruht auf einem Scheibenpendel, das von der zu messenden Kraft ausgelenkt wird. Die Auslenkung wird interferometrisch gemessen und elektrostatisch mit Hilfe von äußerer

Kondensatorelektroden kompensiert. Die aufzuwendende Kompensationsspannung ist ein Maß für die Kompensationskraft. Um mit dem Pendel auch Kräfte im Pikonewtonbereich und kleiner messen zu können, muss allerdings dessen Steifigkeit deutlich herabgesetzt werden. Dies geschieht ebenfalls mit Hilfe elektrostatischer Kräfte. Die Steifigkeit der Messeinrichtung senkrecht zur Messrichtung ist zehntausendmal größer als in Messrichtung. Damit ist der Einfluss störender Querkräfte vernachlässigbar. Ferner ist ein zweites, möglichst identisches Referenzsystem notwendig, um störende seismische Schwingungen und thermische Driften zu kompensieren.

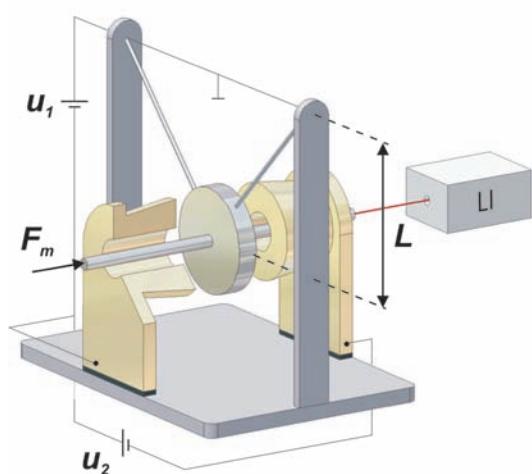


Bild 5:  
Elektrostatisches Messprinzip des Nanokraftprimärnormals der PTB ( $F_m$ : zu messende Kraft,  $L$ : Pendellänge, LI: Laserinterferometer,  $u_1$ : Spannung zur Steifigkeitsreduktion,  $u_2$ : Kraftkompensationsspannung).

Messungen an Luft ergaben ein Rauschen (Standardabweichung) der Messeinrichtung von 8 pN (Tiefpassfiltergrenzfrequenz: 0,05 Hz). Als erste Kraftmessung an der Grenze der Empfindlichkeit des Prototypsystems wurde die Kraft bestimmt, die der Lichtdruck eines He-Ne-Lasers mit einer Leistung von 7 mW ausübt. Der mittels Nanokraftmesseinrichtung gemessene Wert von 38 pN ist nur um 9 pN kleiner als die aus Lichtleistung des Lasers und Reflexionsfaktor des Scheibenpendels abgeschätzte Kraft.

Ziel der Nanokraftmesseinrichtung ist die rückführbare Kalibrierung von Nanokrafttransfernormalen in Luft und im Vakuum mit einer Auflösung von 1 pN. Die gesammelten Erfahrungen beim Aufbau der Prototypmesseinrichtung sind für ein verbessertes Nanokraftprimärnormal, dessen Konstruktion abgeschlossen ist und das jetzt im Wissenschaftlichen Gerätebau der PTB gefertigt wird, wesentlich.

Mikro- und Nanokrafttransfernormale werden zunehmend bei der Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von Nanostrukturen, der *Nanoindentation*, benötigt. Eine kürzlich unter Federführung der PTB und der Oklahoma State University (USA) durchgeführte internationale Vergleichsmessung zur Erprobung der Norm ISO 14577 [14], die das in der Nanoindentation übliche Verfahren der instrumentierten Eindringprüfung beschreibt, ergab eine verbesserte Reproduzierbarkeit der Eindringhärte, des Eindringmoduls und der Martenshärte zwischen den zwölf Teilnehmern im Vergleich zu einer Messung vor 15 Jahren sowie eine verbesserte Wiederholbarkeit der verwendeten Nanoindentationsgeräte [15]. Es zeigte sich aber auch, dass es im Bereich kleiner Kräfte erhöhte Forschungsbedarf gibt. Bei Eindruckkräften  $< 1 \text{ mN}$  wurden Abweichungen der oben auf-

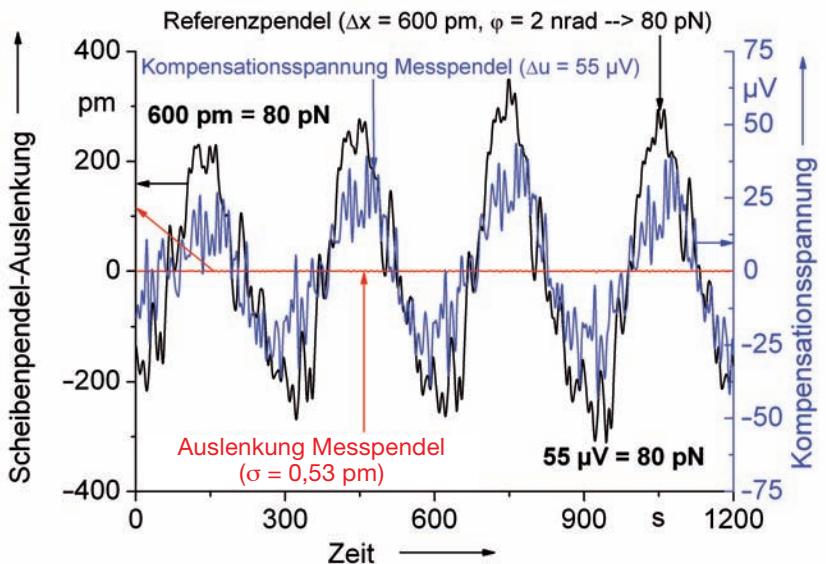


Bild 6:  
Signale der Nanokraftmesseinrichtung während der Kalibrierung mittels periodischer Neigung des Messtisches. Hierbei wurde das Referenzpendel durch die Kippung ausgelenkt und das Messpendel über die Kompensationsspannung in Ruhelage gehalten. ( $\varphi$ : Neigungswinkel des Messtisches,  $\Delta u$ : Kompensationsspannung ( $\Delta u = u_2 - u_1$ ),  $\sigma$ : Standardabweichung).

gefährten gemessenen Eindruckparameter proportional zur Eindruckkraft bzw. zur Eindringtiefe beobachtet. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtungen wäre eine Änderung des Elastizitätsmoduls in der Nähe der Oberfläche bzw. Effekte durch nicht ideale Eindringkörper. Ähnliche Effekte wurden auch schon an dünnen frei stehenden Schichten beobachtet. Weitere Untersuchungen müssen hier folgen, um die Ursache dieser Beobachtung zu klären.

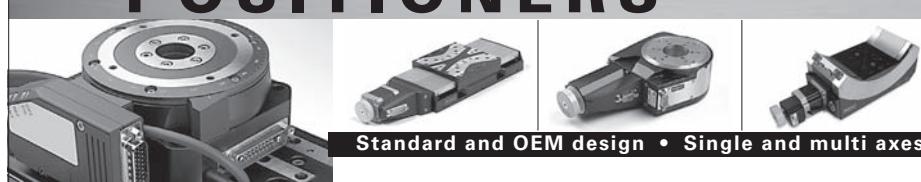
Auch wenn die Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit der jetzt durchgeführten Vergleichsmessung schon wesentlich besser als in vorangegangenen Vergleichen ist, so ist sie doch noch deutlich schlechter als in der Makrohärtemessung, wo diese Werte im Bereich einiger Prozent liegen. Dies stellt eine wesentliche Herausforderung für die weitere Entwicklung der Nanoindentation dar.

Eine Richtlinie, die das Vorgehen zur Bestimmung der Unsicherheit von Nanoindentationsmessungen beschreibt, fehlt bislang noch. Die Ergebnisse der hier vorgestellten internationalen Vergleichsmessung bilden aber eine gute Basis für die Entwicklung entsprechender Verfahren, die dann ebenfalls Eingang in die ISO 14577 finden sollen.

## Literatur

- [1] *B. Beckhoff et al.: Phys. Status Solidi B* **246**, 1415 (2009)
- [2] *B. Beckhoff et al.: Anal. Chem.* **79**, 7873 (2007)
- [3] *B. Beckhoff: J. Anal. At. Spectrom.* **23**, 845 (2008)
- [4] *M. Müller et al.: Phys. Rev. A* **79**, 032503 (2009)
- [5] *D. Sokaras et al.: Phys. Rev. A* **81**, 012703 (2010)
- [6] *P. Hönicke et al.: Anal. Bioanal. Chem.* **396**, 2825 (2010)
- [7] *S. Sioncke et al.: ECS Trans.* **33** (2), 9 (2010)
- [8] *C. Fleischmann et al.: ECS Trans.* **25** (3), 421 (2009)
- [9] *F. Reinhardt et al.: Anal. Chem.* **81**, 1770 (2009)
- [10] *B. Pollakowski et al.: Phys. Rev. B* **77**, 235408 (2008)
- [11] *C. Streeck et al.: Nucl. Instrum. Meth. B* **268**, 277 (2010)
- [12] *M. Pagels et al.: Nucl. Instrum. Meth. B* **268**, 370 (2010)
- [13] *V. Nesterov, M. Müller, L. L. Frumin, U. Brand: A new facility to realize a nano-newton force standard based on electrostatic methods.* *Metrologia* **46**, 277 (2009)
- [14] ISO 14577: 2002 Metallic materials – Instrumented indentation test for hardness and materials parameters
- [15] *K. Herrmann, D. A. Lucca, M. J. Klopfstein, F. Menelao: CIRP sponsored international comparison on nanoindentation.* *Metrologia* **47**, S50 (2010)

# POSITIONERS



Standard and OEM design • Single and multi axes

precision made in germany



Phone: +49 7634 50 57 - 0 | [www.micos.ws](http://www.micos.ws)

# Von konventionellen zu kristallinen Normalen: Über die Nutzung kristalliner Strukturen für die Nanometrologie

**Ludger Koenders<sup>1</sup>, Gaoliang Dai<sup>2</sup>, Thorsten Dziomba<sup>3</sup>,  
André Felgner<sup>4</sup>, Jens Flügge<sup>5</sup>, Ulrich Kuetgens<sup>6</sup>**

## Zusammenfassung

Mit immer höheren Auflösungen der modernen Geräte der Oberflächenmesstechnik werden auch an die Kalibrierung dieser immer höhere Anforderungen gestellt. Normale, die mittels Lithographietechniken hergestellt werden, reichen nicht mehr aus. Auch die derzeit besten metrologischen Geräte, ausgestattet mit Laserinterferometern für die Messung von Verschiebungen bzw. Auslenkungen, stoßen an Grenzen. Hier stellt sich die Frage, inwieweit atomare Strukturen von Einkristallen oder Oberflächen als Normal in Frage kommen könnten. Dazu müssten die atomaren Abstände im Volumen und an der Oberfläche auf die SI-Längeneinheit Meter rückgeführt werden. Im Artikel wollen wir zeigen, dass mittels Röntgeninterferometern hochwertige Einrichtungen existieren, mit denen kleinste laterale Verschiebungen rückführbar gemessen werden können. Bei den Oberflächen kristalliner Körper gibt es aber noch einiges zu tun.

einen resultierenden äußeren Strom zu erhalten, benötigt man zwischen Probe und Sonde lediglich eine kleine elektrische Vorspannung. Der so messbare Strom ist extrem empfindlich auf Abstandsänderungen zwischen Probe und Spitze und kann mittels Piezos zur Regelung des Abstandes benutzt werden. Die Sonde Spitze folgt dann der Topographie der Oberfläche und die atomare Struktur, monoatomare Stufen, Defekte, etc. können auf einem Monitor dargestellt werden. Dazu wird das Stellsignal oder, da Piezos ein stark nichtlineares Verhalten zeigen, ein linearisiertes Signal als Höhenwert über der jeweiligen x, y-Position aufgetragen. Feinste Veränderungen an Oberflächen sind somit beobachtbar. Erweitert man die Tunnelmikroskopie noch auf die Kraftmikroskopie (engl. Scanning force microscopy (SFM)) oder andere physikalische Effekte (engl. Scanning probe microscopy (SPM)) [2] können viele verschiedenartige physikalische Eigenschaften von Oberflächen hoch aufgelöst abgebildet werden. Da die notwendigen Piezostellglieder leider kein lineares Verhalten zeigen, benötigt man zur genauen dimensionellen Messung bessere Wegmesssysteme. Hier werden vielfach Dehnungsmesstreifen, induktive oder kapazitive Sensoren oder bei metrologischen Rastersondenmikroskopien Laserinterferometer für die jeweiligen Achsen eingesetzt. Während die ersten noch über Normale auf die Längeneinheit Meter rückgeführt werden müssen, werden in Rastersondenmikroskopien der nationalen Metrologieinstitute Laserinterferometer für die direkte Rückführung eingesetzt. Bei größeren Verschiebungen eine sehr vorteilhafte Methode, wobei allerdings die Brechzahl der Luft berücksichtigt werden muss. Die andere Grenze ist bei kleinen Verschiebungen gegeben. Im Vergleich zu atomaren Abständen von 0,2 nm ist die hier benutzte Laserwellenlänge des He-Ne-Lasers mit 632,8 nm um den Faktor 1300 größer. In den Interferometern wird deshalb entweder der optische Weg vervielfacht und/oder das gemessene periodenhafte Signal elektronisch geteilt. Hier sind durch ausgefeilte Interferometeraufbauten und Elektroniken hohe

<sup>1</sup> Dr. Ludger Koenders,  
Leiter des Fachbereichs „Oberflächenmesstechnik“  
ludger.koenders@ptb.de

<sup>2</sup> Dr. Gaoliang Dai,  
Leiter der Arbeitsgruppe „Rastersondenmetrologie“  
gaoliang.dai@ptb.de

<sup>3</sup> Thorsten Dziomba,  
Arbeitsgruppe „Rastersondenmetrologie“  
thorsten.dziomba@ptb.de

<sup>4</sup> André Felgner,  
Arbeitsgruppe „Rauheits-Messverfahren“  
andre.felgner@ptb.de

<sup>5</sup> Dr. Jens Flügge,  
Leiter des Fachbereichs „Dimensionelle Nanometrologie“  
jens.fluegge@ptb.de

<sup>6</sup> Dr. Ulrich Kuetgens,  
Leiter des Fachbereichs „Röntgenoptik“  
ulrich.kuetgens@ptb.de

## Einleitung

Materie, so wie wir sie kennen ist aus Atomen als Grundbaustein aufgebaut. „Atom“ leitet sich vom griechischen „atomos“ ab, was so viel wie „unzerteilbar“ bedeutet. Diesen Begriff prägte Demokrit etwa 450 v. Chr. Heute 2500 Jahr später können wir uns mit den modernen Mitteln der Messtechnik diese Atome in dünnen Filmen oder an Oberflächen „ansehen“. Mit Transmissionselektronenmikroskopen löst man an nanometerdicken einkristallinen Filmen Säulen von Atomen, die hintereinander angeordnet zum Bild beitragen, auf. Das von Binnig und Rohrer 1982 [1] entwickelte Rastertunnelmikroskop (engl. Scanning tunnelling microscope (STM)) ermöglicht es Atome an Oberflächen aufzulösen und abzubilden. Beim STM rastert eine feine Metallspitze die Oberfläche einer Probe ab. Ohne diese zu berühren können aufgrund quantenmechanischer Effekte Elektronen von Probe in die Spitze und umgekehrt tunneln. Um

Auflösungen bei kleinen Nichtlinearitäten von 10 pm möglich [3]. Aufgrund der hohen Kosten ist für den Einsatz in Industrie und Forschung die Nutzung von Normalen zur rückführbaren Kalibrierung entsprechender Mikroskope vorteilhaft.

### Nutzung des Volumengitters in Röntgeninterferometer

Im Volumen eines Einkristalls ist im Gegensatz zu den Oberflächen jedes Atom vollständig von Nachbarn umgeben und entsprechend der Kristallstruktur sind die Abstände wohl definiert. In Bild 1 ist dies für eine einfache Kristallstruktur mit verschiedenen angedeuteten Gitterebenen zu sehen.

Defekte, wie z. B. Punktdefekte, d.h. fehlende Atome oder Fremdatome, oder linienhafte Defekte, wie z. B. Stufen- oder Schraubenversetzungen, oder Defekte höhere Ordnung können diese Anordnung beeinflussen. Während Punktdefekte fast unvermeidlich sind, kann man mit entsprechenden Vorkehrungen Kristalle versetzungsfrei herstellen. Bekanntestes Beispiel ist das Silizium, dass für die Halbleiterindustrie versetzungsfrei und mit sehr hoher Reinheit gezogen werden kann. Derartige versetzungsfreie Siliziumkristalle sind für die Herstellung von Röntgeninterferometern (x-ray interferometer (XRI)) hervorragend geeignet. Röntgeninterfe-

rometer wurden ursprünglich von Bonse und Hart [4] entwickelt und ihre Nutzung für Verschiebe- und Winkelmessungen höchster Auflösung wurde von Hart [5] vorhergesagt, praktische Realisierungen von Kuetgens et al. [6] und Basile et al. [7] umgesetzt. Der typische Aufbau eines aus einem Siliziumeinkristall hergestellten Röntgeninterferometers ist schematisch in Bild 2 zu sehen.

Ein Röntgeninterferometer besteht aus drei dünnen ca. 500 µm dicke Siliziumlamellen, die in gleichem Abstand zueinander angeordnet sind. Der von links auftreffende Röntgenstrahl wird in die Lamellen unter dem Braggwinkel hinein reflektiert bzw. transmittiert. Dazu

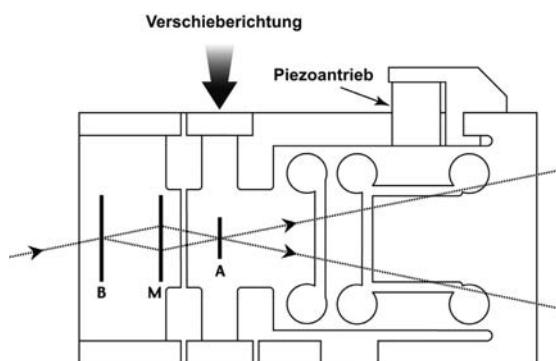


Bild 2:  
Schematische Darstellung eines Röntgeninterferometers mit den drei Lamellen Strahleiter (B), dem Spiegel (M), dem Analysator (A) und Piezoantrieb (PZT) für die Bewegung.

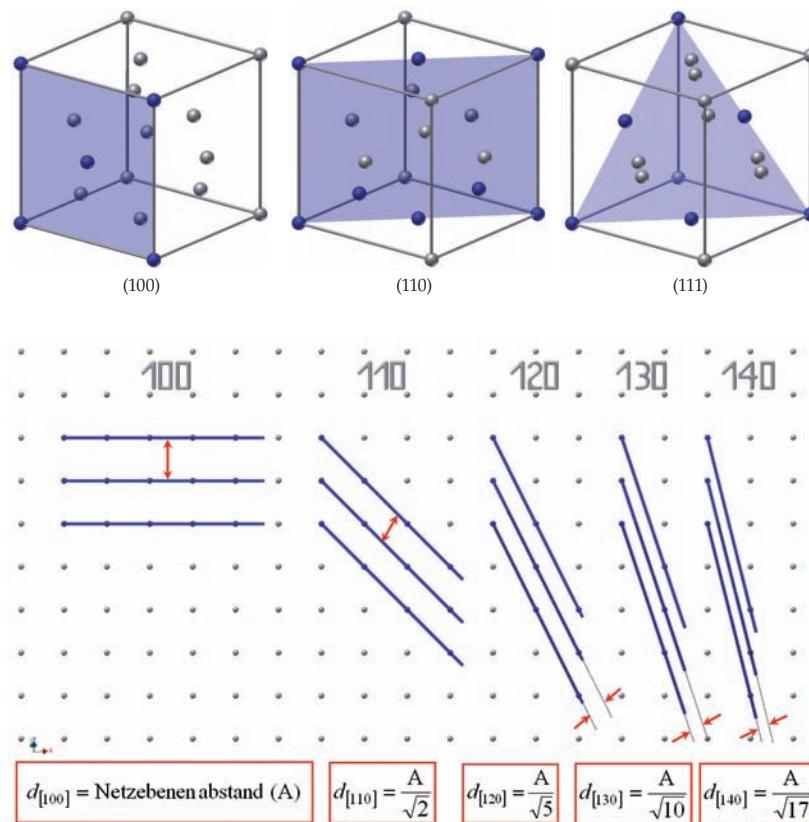


Bild 1:  
Einfache kristallographische Ebenen (100), (110) und (111) und einige abgeleitete Abstände.

müssen die Oberflächen der Lamellen präzise senkrecht zu den (220) Kristallebenen herausgeschnitten werden. Ähnlich wie bei optischen Gitterinterferometern kann man die erste Lamelle (B) als Strahlteiler, die zweite als Spiegel (M) und die dritte als Analysator (A) angesehen werden. Die dritte Lamelle befindet sich auf dem beweglichen Teil des Röntgenkristalls, das mittels eines Piezoantriebes sehr präzise gegen den ersten Block verschoben werden kann. Bei optimaler Fertigung und Einstellung interferieren die Röntgenstrahlen am Analysator, was bei Bewegung des Analysatoreils zu konstruktiver bzw. destruktiver Interferenz, d. h. zu einem periodischen Signal führt. Die Periodizität dieses Signals entspricht dem Gitterabstand  $d[220] = 0,192 \text{ nm}$  des Siliciumkristalls. Diese Gitterkonstante ist im Rahmen des Avogadro-Projektes auf die SI-Längeneinheit zurückgeführt worden [8] und in weiteren Untersuchungen bzgl. der MU weiter verbessert worden [9]. Hierbei sind auch genaue Untersuchungen zum Einfluss von Fehlstellen und Fremdatomen durchgeführt worden. Heutzutage werden Röntgeninterferometer mit Verschiebewegen von bis zu 1 mm eingesetzt [7, 10]. Über die Rückführung auf die SI-Längeneinheit ist das Röntgeninterferometer auch als sehr präzise Verschiebeeinrichtung nutzbar.

So haben Yacoot et al. [11] ein derartiges Röntgeninterferometer mit einem Rastertunnelmikroskop zur Kalibrierung von Normalen für die Rastersondenmikroskopie mit kleiner lateraler Periode benutzt. Hierbei wurde die Probe auf einem Halter auf dem beweglichen Teil des Röntgeninterferometers befestigt. Als Objekt ist ein 2D100 Lateralnormal mit quadratischen Gitter von nominell 100 nm Periode in beiden Richtungen benutzt worden. Angetastet wurde diese Oberfläche mit der Metallspitze eines Rastertunnelmikroskopes, das über einen Tisch oberhalb der Probe angeordnet wurde. Diese Spitze konnte mittels Piezos an die Oberfläche angenähert werden und in kleinen Bereichen eine laterale verschoben werden. Die Probenstrukturen wurden optisch möglichst gut zur Bewegungsrichtung des Röntgeninterferometers und zu den Bewegungssachsen des STM Piezos scanners ausgerichtet. Nach jedem Linienscan des Röntgeninterferometers wurde die STM-Spitze mittels Piezo etwas weiter senkrecht zur Bewegungsrichtung des XRI ausgelenkt. Damit konnte ein kleiner lateraler Bereich der Probe gemessen werden. Bild 3 zeigt in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung aufgenommene Profile als Funktion der Streifen des Röntgeninterferometers. Ein Streifen entspricht 0,192 nm.

Die mittels STM und XRI aufgenommene Topographie der Probe für einen Bereich von ca. 760 nm x 150 nm ist in Bild 4 zu sehen. Die Auswertung der Daten ergab für die

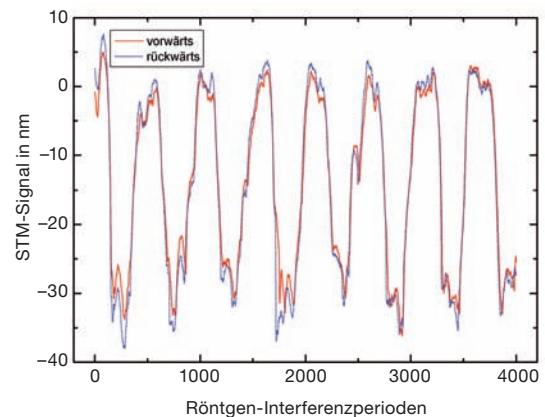
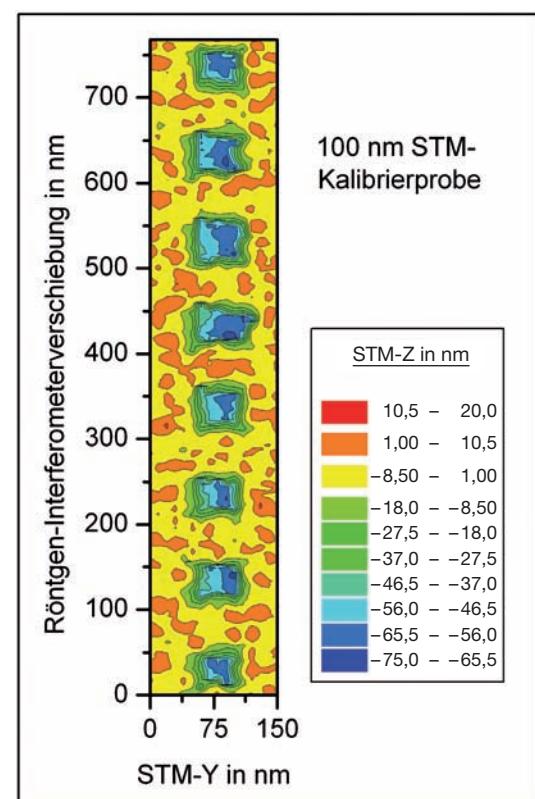


Bild 3:  
Abgetastetes Profil der 2D100 Oberfläche als Funktion der Streifen des XRI.

Periodizität der Strukturen einen Wert von  $(100,12 \pm 0,36) \text{ nm}$  [11].

Vielfach werden Röntgeninterferometer zur Messung von Nichtlinearitäten von optischen Interferometern [12], von Encodern [13], kapazitiven Wegaufnehmern [14] benutzt. In einem gemeinsamen Projekt zwischen den Metrologieinstituten INRIM (Italien), NPL, (Vereinigtes Königreich) und der PTB ist eine kombinierte optische – röntgenverschiebeinterferometer (Combined Optical-X-ray-Interferometer COXI) aufgebaut worden [7]. Hiermit sind Untersuchungen über einen Bereich von bis zu 1 mm

Bild 4:  
Mittels STM und XRI abgetastete Topographie des 2D100 Normals.



möglich [15]. Nachteil der bisher genutzten Röntgeninterferometer ist die kleine realisierbare Scangeschwindigkeit. Hier gibt es einige viel versprechende Ansätze auch bei höheren Scangeschwindigkeiten, die Perioden richtig zählen zu können [16].

## Normale in der Oberflächenmesstechnik – Stand und Trends

Normale mit denen Rastersondenmikroskope kalibriert werden können sind Gitter, z. B. 1-dim. oder 2-dim., Stufenhöhen oder auch schon 3D-hafte Strukturen in Form von Stufenpyramiden mit Nanomakern [17]. Die Koordinaten der Nanomarker legen hierbei die Kalibrierpunkte im Messraum fest. Mit den Normalen können die lateralen Verschiebungen, die vertikale Achse und Winkel zwischen den lateralen Achsen sowie lateralen und vertikalen Achse kalibriert werden.

Gitter können mittels Lithographie mit sichtbaren, UV, oder EUV-Strahlung, Elektronen oder Ionen hergestellt werden. Kommerziell verfügbar sind 1-dim. oder 2-dim. Gitter von 35 nm [18] bis hin zu 10 µm Periode [17, 19].

Mittels geeigneter Beschichtungsverfahren kann man auch Schichtsysteme aus dünnsten Schichten unterschiedlicher Materialen aufbauen, z. B. Heterostruktursystem wie GaAlAs//GaAs mittels Molekularstrahlepitaxie [20]. Im nachfolgenden Schritt fertigt man einen Querschnitt (Spalten, Sägen, ..) dieser Schichtsysteme an, überführt an den nun freiliegenden Schichtsystem durch geeignete Ätztechnik den Materialkontrast in einen Topographiekontrast. Damit

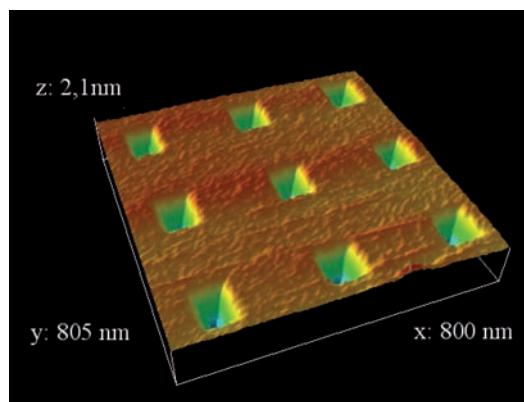


Bild 6:  
Rasterkraftmikroskopische Aufnahme eines ca. 800 nm × 800 nm großen Bereiches des Referenzfeldes eines 2D300 Lateralnormals mit einer Periodizität von 300 nm (nominal) in beiden Richtungen.

kann man 1-dim Gitter mit Abständen von wenigen nm herstellen [21]. Diese werden zur Charakterisierung von Scannern, aber auch zur Charakterisierung von Geräten der Oberflächenanalytik [22] und von AFM-Spitzen eingesetzt [23].

Auch mit anderen Materialkombinationen sind Lateralnormale hergestellt worden. Vielversprechend sind Normale aus Si/SiO<sub>2</sub> mit Periodenwerten bis hinunter zu 25 nm [24].

Bei Stufenhöhennormalen (Bild 7) gibt es abhängig vom lateralen Bereich Normale mit feinen Linien, d.h. < 20 µm, ab ca. 7 nm bis hin zu einigen µm, bei größeren lateralen Strukturen für optische oder taktile Verfahren gibt es Normale bis hin zu 5 mm [19].

Grenzen zu größeren Messbereichen können vielfach durch Ausweichen auf Normale für an-

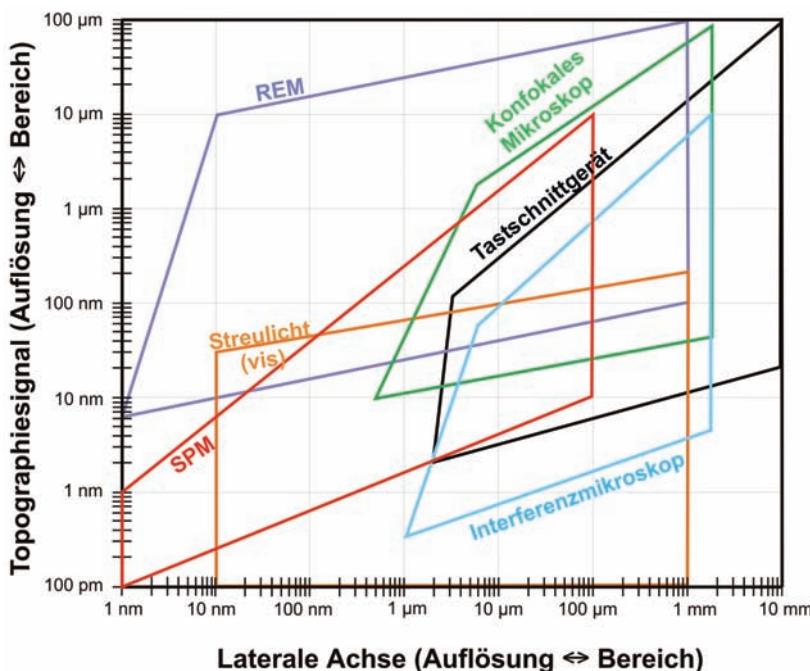


Bild 5:  
Die Abbildung zeigt schematisch die Auflösung und den Messbereich der lateralen bzw. vertikalen Achse von Geräten der Oberflächenmesstechnik. Bezuglich der lateralen Achsen werden typischerweise von Auflösungen von wenigen Nanometern bei Messbereichen von bis zu einigen Millimetern erreicht. Analoges gilt für die vertikale Messachse. Entsprechend können Normale einzigen Punkten/Bereichen zugeordnet werden.

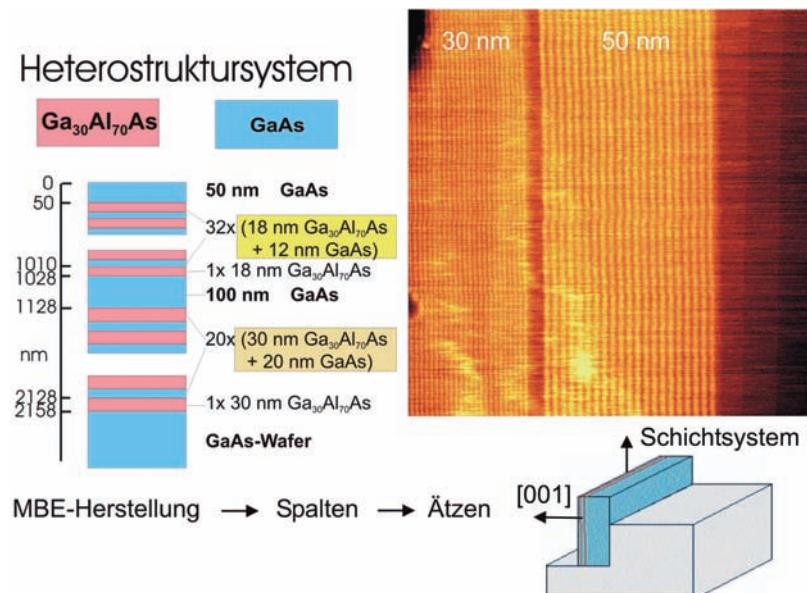


Bild 7:  
Rasterkraftmikroskopische Abbildung (rechts oben) einer präparierten Spaltfläche eines GaAlAs/GaAs-Schichtsystem über einen Bereich von ca. 2,4  $\mu\text{m} \times 2,4 \mu\text{m}$ . Der Peak-to-valley Wert beträgt ca. 5 nm. Die Schichtdicken weisen nominelle Werte von 30 nm und 50 nm auf.



Bild 8:  
Rasterkraftmikroskopische Abbildung einer ca. 7 nm hohen Stufe. Die Abbildung zeigt einen 28  $\mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$  großen Bereich.

dere Methoden (Linienmaßstäbe, ..., Endmaße, ...) abgedeckt werden. Nach unten sind Grenzen durch Herstellungs- und die erreichbaren Messunsicherheiten der Kalibriermethoden gegeben. Für die Oberflächenmesstechnik sind lateral ca. 25 nm und vertikal ca. 6–7 nm als kleinste Normale verfügbar. Bei Stufenhöhennormalen liegt die kleinste Messunsicherheit etwas unterhalb von 1 nm; ist also relativ groß zur Stufenhöhe! Die Normale sind verglichen mit Nanoobjekten, wie z. B. SW-CNT, MW-CNT, DNA/RNA, Molekülen, Nanopartikeln, etc. etwa einen Faktor von ca. 20 zu groß! Dabei sollte die Messunsicherheit des Normals wenigstens einen Faktor 10 kleiner sein! Einen Ausweg könnten hier kristalline Normale aufzeigen.

### Nutzung kristalliner Oberflächengitter

Bekannt sind Graphitoberflächen, die durch Ablösen mit Klebefolien hergestellt werden. Glimmer, Salz- (z. B. NaCl) und Halbleiterkristalle (z. B. Silicium, GaAs) bieten vielfach sog. Spaltflächen an. Metalleinkristalle können durch gezieltes Polieren und nachfolgende Präparationen (Anlassen, Sputtern, ...), meistens unter Ultrahochvakuum(UHV)-bedingungen gereinigt und geglättet werden. Die Schritte sind

mehrmals zu wiederholen, um eine saubere, einkristalline Oberfläche zu erhalten. Stabil sind diese Oberflächen dann vielfach auch nur im UHV. An Luft bildet sich bei vielen Oberflächen schon nach kurzer Zeit eine Adsorbatschicht aus. Dies kann ein Oxid und/oder eine Wasserschicht sein, deren Dicke mit der Luftfeuchte variiert. Bei länger Lagerung an Luft kommen



Bild 9:  
Rastertunnelmikroskopische Aufnahme einer HOPG-Oberfläche über 100 nm x 100 nm. Der Peak-to-Valley-Wert liegt bei 0,4 nm. Das kleine Bild zeigt in der Vergrößerung deutlich die atomare Struktur der Oberfläche.

hier noch Kohlenwasserstoffe hinzu. Diese Effekte führen dazu, dass die atomare Struktur nicht oder nur erschwert beobachtet werden kann. Bei vielen Kristallen bildet sich eine Oxidhaut zwar sehr schnell, ändert sich danach aber kaum noch; das Oxid verhält sich wie eine Schutz-(Passivierungs)-Schicht.

### Oberflächengitter als Normal für die laterale Kalibrierung

Hier gibt nur sehr wenig Erfahrungen, insbesondere was die Rückführung der kristallinen Oberflächenparameter auf die SI-Einheit Meter beinhaltet sowie bzgl. deren Stabilität. Meist nimmt man bei benutzten Oberflächen, wie z. B. in der Biologie bei Untersuchungen von Molekülen Graphitoberflächen, die in Luft atomar abgebildet werden können, Werte an, die aus den Atomabständen im Kristallvolumen berechnet werden.

Eine direkte Rückführung der Gitterkonstante des Oberflächengitters ist bislang nur bei Graphitoberflächen einmal realisiert worden. Aketegawa et al. [25] haben hier in einer Kombination von STM und interferometrisch kontrolliertem Verschiebetisch den Abstand „sichtbarer“ übernächster Nachbaratome im Oberflächengitter zu 0,246 nm mit einer MU von  $U (k = 2) = 7,2 \text{ pm}$  bestimmt. Eine gute Übereinstimmung zwischen Volumen- und Oberflächenwerten. Dies ist aber nicht immer so.

An der Oberfläche können sich die Atome gegenüber den Volumenatomen etwas anders verhalten bzw. anordnen. An der Oberfläche fehlt das nächste Atom, das bedingt durch seine Bindungen die Abstandsvariationen einschränkt. Insofern könnten sich in oberflächennahen Schichten die Abstände ein wenig verändern. Kritischer ist das Vorliegen einer freien, d. h. nicht abgesättigten Bindung, was für das Atom und/oder die Oberfläche zu einer energetisch ungünstigen Situation führt. Diesen Zustand versuchen es durch Übergang in andere Anordnungen zu kompensieren. Untersuchungen an sauberer, einkristallinen Oberflächen im Ultrahochvakuum zeigen dann auch vielfach relaxierte und/oder rekonstruierte Anordnungen von Atomen in der Oberflächenschicht. Diese Anordnungen gehen über mehrere Volumenperioden, d. h. die Elementarzelle (Vervielfachung der Elementarzelle beschreibt die komplette ideale Oberfläche), die die Oberflächenstruktur beschreibt, um ein Vielfaches größer als die vom Volumen her erwartete Elementarzelle. Bei Silicium (001) Oberflächen erfolgt die Reduzierung freier Bindungen durch Bildung von Dimeren zwischen benachbarten Siliciumatomen; es entsteht eine  $2 \times 1$  Überstruktur mit der Ausbil-

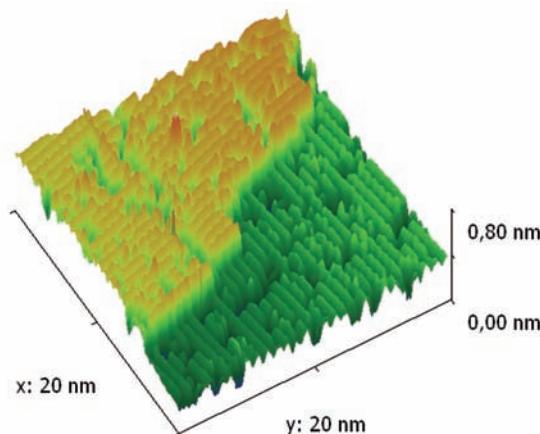


Bild 10:  
Si(001)-2  $\times$  1 Oberfläche mit einer monoatomaren Stufe von einer Gitterebene auf die nächste und Drehung der Richtung der Dimerreihen. Abstand der Dimerreihen ca. 0,78 nm, die nominelle Höhe der monoatomaren Stufe  $d_{001} \sim 0,13 \text{ nm}$ .

dung von Dimerreihen [26]. Beim Wechsel von einer Gitterebene auf die nächste dreht sich die Richtung der Dimerreihen um 90° (Bild 10).

Ein besonders komplexes Beispiel ist die Si(111)-7  $\times$  7 Oberfläche, bei der man schon im Jahre 1959 in Beugungsexperimenten mit niederenergetischen Elektronen eine 7  $\times$  7 Überstruktur beobachten konnte [27]. Es dauerte viele Jahre, die entsprechende Anordnung der Atome zu verstehen und zu verifizieren. Hier hat das Rastertunnelmikroskop von Binnig und Rohrer [1] entscheidend dazu beigetragen. Unterhalb der mit STM sichtbaren 12 Adatome in der Elementarzelle der Oberfläche befinden sich 49 Si-Atome. Die Adatome sind in einer Hälfte der Oberflächenelementarzelle regulär, d. h. wie vom Volumen her erwartet angeordnet, während in der zweiten Hälfte diese Atome versetzt angeordnet sind. Es liegt ein Stapelfehler vor. Durch diese Anordnung kann die Zahl der freien Bindungen an der Oberfläche deutlich reduziert werden. Der Stapelfehler in der einen Hälfte der Elementarzelle äußert sich in einer Änderung der elektronischen Zustandsdichte, ein Unterschied der von STM beobachtet werden kann.

Auch bei Metalloberflächen gibt es derartige Effekte. Bei Au(111) Oberflächen gibt es einen Wechsel der Anordnung von Au-Atomen zwischen kubisch und hexagonal dicht gepackten Oberflächen, was zur Ausbildung von „Schlangenlinien“, auch über Stufen hinaus, führt (Bild 12). Zudem sind an Metalloberflächen auch Effekte durch Versetzungen zu beobachten, die zu einer lokalen Änderung der Stufenhöhe führen. Dies ist eine Einschränkung für die Nutzung als Normal.

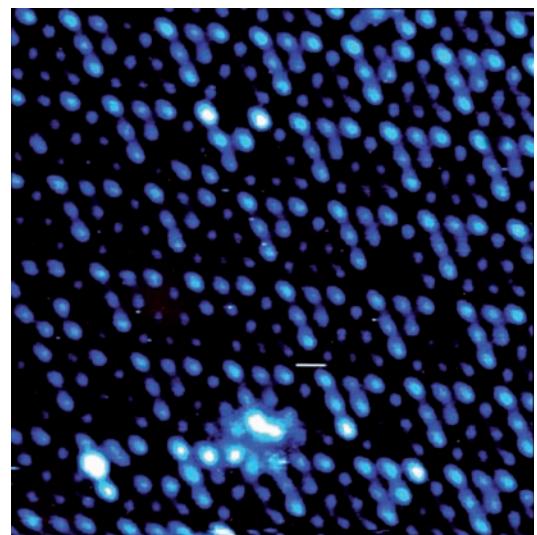
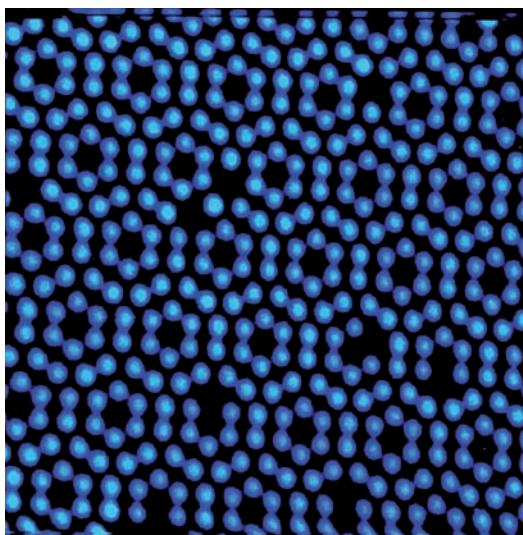


Bild 11:

Si(111)- $7 \times 7$  Oberfläche im UHV simultan mit unterschiedlichen elektrischen Spannungen und damit Richtungen des Tunnelstroms gemessen. Bildgröße 20 nm  $\times$  20 nm. Links aus den besetzten Zuständen des Si in die Spalte und rechts aus der Spalte in die unbesetzten Zustände des Si. Hier wird die Asymmetrie der Elementarzelle (bedingt durch den Stapsefehler) sichtbar.

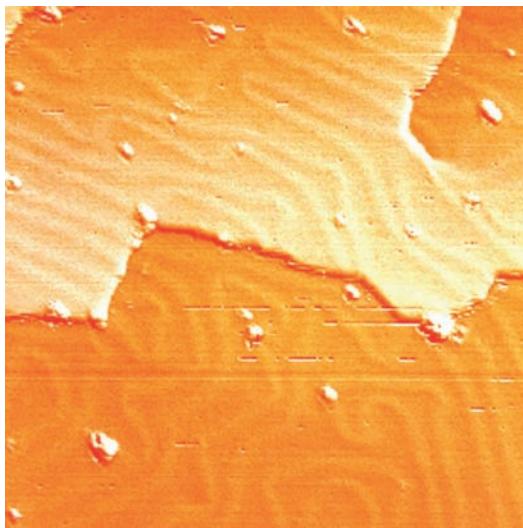


Bild 12:

Rastertunnelmikroskopische Aufnahme einer Au(111)-Oberfläche mit kristalliner Oberflächenstruktur und sichtbarem Kristalldefekt (Versetzung), der die Höhe der Stufe lokal beeinflusst. Das Bild zeigt einen 50 nm  $\times$  50 nm großen Bereich. Die nominelle Höhe einer monoatomaren Stufe beträgt  $d_{111} \sim 0,238$  nm.

### Monoatomare Stufen als Normal für die vertikale Kalibrierung

Kristalloberflächen, die für die Höhenkalibrierung benutzt werden, sollten Defekte, wie bei der oben abgebildeten Goldoberfläche, die zu einer Veränderung der Stufenhöhe führen können, nicht aufweisen. Silizium kann versetzungsfrei gezogen werden. Bedingt durch den Einsatz für elektronische Bauelemente ist es

auch sehr wenig mit Fremdatomen verunreinigt. Bis auf die Oxidation an Luft eigentlich gute Voraussetzungen zur Verwendung als Normal. An Luft oxidiert es allerdings sehr rasch. Innerhalb kurzer Zeit bildet sich ein natürliches Oxid mit einer Dicke von ca. 1–2 nm aus, dass sehr stabil ist. Insofern benutzt man es häufig auch an Luft, um über monoatomare Stufen Verstellelemente zu kalibrieren. Um Stufen an den vorab gut polierten Waferoberflächen beobachten zu können, muss man unter UHV-Bedingungen das Oxid entfernen und die Probe bei höheren Temperaturen anlassen. Dabei bilden sich auf der Oberfläche Stufen mit mehr oder weniger großen Terrassen aus. Allerdings sind dies meist Einzelstufen mit Ausdehnungen senkrecht zur Stufe von 100 bis 500 nm. Diese kurzen Längen stellen neben der erforderlichen Auflösung der vertikalen Messachse hohe Anforderungen an die Qualität der Führungen des Messgerätes. Kleinste Abweichungen, sog. „out-of-plane-motion“ führt hier zu Abweichungen bei der Bestimmung der Stufenhöhe. Durch einen optimierten Auswertealgorithmus konnten J. Fu et al. [28] vom NIST die Messung verbessern. Mit einem metrologischen AFM wurde für die monoatomare Si(111)-Stufe mit Oxid ein Wert von  $h_{111} = (304 \pm 8)$  pm an Si(111)-Stufen bestimmt. Unter Berücksichtigung weiterer Messergebnisse mit anderen Verfahren geben Dixson et al. [29] einen Wert von  $h_{111} = (312 \pm 12)$  pm ( $k = 2$ ) an. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem Abstand der (111)-Ebenen im Volumen vom 0,314 nm. Besser geeignet für die Bestimmung wären großflächige Kristallebenen mit umgebender monoatomarer(en) hohen Stufenberei-

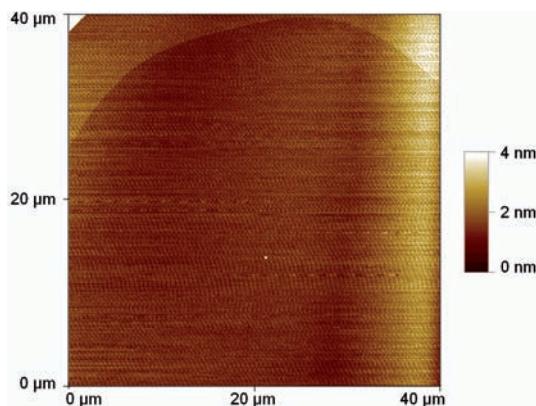


Bild 13:  
Rasterkraftmikroskopische Aufnahme einer größeren, glatten Si(111) Ebene an Luft, d. h. mit einer homogenen Oxidschicht überzogen. Im oberen Bereich ist eine monoatomare Stufe mit einer nominellen Höhe von  $d_{111} \sim 0,31$  nm zu sehen. Durch diese Messung sind Abweichungen im Messinstrument (hier: AFM-Scanner) von Bruchteilen von Nanometern deutlich zu erkennen.

chen. Eine solche Fläche ist in Bild 13 zu sehen. Vorteile sind hier, dass die glatte Kristallebene die Führungsfehler u. a. Effekte des Messgerätes aufzeigen hilft, und dass die Bestimmung einer Ausgleichsgeraden durch die Bezugsflächen auf beiden Seiten einfacher wird.

Hierzu gab es auch eine metrologische Rückführung mittels Laserinterferometer, dass für die Messung der Bewegung des Cantilever in einem speziellen AFM eingesetzt wurde [siehe Ref. 30]. Diese Aufnahme zeigte aber auch Grenzen der damals zur Verfügung stehenden Interferometrie auf. Mit verbesserten Interferometern sollte sich hier in Zukunft auch deutlich kleinere MU erzielen lassen.

Bild 14 zeigt eine Anwendung derartiger Flächen für die Optimierung von optischen Mikroskopen. Die Messung derartiger Stufen liegt in Bild (rechts) gerade an der Grenze des Auflösungsvermögens des hier benutzten Interferenzmikroskopes. Um aber überhaupt diese Stufen vertikal „sehen“ zu können, musste das optische Mikroskop um Wellenfront- und Referenzoberflächenfehler korrigiert werden. Dies geschah über Mittelung von mehreren Messungen in nicht-korrelierten Bereiche an einem hochwertig polierten, glatten Metallspiegel. Hier sind noch weitere Optimierungen nötig, um die monoatomaren Stufen auch zur Kalibrierung nutzen zu können.

### Linienbreitenmessung auf der Basis kristalliner Strukturen

Eine andere Anwendung der Nutzung kristalliner Strukturen kommt aus dem Bereich kritischer Größen (Critical Dimension (CD)), bekannt aus der Halbleiterindustrie. Für die Messung dieser Größe werden heutzutage verschiedene Techniken eingesetzt, wie z. B. optische Streulichtverfahren mit Licht im sichtbaren, UV- und EUV-Bereich sowie Röntgenstrahlen. Ferner so genannte CD-Rasterelektronenmikroskope (CD-REM) und CD-Rasterkraftmikroskope (CD-AFM). Streulichtverfahren sind schnell und arbeiten berührungslos. Allerdings wird die interessierende Struktur aus den Messdaten mathematisch über Inverse Methoden zurückgerechnet, ein Verfahren, dass durch Messung an genau genug bekannten Strukturen verifiziert werden muss. Bei den CD-REM und CD-AFM Techniken gibt es bedingt durch die Sonde, Elektronenstrahl bzw. AFM-Spitze und deren

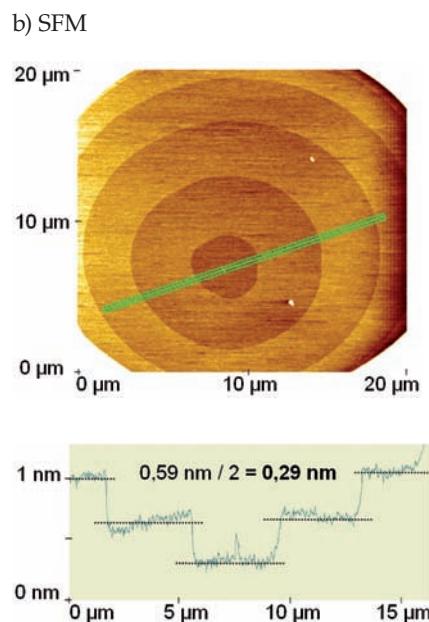
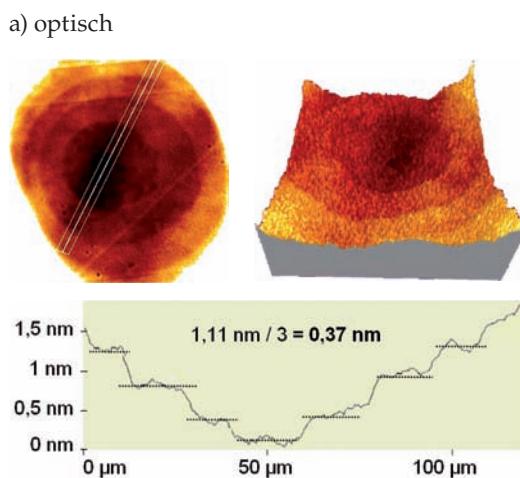


Bild 14:  
Interferenz- (a) und rasterkraftmikroskopische (b) Aufnahme eines Bereiches einer oxidierten Si(111)-Oberfläche mit atomaren Stufen. Unter den Bildern sind die jeweiligen Profile dargestellt.

jeweiligen Wechselwirkungen mit der an/abgetasteten Nanostruktur) immer einen unbekannten Offset, der bestimmt werden muss. Hierfür geeignete Kalibrierstandards zu entwickeln ist eine Herausforderungen der CD-Metrologie.

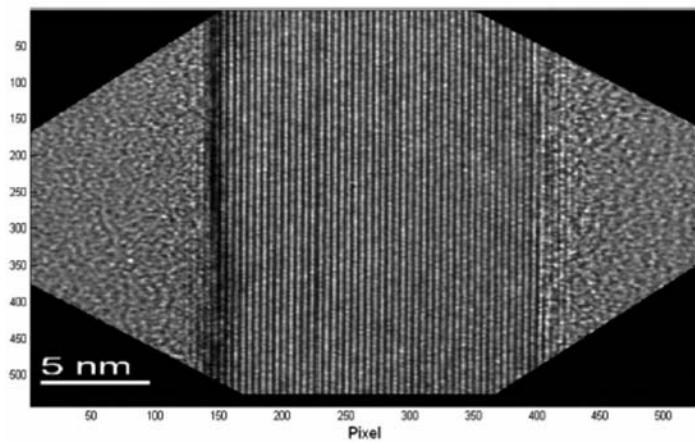
Hier konnte die Kollegen am amerikanischen Metrologieinstitut NIST ein geeignetes Referenzmaterial aus Silicium entwickeln (Single Crystal Critical Dimension Reference Material (SCCDRM)) [31]. Auf einen einkristallinen Siliciumwafer wurde mittels Ätztechniken gezielt Linien mit Breiten von einigen zehn bis zu hundert Nanometern realisiert. Um die Kristallinität des Silicium und die hohe Selektivität von Ätzlösungen in Bezug auf bestimmte Kristallorientierungen nutzen zu können, mussten die Linien präzise zu ausgewählten kristallographischen Achsen des Kristalls ausgerichtet werden. Die Linien wurden in einem ersten Schritt mittels CD-AFM an markierten Stellen gemessen. Genauso diese Stellen des Wafer wurden dann mit Ionenstrahltechnik (Fokussed-Ion-Beam (FIB)) herausgeschnitten und als dünnes Scheiben für Messungen mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) vorbereitet. Im TEM konnte dann das atomare Gitter der Silicium-Linien sichtbar gemacht werden. Über den bekannten

Abstand der Silicium-Netzebenen ist die Bestimmung der Silicium-Linienbreite möglich. Bild 15 zeigt die TEM-Aufnahme an einer Linie des SCCDRM.

## Ausblick

Für die Kalibrierung von Messgeräten für die Oberflächenmesstechnik können Normale auf kristalliner Basis sicherlich die derzeitig lithographisch hergestellten Normale für die Oberflächenmesstechnik hin zu atomar dargestellten Strukturen, wie z. B. Stufenhöhen oder Linienbreiten, erweitern. Hierzu ist es aber notwendig, geeignete kristalline Oberflächenstrukturen messtechnisch sicher auf die SI-Längeneinheit Meter rückzuführen. Wichtig ist es auch, die Einsatzmöglichkeiten, die Umgebungsbedingungen für die Verwendung und in Verbindung damit, die Stabilität derartiger Normale zu untersuchen. Die Röntgeninterferometrie zeigt bereits heute, dass die Nutzung kristalliner Volumenstrukturen insbesondere bei kleinen Verschieberegionen für die Längenmesstechnik an nationalen Metrologieinstituten wichtig ist.

Bild 15:  
Hoch aufgelöste Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme mit den Siliciumnetzebenen einer Siliciumlinie des SCCDRM [31].



## Literatur

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel: Phys. Rev. Lett. **49** (1982) 57–61
- [2] G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber: Atomic Force Microscope, Phys. Rev. Lett. **56** (1986) 930–933
- [3] J. Lawall: Michelson interferometry with 10 pm accuracy, Rev. Sci. Instr. **71** (2000) 2669–2676
- [4] U. Bonse, M. Hart: Appl. Phys. Lett. **6** (1965) 155–156
- [5] M. Hart: J. Appl. Phys. **1** (1968) 1405–1408
- [6] U. Kuetgens, P. Becker: Meas. Sci. Technol. **9** (1998) 1072–1075
- [7] G. Basile et al.: Combined optical and x-ray interferometer for high precision dimensional metrology, Proc. Roy. Soc. A **456** (2000) 701–729
- [8] H. Siegert, P. Becker, P. Seyfried: Determination of silicon unit-cell parameters by precision measurements of Bragg plane spacings, Z. Phys. B **56** (1984), 273–278
- [9] B. Andreas et al.: Phys. Rev. Lett. **106** (2011) 030801
- [10] E. Massa, G. Mana, U. Kuetgens and L. Ferroglio: Measurement of the lattice parameter of a silicon crystal, New J. Phys. **11** (2009) 053013TB news 3 (2007)

- [11] A. Yacoot, U. Kuetgens, L. Koenders, T. Weimann: A combined scanning tunnelling microscope and x-ray interferometer, *Meas. Sci. Technol.* **12** (2001) 1660–1665
- [12] A. Yacoot, M. J. Downs: The use of x-ray interferometry to investigate the linearity of the NPL Differential Plane Mirror Optical Interferometer, *Meas. Sci. Technol.* **11** (2000) 1126
- [13] A. Yacoot, C. Gross: Mesurement of pico-metre non-linearity in an optical interferometer grating encoder using x-ray interferometry, *Meas. Sci. Tech.* **14** (2003) 148–152
- [14] G. N. Peggs, A. Yacoot: A review of recent work in sub-nanometre displacement-measurement using optical and x-ray interferometry, *Phil. Trans. R. Soc.* **360** (2002) 953–968
- [15] XRI über 1 mm Zitat: A. Bergamin, G. Cavigli, G. Durando, G. Manal and E. Massa: A two-axis tip–tilt platform for x-ray interferometry; *Meas. Sci. Technol.* **14** (2003) 717–723
- [16] U. Kuetgens: Faster X-ray interferometers due to single-photon interference, *PTB news* **3** (2007)
- [17] L. Koenders, T. Dziomba, P. Thomsen-Schmidt, G. Wilkening: Standards for the Calibration of Instruments for Dimensional Nanometrology. – In: G. Wilkening and L. Koenders (Eds.): *Nanoscale Calibration Standards and Methods: Dimensional and Related Measurements in the Nanometre Range*; Wiley and Sons, Weinheim (2005), S. 245–257
- [18] [www.eulitha.com](http://www.eulitha.com)
- [19] [www.nanoscale.de/standards](http://www.nanoscale.de/standards)
- [20] M. A. Herman, H. Sitter: *Molecular Beam Epitaxy – Fundamentals and Current Status*, 1996, Heidelberg, Springer
- [21] J. Garnaes, L. Nielsen, K. Dirscherl, J. F. Jørgensen, J. B. Rasmussen, P. E. Lindelof, C. B. Sørensen: Two-dimensional nanometer-scale calibration based on one-dimensional gratings, *Appl. Phys. A* **66** (1998) 831–835
- [22] M. Senoner, W. E. S. Unger: *Surf. Interface Anal.* 2007; **39**: 16–25
- [23] Hiroshi Itoh, Toshiyuki Fujimoto and Shingo Ichimura: Tip characterizer for atomic force microscopy, *Rev. Sci. Instr.* **77** (2006) 103704
- [24] I. Misumi, G. Dai, M. Lu, O. Sato, K. Sugawara, S. Gonda, T. Takatsuji, H.-U. Danzebrink, L. Koenders: Bilateral Comparison of 25 nm pitch nanometric lateral scales for metrological scanning probe microscopes, *Meas. Sci. Technol.* **21** (2010) 035105
- [25] P. Rerkkumsup, M. Aketagawa, K. Takada, T. Watanabe, S. Sadakata: Direct measurement instrument for lattice spacing on regular crystalline surfaces using a scanning tunneling microscope and laser interferometry, *Rev. Sci. Instrum.* **74** (2003) 1205–1210
- [26] R. M. Trump, R. J. Hamers, J. E. Demuth: Si(001) Dimer Structure Observed with Scanning Tunneling Microscopy, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 1303
- [27] R. E. Schlier, H. E. Fransworth: *J. Chem. Phys.* **30** (1959) 917
- [28] J. Fu, V. Tsai, R. Koenig, R. Dixson and T. Vorburger: Algorithms for calculating single-atom step heights, *Nanotechnology* **10** (1999) 428–433
- [29] R. Dixson, N. Orji, J. Fu, V. Tsai, E. Williams, T. Vorburger, H. Edwards, D. Cook, P. West, R. Nyffenegger: Silicon Single Atom Steps as AFM Height Standards (2001) *Proceedings of SPIE, Metrology, Inspection, and Process Control for Microlithography XV*, Neal T. Sullivan, Editor Volume: 4344 Pages: pp. 157–168
- [30] A. Yacoot, L. Koenders: An atomic force microscope for the study of the effects of tip–sample interactions on dimensional metrology, *Meas. Sci. Technol.* **18** (2007) 350
- [31] N. Orji, R. Dixson, Garcia-Gutierrez D I et al.: 2007b TEM Calibration Methods for Critical Dimension Standards, *Proc. of SPIE Vol. 6518*, 651810, (2007)

PRÜFMITTELMANAGEMENT

**PMK**

**Prüfen · Messen · Kalibrieren**

Prüfmittelmanagement

Fertigungsmesstechnik

3-D Messtechnik




PMK - GmbH (Prüfen+Messen+Kalibrieren)  
Lilienthalstraße 146 | Gebäude 11 | 34123 Kassel  
[info@pmk-kassel.de](mailto:info@pmk-kassel.de) | [www.pmk-kassel.de](http://www.pmk-kassel.de)

# Fertigungsverfahren für die Nanometrologie

Rudolf Meeß<sup>1</sup>, Tanja Mehlstäubler<sup>2</sup>, Thomas Weimann<sup>3</sup>

## 1 Einleitung

In der Definition des Begriffes Nanotechnologie von Norio Taniguchi aus dem Jahre 1974 „*Nanotechnology mainly consists of the processing of separation, consolidation, and deformation of materials by one atom or one molecule*“ [16]

wird eine Herausforderung aus fertigungstechnischer Sicht deutlich. Lange, bevor der Begriff Nanotechnologie Einzug in den Alltag und in die internationale Normung fand, wurden hier die Dimensionen von Atomen und Molekülen als maßgebend definiert. Technisch gesehen bedeutet dies die gezielte Erzeugung von Oberflächen mit Auflösungen von wenigen Nanometern. Es umfasst eng definierte und tolierte Abmaße in mindestens einer räumlichen Ausdehnung: z. B. Partikel mit Ausdehnungen im Nanometerbereich, oder makroskopische Körper mit Formabweichungen und Rauheiten im Nanometerbereich und besser (z. B. Lithographie-Optik [1]), aber auch Strukturen zum Einsatz in der Messtechnik mit lateraler Auflösung im Nanometerbereich.

Die einzelnen Themenbereiche Strukturen, Messung und Herstellung können nach Bild 1 der Nanotechnologie zugeordnet werden. Im Rahmen dieses Beitrages soll auf einige Fertigungsverfahren eingegangen werden, wie sie in

der PTB zum Einsatz kommen. Beispielhaft werden einige Arbeitsergebnisse vorgestellt, die mit diesen Fertigungsverfahren gewonnen wurden.

Eine der Kern-Aufgaben PTB ist die Weiterentwicklung des SI-Einheitensystems sowie die Weitergabe der SI-Einheiten. Die Nanotechnologie hat auch hier bereits Einzug gefunden in viele hoheitliche Aufgaben in der metrologischen Grundlagenforschung, so z. B. bei den SI-Einheiten für Strom und für Zeit. Forscher der PTB entwickeln Uhren auf Basis einzelner eingefangener Ionen mit extrem hohen Anforderungen an die Fertigungspräzision der Ionenfallen. Nanotechnologie ist aber natürlich auch gefragt bei der industriellen Messtechnik z. B. bei der Fertigung von superfeinen Raunormalen, die zur Kalibrierung von Rauheitsmessgeräten mit Nanometer-Auflösung benötigt werden.

Die hierzu eingesetzten Fertigungsverfahren haben meist nur wenig gemein – außer der Eigenschaft, in mindestens einer räumlichen Dimension wenige Nanometer zu erreichen, sei es am Werkstück selbst oder im Experiment mit dem gefertigten Werkstück.

In der PTB stehen viele der hierzu notwendigen Fertigungsverfahren zur Verfügung. Überwiegend auch in der Mikrotechnik bzw. in der Halbleitertechnik genutzt werden z. B. die Elektronenstrahlolithographie sowie diverse

<sup>1</sup> Dr.-Ing. Rudolf Meeß,  
Leiter der Arbeitsgruppe „Fertigungstechnologie“  
rudolf.meeß@ptb.de

<sup>2</sup> Dr. Tanja Mehlstäubler,  
Arbeitsgruppe „Optische Uhren mit einzelnen Ionen“  
tanja.mehlstaeubler@ptb.de

<sup>3</sup> Dr. Thomas Weimann,  
„Nanostrukturen für technische Anwendungen“  
thomas.weimann@ptb.de

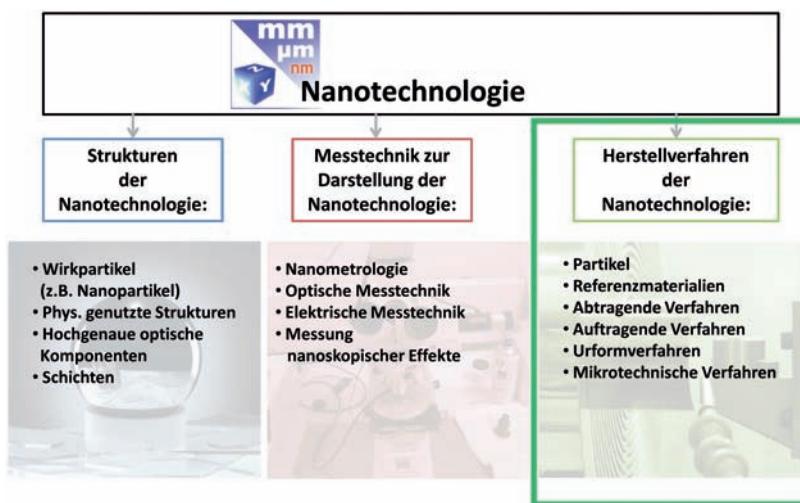


Bild 1:  
Übersichtsdarstellung  
zur Einordnung der  
Herstellverfahren in die  
Nanotechnologie.

Dünnenschichtverfahren. Für ultrapräzise, mechanisch abtragende Verfahren stehen zwei Diamantdrehmaschinen für Formabweichungen kleiner 100 nm und Mittenrauwerten kleiner 10 nm, in 2D und 3D, auch für nicht rotations-symmetrische Bauteile zur Verfügung. Mit den Techniken der Feinoptik können weiterhin Formabweichungen an sphärischen und ebenen Flächen kleiner 20 nm erreicht werden bei Mittenrauwerten unter 1 nm, überwiegend in optischen Gläsern.

Darüber hinaus werden hochgenaue abtragende Fertigungsverfahren genutzt, um in geeigneten Prozessketten nanoskalige Ergebnisse zu erzeugen. Neben Fräsen, Drehen und Schleifen stehen hierzu Draht- und Senk-Funkenerosion in Öl und Wasser zur Verfügung sowie Lasersysteme mit UV- und IR-Quellen und teils speziell entwickelter Robotik.

Im Folgenden sollen zuerst die hochgenaue Fertigungsverfahren Elektronenstrahlolithographie und Diamantdrehen vorgestellt werden. Anschließend wird dargestellt, wie durch geeignete Konstruktionen und Fertigungsketten Messungen im Sinne der Nanotechnologie verwirklicht werden können.

## 2 Nanostrukturierung

Die Möglichkeiten der Nanotechnologie finden neben den Anwendungen in der Metrologie von nanoskaligen Größen auch Eingang in die Fertigung von Strukturen die für andere Bereiche der Metrologie von Bedeutung sind. So werden auf dem Gebiet der Elektrizität makroskopische

Quanteneffekte genutzt, um die elektrischen Einheiten

- Ampere (A) und Coulomb (C) für die Größe der Stromstärke und Ladung
- Volt (V) für die Größe der Spannung
- Ohm ( $\Omega$ ) für die Größe des Widerstandes

auf Naturkonstanten zurückzuführen und mit extrem geringer Unsicherheit zu reproduzieren.

Die Basis für Bewahrung und Weitergabe der Widerstandseinheit Ohm ist der Quanten-Hall-Effekt [2]. Durch den Betrieb von Quanten-Hall-Widerständen mit Wechselstrom ist die direkte Rückführung eines Wechselstrom-Widerstandes und somit die Reproduzierung der Einheit der Kapazität, das Farad (F), mit Hilfe von Naturkonstanten möglich.

Für Bewahrung und Weitergabe der Einheit Volt wird an der PTB der Josephson-Effekt genutzt. Beliebige Spannungswerte (bis 10 Volt) und die Synthese niederfrequenter Wechselspannungen können durch schaltbare Josephson-Elemente mit Quantengenauigkeit erzeugt werden.

Zurzeit ist die Reproduzierung der Einheiten Ampere und Coulomb mit Hilfe des Einzel-Elektronen-Tunneleffekts in der Entwicklung. Ziel ist die Einheit Ampere über die Naturkonstante ‚Elementarladung‘ zu definieren. Schon heute sind für die praktische Messung kleinster Stromstärken neu entwickelte klassische Verfahren einsetzbar, mit denen Stromstärken von 10 pA und geringer mit weltweit unerreichter Genauigkeit gemessen werden können [7, 9]. Die Beziehung dieser drei Einheiten und den dazu

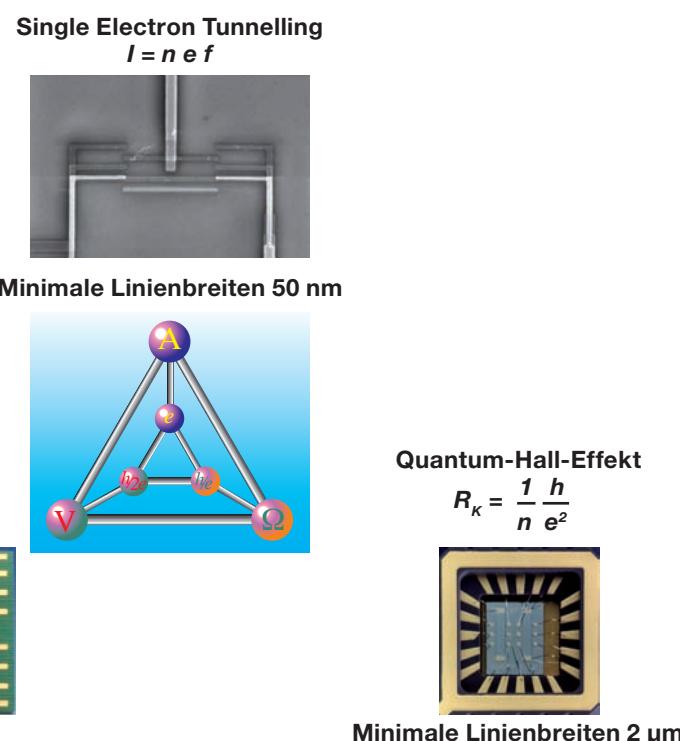
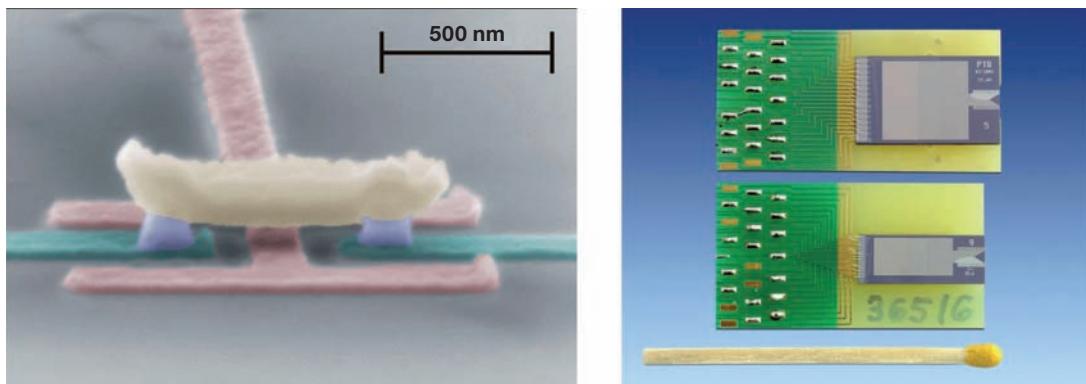


Bild 2:  
Metrologisches Dreieck mit in der PTB gefertigten Schaltungen.

Bild 3:  
SET-Transistor und  
Spannungsnormal-  
schaltung.



gehörigen Quanteneffekten bezeichnet man als metrologisches Dreieck [12].

Die für die Messung erforderlichen Schaltungen werden im Reinraumzentrum der PTB gefertigt. Hierzu werden Techniken verwendet, die auch zum Teil in der Fertigung von integrierten Schaltkreisen eingesetzt werden. Dies umfasst eine Vielzahl von Beschichtungs-, Trockenätz- und Lithographieverfahren. Dabei sind insbesondere die Anforderungen an die Lithographie bei der Realisierung von Schaltungen sehr hoch, die auf dem Einzel-Elektronen-Tunneleffekt (SET) basieren, da hierbei minimale Linienbreiten von 100 nm und darunter mit hoher Qualität hergestellt werden müssen. Dahingegen ist die Komplexität und die Integrationsdichte der Schaltungen für das Spannungsnormal außerordentlich groß. Die Schaltung für das 10 V Spannungsnormal bestehen zum Beispiel aus 70000 Josephsonkontakten die eine Fläche von einigen  $\text{cm}^2$  bedecken [10, 11].

Für die Strukturierung im Bereich von Strukturgrößen von 1  $\mu\text{m}$  und darunter wird die Elektronenstrahlolithographie eingesetzt. Hierzu wird ein fokussierter Elektronenstrahl zur Belichtung verwendet und eine Auflösung bis hinab zu 10 nm und zum Teil darunter erreicht.

Es können Probengrößen bis zu 125 mm  $\times$  125 mm belichtet werden und die Positioniergenauigkeit und Überdeckungsgenauigkeit liegt in der Größenordnung von 20 nm. Dies ist ein so genanntes direkt belichtendes Verfahren, bei der die Struktur ohne den Um-

weg einer Fotomaske belichtet wird. Es ist somit ein flexibles Verfahren, mit dem schnell auf neue Anforderungen reagiert werden kann, da nicht der Umweg über eine Fotomaske gemacht werden muss.

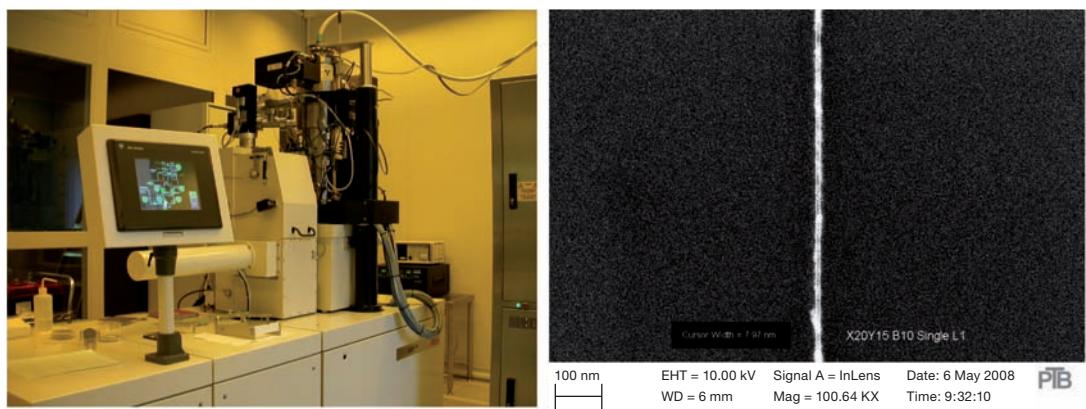
Darüber hinaus werden die Möglichkeiten der Nanostrukturierung für eine Reihe von weiteren Anwendungen in der Metrologie eingesetzt. Beispielhaft sei hier die „Oberflächenverstärkte Ramanstreuung – Anwendung metallischer Nanostrukturen für die Metrologie in der Chemie“ erwähnt, bei dem nanostrukturierte Oberflächen mittels Elektronenstrahlolithographie hergestellt werden, siehe Beitrag in diesem Heft.

### 3 Ultrapräzisionsbearbeitung

In der Fertigungstechnik des Maschinenbaus ist seit Jahrzehnten der Begriff Ultrapräzisionsbearbeitung fest verbunden mit der Technologie des Diamantdrehens.

Hier werden als Werkzeuge meist extrem scharf geschliffene synthetische oder natürliche monokristalline Diamanten genutzt. Eine große Auswahl von so bearbeitbaren Werkstoffen steht zur Verfügung. Üblicherweise werden viele Nichteisenmetalle, Kunststoffe, diverse Kristalle und überwiegend geeignet beschichtete Werkstücke bearbeitet. Der zur Erreichung von Oberflächen mit Mittenrauheiten einiger weniger Nanometer und Formabweichungen kleiner

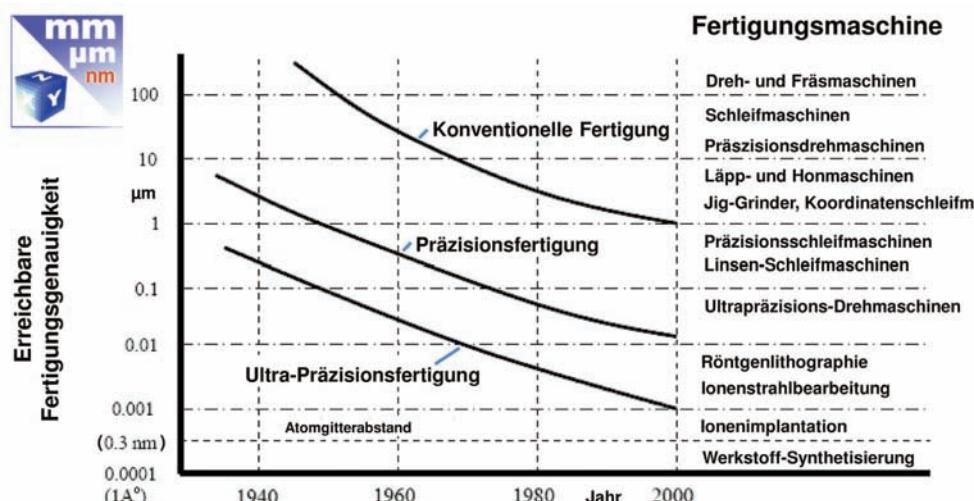
Bild 4:  
Elektronenstrahlolithographiesystem im RRZ der  
PTB (links) und 10 nm  
breite Linie (rechts).



als 100 nm nötige technische Aufwand ist nicht unerheblich [14, 15]. Besondere Maschinen kommen hier in besonders klimatisierten Räumen zum Einsatz. Seit dem Beginn der 80er Jahre des 20. Jahrhunderts gewinnt die sich stets weiter entwickelnde ultrapräzise Oberflächenbearbeitung an Bedeutung und Ausbreitung, siehe Bild 5. Die Ultrapräzisionsbearbeitung ist heute nicht mehr nur eine Domäne der Universitäten oder der Rüstungsindustrie. Heute werden z. B. standardmäßig industriell nicht rotationssymmetrische ophthalmische Implantate sowie Kontaktlinsen und Gussformen auf derartigen Maschinen gefertigt. Neben den amerikanischen marktführenden Unternehmen haben sich auch deutsche Hersteller ultrapräziser Maschinen weltweit einen Namen gemacht.

Werkstoffen sollte der Spanwinkel im Allgemeinen negativ sein; erst dann tritt ein duktiles Zerspanen ein. Der Werkstoff fließt unter den hohen lokalen Drücken während des Abtragens und hinterlässt nur geringste Schädigungen unter der Oberfläche (engl.: „sub-surface damage“). Bild 6 zeigt die Spanbildung beim Diamant-Drehen einer Titanlegierung im Hochvakuum. Deutlich erkennbar die typische Auffaltung des Spanes des eigentlich nur 1 µm dicken Schnittes aufgrund schrägen Abgleitens des Materials vor der Schneidkante des extrem scharfen Diamantwerkzeugs.

Der Einfluss der Wärme ist während der ultrapräzisen Bearbeitung ebenfalls sehr groß. Bereits in den 90 Jahren wurden in der PTB Untersuchungen über den Einfluss und die Kom-



Anders als bei der konventionellen Fertigung verlangen bei der ultrapräzisen Variante mechanische Zustellungen und Temperaturen eine um mehrere Größenordnungen genauere Kontrolle.

Die minimale erforderliche Spandicke ist von größtem Interesse beim ultrapräzisen Drehen. Schneidkantenradius und Spanwinkel müssen exakt auf den Werkstoff angepasst werden [4]. Beim Bearbeiten von sprödharten

Werkstoffen sollte der Spanwinkel im Allgemeinen negativ sein; erst dann tritt ein duktiles Zerspanen ein. Der Werkstoff fließt unter den hohen lokalen Drücken während des Abtragens und hinterlässt nur geringste Schädigungen unter der Oberfläche (engl.: „sub-surface damage“). Bild 6 zeigt die Spanbildung beim Diamant-Drehen einer Titanlegierung im Hochvakuum. Deutlich erkennbar die typische Auffaltung des Spanes des eigentlich nur 1 µm dicken Schnittes aufgrund schrägen Abgleitens des Materials vor der Schneidkante des extrem scharfen Diamantwerkzeugs.

Bild 5:  
Erreichbare Genauigkeit  
der Fertigungsverfahren  
am Werkstück, angelehnt  
an Taniguchi [17].

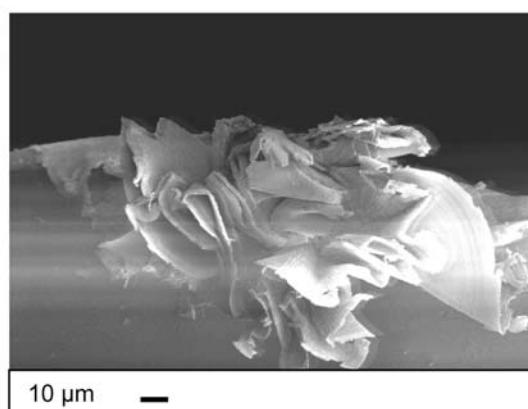
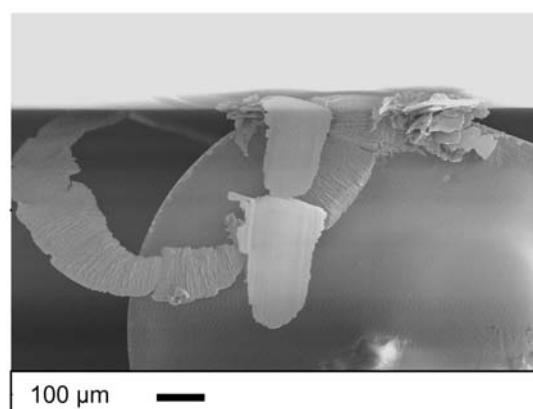


Bild 6:  
REM-Aufnahmen eines  
Diamantwerkzeugs mit  
Spänen während Stirn-  
drehens einer Titan-Le-  
gierung im Hochvakuum  
(Vorschub: 1,5 mm/min,  
Zustellung: 1 µm).

Zerspanung einige Nanometer senkrecht zur Bearbeitungsrichtung ins Werkstück hinein. Da die Drehzahl konstant gehalten wird, verringert sich in Richtung Bauteilmitte die Schnittgeschwindigkeit des Werkzeugs und somit die Temperatur im Schneidprozess. Das Werkzeug scheint wieder aus dem Werkstück herauszuwandern, was die Spitze des Hutes erklären könnte. Allein durch die nicht kontrollierten Wärmedehnungen gehen hier über 150 nm an Ebenheit verloren. Mit den modernen Methoden der Bahngenerierung können derartige reproduzierbare Artefakte jedoch in die Werkzeugbahnen eingerechnet werden und so die Formfehler bis auf kleiner 50 nm verringert werden. Dennoch muss während der Bearbeitung stets größte Sorgfalt darauf gelegt werden, thermische Effekte durch z. B. manuelle Handhabung und auch die Beleuchtung zu berücksichtigen. Eine große Erfahrung, stetige Überprüfung und sorgfältiges Vorgehen sind hier unabdingbar.

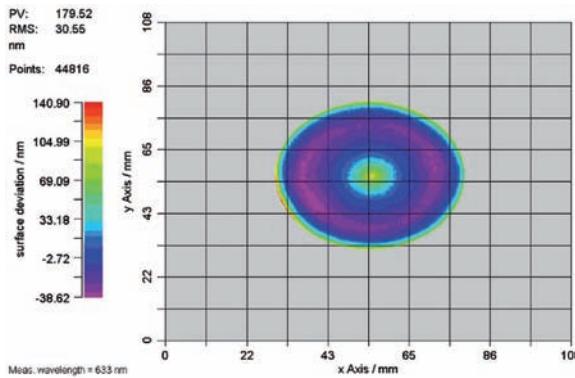


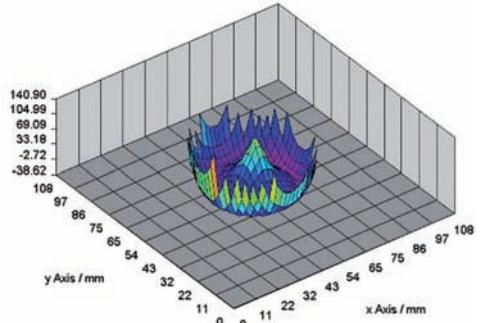
Bild 7:  
Diamantgedrehten  
Kupfer-Fläche, 2D und  
3D Darstellung der Eben-  
heitsabweichung.

Eine stets wiederkehrende Aufgabe für das Diamantdrehen in der PTB ist die Herstellung von geometrischen Normalen. Sog. „Superfeine Raunormale“ werden aus ca. 10 mm dicken Kupferscheiben mit einem Durchmesser von 50 mm hergestellt, die mit einer dünnen Nickel-Phosphor Schicht versehen werden. Diese im Hause hergestellte Schicht mit genau einstellbarem Phosphor-Anteil (von 10 % bis 14 %) ermöglicht die spanende Bearbeitung mit dem Diamanten bei hinreichend hoher Härte für tak-

tile Rauheitsmessungen. Wiederkehrende genau definierte geometrische Muster mit Höhen kleiner 1 µm und Wellenlängen einiger Mikrometer werden eingearbeitet [3, 6]. Bild 8 zeigt links ein derartig hergestelltes Normal, auf der rechten Seite sind die Vorgabedaten für die Fertigung zusammen mit den taktil ermittelten Messdaten abgebildet. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit nur wenigen Nanometern Differenz.

#### 4 Komplexe Fertigungsketten

Das Hauptaugenmerk bei Fertigungs-Aufgaben für hochgenaue Metrologie liegt oftmals auf der Kombination unterschiedlicher Fertigungs-Technologien, um das Ziel zu erreichen. Dies trifft sowohl für einzelne Strukturen zu als auch auf ganze Mess-Einrichtungen. Nicht immer ist es sinnvoll, einzelne Strukturen sehr aufwändig



mit Formabweichungen im Nanometerbereich zu fertigen, wenn nicht die gesamte Fertigungskette derartigen Toleranzen gerecht wird. Was nutzt z. B. die Fertigung kleiner Strukturen mit Formabweichungen im Nanometerbereich, wenn eine hochgenaue Handhabung derartiger Strukturen gar nicht möglich ist – Stichwort Mikromontage und montagegerechtes Gestalten. Erst durch die Bereitstellung geeigneter Fertigungsketten kann den hohen Anforderungen an eine Fertigung begegnet werden.

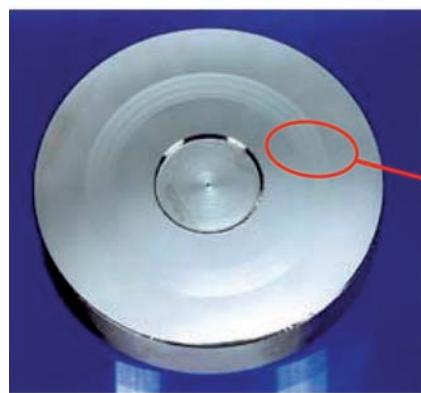
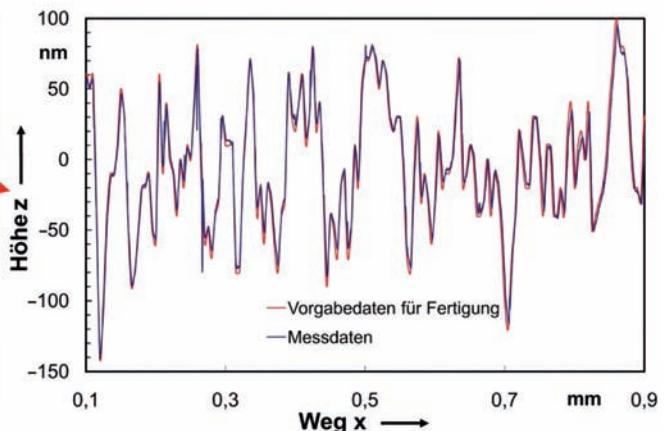


Bild 8:  
„Superfeines Raunormal“, links Foto, rechts  
beispielhaft Sollwerte und  
Messwerte der taktilen  
Rauheitsmessung  
übereinandergelegt.



Durch die in Jahrzehnten erlangte Erfahrung des Wissenschaftlichen Gerätebaus der PTB in den Bereichen Konstruktion, konventionelle und hochgenaue Fertigung sowie ultrapräzise Fertigung und Dünnschichttechnologie und letztlich der fertigungsnahe Zugriff auf die Messtechnik sowie die Zusammenarbeit mit den Wissenschaftlern der PTB können komplexe angepasste Lösungen erarbeitet werden [8].

So wird im Wissenschaftlichen Gerätebau nicht nur erfolgreich an der Fertigung von Silizium-Kugeln zur Neudefinition des Kilogramms gearbeitet – Formabweichungen von unter 100 nm werden hier verlangt mit Mittenrauwerden im einstelligen Nanometerbereich. Auch die Interferometer zur Messung der Form dieser Kugeln wurden hier in Zusammenarbeit mit den in der Metrologie tätigen Wissenschaftlern der PTB entwickelt und gefertigt, siehe Bild 9. Der Weg zur Lösung ist jedoch sehr komplex. Neben der Auswahl zeitstabiler Werkstoffe und optimierten Fertigungsverfahren gehören eine große Erfahrung und Verständnis der physikalischen Zusammenhänge dazu, derartige Konstruktionsaufgaben zu lösen. Äußere Krafteinwirkungen, innere Spannungen und vakuumgerechte Gestaltung sind ebenso von Bedeutung wie thermische Dehnungen, Energieeintrag und letztlich fertigungsgerechte Tolerierung – bis an die Grenzen des Machbaren.

## 5 Anforderungen an die Fertigungsverfahren zur nm Kontrolle einzelner Teilchen in der Frequenzmetrologie

Im Rahmen der Forschungsarbeiten im Exzellenzcluster QUEST (center for quantum engineering and space time research) werden neuartige ultra-präzise Fallentypen für optische Frequenznormale basierend auf einzelnen gespeicherten Ionen entwickelt [13]. Für die Präzisionsspektroskopie an linearen Coulombkristallen und verschränkten Ensembles von Ionen werden dabei skalierbare Fallenstrukturen metrologisch untersucht. Dabei entspricht die angestrebte relative Genauigkeit der Frequenzmessung atomarer Übergänge von  $\Delta v/v = 10^{-18}$  einer geforderten Lokalisierung des gespeicherten Ions von nur wenigen 10 nm. Bei typischen Fallenenparametern entspricht die Ausdehnung des Materiewellenpaketes von 10–20 nm der Heisenbergschen Orts-/Impulsunschärfe, dem mit Laserkühlung erreichbarem Quantenlimit.

Mit dieser Ortsauflösung können vom einzelnen Ion elektro-magnetische Felder detektiert werden. Umgekehrt muss bei der Herstellung der Falle eine Präzision erreicht werden, welche eine Kontrolle der äußeren Radiofrequenz (RF)-Felder zum Speichern und Fangen der Ionen mit eben dieser Präzision erlaubt. Eine Verschiebung des Ions um nur 30 nm vom Fallenzentrum ent

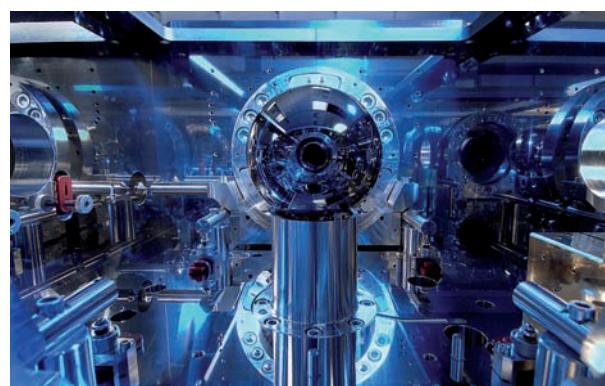


Bild 9:  
Silizium-Kugel sowie Interferometer zur sub-nm präzisen Bestimmung der Kugeldurchmesser-Topografien, in wesentlichen Komponenten gefertigt im Wissenschaftlichen Gerätebau der PTB Braunschweig.

Die bislang vorgestellten Fertigungsverfahren ermöglichen ein auf Nanometer und höher aufgelöstes Messen. Winzige Strukturen können darüber hinaus mit lateralen Auflösungen weniger Nanometer hergestellt oder auch makroskopische Geometrien mit Abweichungen im Nanometerbereich gefertigt werden. Hochgenaue feinwerktechnische Fertigungsverfahren und die Bearbeitung mittels Laser werden darüber hinaus in der PTB für die Herstellung von Messaufbauten zur Manipulation einzelner Teilchen mit Nanometer-Genauigkeit eingesetzt. Dies ist durch die Entwicklung und Bereitstellung der komplexen Fertigungsketten in der PTB möglich.

spricht dabei bereits einer relativen Frequenzverschiebung von  $10^{-18}$ .

Der empfindlichste Effekt, welcher die atomare Eigenfrequenz beeinflusst, ist hierbei der relativistische Dopplereffekt (Zeitdilatation) auf Grund der getriebenen Bewegung im elektrischen RF-Feld. Eine ideale lineare Ionenfalle besitzt eine Symmetriechse, auf welcher das RF-Feld verschwindet. Für die real gebaute Falle bedarf es detaillierter Simulationen basierend auf finiten Elemente Rechnungen, um Abschätzungen für Herstellungstoleranzen beim Fallbau zu erhalten, s. Bsp. Bild 11. Um ein kontrolliertes Fallfeld am Ort des Ions mit 30 nm Auflösung zu erhalten, werden hier Form- und

Lagetoleranzen in der Strukturierung der Falle von wenigen  $\mu\text{m}$  benötigt.

Mittels Drahterosion und Diamantschleifen wurde ein Prototyp einer linearen Falle aus unmagnetischer Titanlegierung und präzisen Saphirabstandshaltern gefertigt, s. Bild 10.



Bild 10:  
Prototyp einer linearen  
Paulfalle mit elektro-ero-  
zierten Ti-Elektroden.

Basierend auf den FEM-Rechnungen wurde ein skalierbares Fallendesign entwickelt, welches die Möglichkeit bietet, ganze Ketten von Ionen zu speichern und für die Frequenzmetrologie zu nutzen, und in einem Prototyp aus HF-Leiterplattenmaterial (Rogers4350B) getestet, s. Bild 12. Bild 13 zeigt die darin gespeicherten und spektroskopierten Coulombkristalle von einzelnen  $^{172}\text{Yb}^+$ -Ionen.

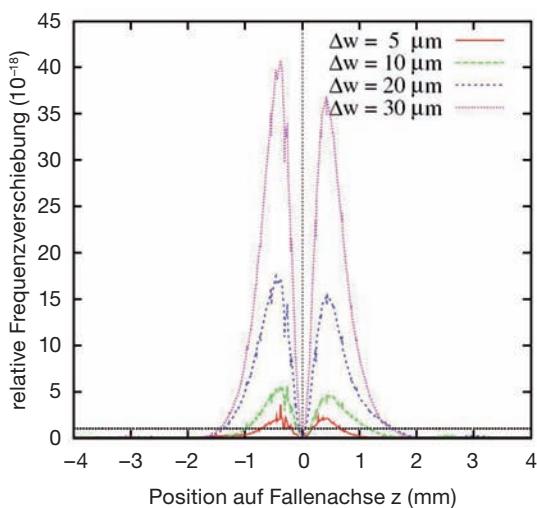


Bild 11:  
Verschiebung der atomaren Übergangsfrequenz entlang der Fallennachse  $z$  für leicht unterschiedliche Elektrodenschlitzweiten  $\Delta w$ .  $x = 0$  entspricht der Position des Schlitzes zwischen zwei Elektrodensegmenten. Die gepunktete schwarze Linie gibt die maximal erlaubte Frequenzverschiebung von  $10^{-18}$  an.

Für die angestrebte hohe Kontrolle der atomaren Übergangsfrequenz auf  $10^{-18}$  wird eine Präzisionsfalle basierend auf verlustfreier und formstabiler AlN-Keramik entwickelt, welche mit  $\mu\text{m}$ -Präzision laserstrukturiert und metallisiert werden soll.

Ein derartiges optisches Frequenznormal bzw. Uhr mit einer Frequenzauflösung/-genauigkeit von  $10^{-18}$  wird neben der möglichen neuen und genaueren Darstellung der SI-Sekunde ein neues Gebiet der Quantensensorik erschließen, in welcher relativistische Effekte wie die Gravi-

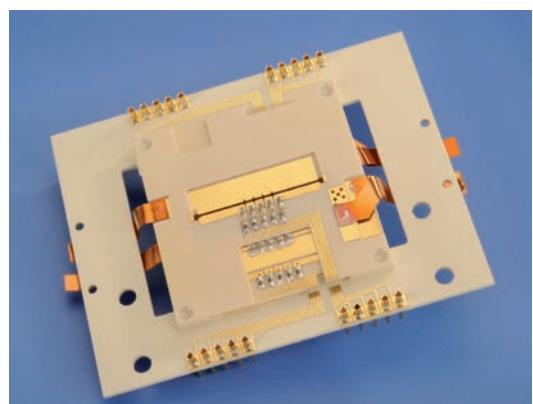


Bild 12:  
Prototyp einer segmentierten, skalierbaren Ionenfalle für Coulomb-Kristalle.

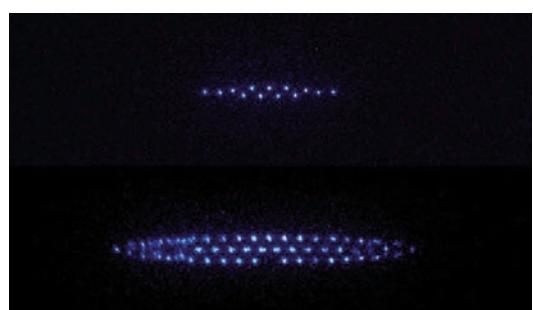


Bild 13:  
Gespeicherte Coulomb-Kristalle aus einzelnen  
Ytterbium-Ionen im skalierbaren Fallenprototyp.

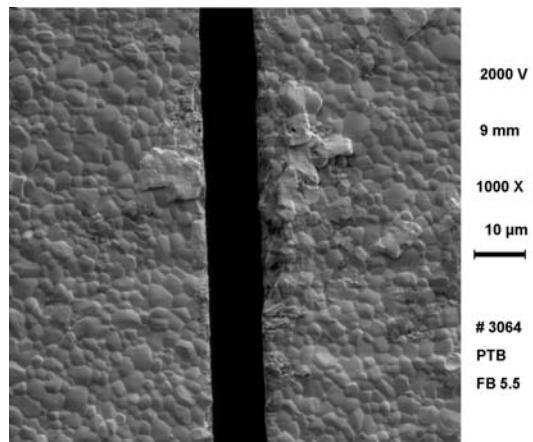


Bild 14:  
REM-Aufnahme eines mit Nd:YVO<sub>4</sub>-Laser präzise gelaserter Elektrodenschlitzes in gesinterter AlN-Keramik.

tationsrotverschiebung genutzt werden können, um z. B. mit bisher unerreichten Auflösungen von wenigen mm bis cm das Gravitationspotential der Erde mit Hilfe von optischen Uhren zu vermessen.

Für die Herstellung dieser präzisen Fallenstruktur werden Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und AlN-Keramiken mit Hilfe eines gepulsten Nd:YVO<sub>4</sub>-Lasers (Wellenlänge 355 nm, Pulsdauer 20 ns) mit  $\mu\text{m}$  Genauigkeit geschnitten. Bild 14 zeigt einen 10  $\mu\text{m}$  breiten Spalt in einem gesinterten AlN-Wafer. Die gelaserte Struktur wird mit Gold bzw. Mo-

lybdän in einer PVD-Anlage (Physical-Vapour-Deposition) metallisiert. Leiterbahnen und elektronische Verbindungen werden mit dem UV-Laser in einem zweiten Verfahrensschritt freigelegt. Auf Grund der sensitiven Kopplung des elektrisch geladenen Ions mit Kontaktpotentialen an metallischen Oberflächen sind das Wachstum und die Reinheit der metallischen Schichten von großer Bedeutung. Mit Hilfe von Rastertunnelmikroskopen wird das Kornwachstum und die Verteilung von Oberflächenpotentialen auf Skalen von 30–50 nm untersucht und auf im Experiment gemessene Heizraten in der Ionenfalle rückgeführt.

## Literatur

- [1] *K. F. Beckstette*; Ultrapräzise Oberflächenbearbeitung am Beispiel von Lithografieoptiken; *tm – Technisches Messen* **69** 12, 526–534, 2002
- [2] *Braun, P. Warnecke, B. Schumacher*; Überblick über den Stand der Präzisionsmessungen des Quanten-Hall-Effektes. In: *PTB-Mitteilungen* **108** (2/98), S. 93–100, 1998
- [3] *W. Hillmann, V. Jäger, M. Krystek*; Superfeine Rauhnormale mit unregelmäßigem Profil zum Kalibrieren von mechanisch und optisch antastenden Oberflächenmessgeräten; *QZ – Qualität und Zuverlässigkeit*, 42 1, C. Hanser Verlag, München, 1997
- [4] *N. Ikawa, S. Shimada and H. Tanaka*; Minimum thickness of cut in micromachining; *Nanotechnology* **3** 6, 1992
- [5] *V. Jäger, R. Krüger*; Manufacturing and metrological properties of ultrafine roughness standards with irregular profiles; Proc. of the 9th Int. Precision Engineering Seminar, 4th Int. Conf. on Ultraprecision in Manufacturing Engineering, Braunschweig, Vol. **2**, S. 544–547, 1997
- [6] *V. Jäger, G. Hinzmann, A. Just*; The influence of thermal expansion of the cutting tool during ultraprecision diamond turning of electroless nickel on the accuracy of the workpiece and a simple method of correction; Proc. of the int. Conf. and general meeting of the european society for precision engineering and nanotechnology, (euspen), Bremen, Volume **1**, S. 143–146, 1999
- [7] *K. K. Likharev und A. B. Zorin*, *J. Low Temp. Phys.* **59**, 347, 1985
- [8] *F. Löffler, V. Jäger, H. Lüllmann, R. Meeß, D. Hagedorn*; Messgerätebau – Entwicklung und Fertigung von Präzisionsmessgeräten und Normalen; Measurements Instruments Engineering – Precision Instruments and Measurement Standards. *tm – Technisches Messen*: Vol. **76**, No. 2, S. 83–90, 2009
- [9] *S. V. Lotkhov, S. A. Bogoslovsky, A. B. Zorin, J. Niemeyer*; Operation of a Three-Junction Single-Electron Pump with On-Chip Resistors, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 946, 2001
- [10] *F. Müller, R. Behr, L. Palafox, J. Kohlmann, R. Wendisch und I. Krasnopolin*; Improved 10 V SINIS series arrays for applications in AC voltage metrology, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **17** 649–652, 2007
- [11] *F. Mueller, R. Behr, T. Weimann, L. Palafox, D. Olaya, P. D. Dresselhaus, and S. P. Benz*; 4V and 10V SNS Programmable Voltage Standards for 70 GHz, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, vol. **19**, pp. 981–986, 2009
- [12] *F. Piquemal, G. Genevès*; Argument for a direct realization of the quantum metrological triangle; *Metrologia* **37**, 207–211, 2000
- [13] *PTB-Mitteilung 2/2009*, 119. Jahrgang, 2009
- [14] *A. H. Slocum*; *Precision Machine Design*; Prentice Hall, New Jersey, 1992
- [15] *S. T. Smith, D. G. Chetwynd*; *Foundations of Ultraprecision Mechanism Design*; Gordon and Breach Science Publishers, Switzerland, 1994
- [16] *N. Taniguchi*; On the basic concept of Nanotechnology, Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II, Japan Society of Precision Engineering), 1974
- [17] *N. Taniguchi*; Current status in and future trends of ultraprecision machining and ultrafine materials processing; *Ann. CIRP* **32** 12 573–82, 1983

# Normung für die Nanotechnologie

Thorsten Dziomba<sup>1</sup>, Harald Bosse<sup>2</sup>, Ludger Koenders<sup>3</sup>

## 1 Normen für die Nanotechnologie – eine besondere Herausforderung

International akzeptierte Normen und Richtlinien gelten allgemein als notwendige Voraussetzungen für die Realisierung einer global verteilten Produktion in vielen Industriebranchen, so auch im Bereich der Nanotechnologie. Als treibende Kraft erweisen sich neben den generellen Vorgaben von Qualitätsmanagementsystemen (ISO 9001, ISO 17025) dabei die Anforderungen an einen verantwortungsbewussten Umgang unter Gesundheits-, Sicherheits- und Umweltaspekten (HSE – health, safety and environment). Normung für die Nanotechnologie ist damit wie bei nur wenigen anderen Technologien stark interdisziplinär, reicht weit über rein naturwissenschaftlich-technische Fragestellungen hinaus und umfasst zusätzlich Aspekte der Bereiche des Umwelt-, Arbeits-, Verbraucher- und Gesundheitsschutzes. Zukünftige gesetzliche Regelungen dürften Bezug auf etliche derzeit entwickelte Normen nehmen. Daraus leitet sich, bezogen auf die Messtechnik, die Forderung nach allgemein vereinbarten und weltweit branchen- und möglichst gesellschaftsübergreifend akzeptierten wissenschaftlich fundierten, gleichzeitig praktikablen Testmethoden ab.

### 1.1 Rolle der PTB und anderer Metrologie-Institute

Ähnlich wie bei vielen anderen neuen Technologien stellt sich auch bei der Nanotechnologie die Frage, inwiefern das bereits existierende Normenwerk ausreichend ist und in welchen Bereichen es entsprechend zu überarbeiten bzw. zu erweitern ist. Aufgrund der andersartigen physikalisch-chemischen Eigenschaften auf der Nanoskala ist dabei offensichtlich, dass ein einfaches Anpassen durch „Herunterskalieren“ von Normen aus der Makro- und Mikrowelt in die Nanowelt oft nicht zielführend sein wird. Dies gilt insbesondere für die HSE-Aspekte von Nanoobjekten, aber auch für nanometrologische

Messverfahren, wie sie u. a. in der PTB entwickelt werden. Verfahren, die sich auf größerer Skala bewährt haben, erreichen zumeist ihre physikalisch-technischen Grenzen und stehen damit nicht für nanometrische Messungen zur Verfügung. An ihre Stelle treten hoch auflösende Messverfahren wie die Rastersondenmikroskopie (Scanning Probe Microscopy, SPM) oder Elektronenmikroskopie (Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM)). Zur Charakterisierung von Nanoobjekten kommen ferner eine Vielzahl von sog. Ensemble-Techniken hinzu, die über eine große Anzahl von Objekten mittelnd messen, wie z. B. diverse Streulichttechniken in verschiedenen Wellenlängenbereichen. Da sie generell andere physikalische Wechselwirkungen ausnutzen und sich diese Geräte in vielerlei Hinsicht unterscheiden, erfordern sie eigene, auf ihre Eigenschaften zugeschnittene Normen. Bei aller Spezialisierung einzelner Normen ist der Gesamtzusammenhang zu wahren, um Vergleichbarkeit über viele Größenordnungen und Messverfahren hinweg zu gewährleisten. Dies stellt ebenso eine Herausforderung dar wie die Bereitstellung von Normalen und anderen (zertifizierten) Referenzmaterialien für die verschiedenen Techniken, zwei bedeutenden Aufgaben, der sich insbesondere Nationale Metrologieinstitute (NMI) wie die PTB und materialwissenschaftliche Referenzinstitute wie die BAM in Deutschland stellen. Hierfür ist metrologische Grundlagenforschung, wie aus den voranstehenden Berichten dieses Heftes hervorgeht, erforderlich.

### 1.2 Breite Nutzerschaft – viele Normungsansätze

Neben dieser verfahrensorientierten Herangehensweise werden zudem anwendungs- und objektorientierte Ordnungsprinzipien verfolgt, und dies spiegelt sich auch in der derzeitigen internationalen Normungssituation wider, die sich vielschichtig und schwer überschaubar

<sup>1</sup> Thorsten Dziomba, Arbeitsgruppe „Rastersondenmetrologie“ thorsten.dziomba@ptb.de

<sup>2</sup> Dr. Harald Bosse, Leiter der Abteilung „Fertigungsmesstechnik“ harald.bosse@ptb.de

<sup>3</sup> Dr. Ludger Koenders, Leiter des Fachbereichs „Oberflächenmesstechnik“ ludger.koenders@ptb.de

darstellt. So haben viele Normenausschüsse, sowohl bereits seit längerer Zeit aktive als auch neu installierte, Berührungspunkte mit nanotechnologischen Fragestellungen. Dabei werden Normen nicht nur auf internationaler Ebene entwickelt, sondern zunächst einmal auch national oder regional oder aber als Richtlinien o. ä. auf Berufs- oder Branchenverbandsebene. Um der Gefahr von Doppelarbeit oder gar widersprüchlichen Normungsansätzen zu begegnen, sind in den letzten Jahren auf internationaler, europäischer wie auch deutscher Ebene verschiedene Initiativen ergriffen worden, um alle Beteiligten an einen Tisch zu bekommen und die Arbeiten zu koordinieren.

Erschwerend kommt hinzu, dass vielfach der Wunsch besteht, nanotechnologische Verfahren möglichst schnell in die industrielle Anwendung zu überführen. Daher steht Normungsarbeit international nicht selten unter starkem Zeitdruck. Asiatische Staaten messen dabei der Normung allgemein wesentlich größere Bedeutung zu als z. B. viele europäische Länder. Insbesondere große Firmen wiederum lehnen bisweilen eine Mitwirkung an internationalen Normen ab, da sie mit ihrer Marktmacht traditionell „die Standards“ zu setzen glauben. Dies führt mitunter zu einem Ungleichgewicht in der internationalen Normungsarbeit, und die Zusammensetzung von Normungsgremien spiegelt somit nicht notwendigerweise die Bedeutung und das Know-How der einzelnen Länder in dem jeweiligen Technologiegebiet wider. Insbesondere in Spezialgebieten besteht die Gefahr, dass künftige Normen stark z. B. von nur einer Firma beeinflusst werden, weil deren Konkurrenten nicht in der Normungsarbeit aktiv sind. Gerade auch für Europa und insbesondere Deutschland geht es somit derzeit darum, Chancen zur Mitgestaltung von Normen in der Nanotechnologie nicht zu verpassen.

Umso wichtiger ist eine rechtzeitige Information der potenziell betroffenen Firmen und anderer interessierter Kreise. Auf deutscher Ebene sei hier insbesondere auf die frühzeitigen Initiativen von Prof. G. Reiners (BAM), dem Obmann des DIN-Spiegelgremiums zum ISO/TC 229 „Nanotechnologies“ verwiesen, Repräsentanten aus den verschiedenen Branchen und Sachverständige aus diversen Forschungs- und sonstigen Einrichtungen für die wachsende Bedeutung der Normung im Bereich der Nanotechnologie zu sensibilisieren. Diese Bemühungen, ergänzt um weitere Initiativen teils von der Industrie selbst, teils von der PTB und anderen Einrichtungen, haben inzwischen zur Gründung von nationalen Spiegelgremien zu den wichtigsten internationalen Gremien geführt und verleihen damit den deutschen bzw. europäischen Interessierten eine angemessene

Mitsprache auch auf internationaler Ebene. Viele dieser Ausschüsse bedürfen weiterhin einer Verstärkung und Verbreiterung, damit sie schlagkräftig und ausgewogen mitgestalten können.

Auch im Rahmen des EU-Projekts CO-NANOMET<sup>1</sup>, in dem strategische Überlegungen für die Weiterentwicklung der Nanometrologie in der EU erarbeitet wurden, wurde die oft unzureichende oder zumindest wenig koordinierte Vertretung Europas in vielen nanotechnologisch relevanten Normungsgremien festgestellt.

## 2 Mitwirkungsmöglichkeiten

Wie in anderen Bereichen der Normungsarbeiten der Internationalen Normungsorganisation (ISO), erfolgt die Mitwirkung zumeist über nationale Spiegelgremien in den einzelnen Mitgliedsländern. Um in der Normung mitgestalten zu können, ist für Normungsinteressierte daher üblicherweise die Mitgliedschaft in einem solchen Spiegelgremium erforderlich.

Ob für ein bestimmtes Technisches Komitee (TC) der ISO ein nationales Spiegelgremium eingerichtet wird, ist dabei in jedem Land individuell zu entscheiden. Wie diese nationalen Gremien verfasst sind und vor allem wie sie finanziert werden, unterscheidet sich dabei erheblich. In manchen Ländern messen die Regierungen der Normung in strategischen Themenbereichen große Bedeutung zu und finanzieren ihre nationalen Normungsgremien vollständig, während es in anderen Ländern keinerlei Unterstützung durch die öffentliche Hand gibt.

In Deutschland ist für die meisten Themenbereiche allein das DIN berechtigt, solche Spiegelgremien einzurichten (Bild 1). Dabei ist zumeist eine gewisse Mitfinanzierung des Gremiums durch normungsinteressierte Firmen erforderlich. In diesen DIN-Gremien werden internationale Normenentwürfe beraten und das nationale Votum zu den ISO-Abstimmungen (sog. „Ballots“) formuliert. Rückmeldungen zu den Entwürfen sammelt das DIN und leitet sie ebenso wie das nationale Votum an die zuständigen ISO-Gremien weiter. Auch eigene Normenvorschläge können auf diesem Wege in die internationalen Beratungen eingebracht werden. Die DIN-Gremien entsenden Delegationen zu den ISO-Sitzungen.

Eine direkte, nicht durch eine nationale Normungsorganisation mandatierte ISO-Mitarbeit ist nur in Ausnahmen möglich. So können ISO-Gremien z. B. individuelle Experten um Rat fragen und um Mitwirkung bitten, ohne dass diese von einem nationalen Normungsinstitut benannt zu sein brauchen. Daneben unterhalten viele ISO-Gremien offizielle Verbindungen (sog. „Liaisons“, s. u.) zu anderen Ausschüssen und

<sup>1</sup> CO-NANOMET: Coordination of Nanometrology in Europe, [www.co-nanomet.eu](http://www.co-nanomet.eu)

	Nationale Ebene Bsp. Deutschland	Regionale Ebene Bsp. Europa	International
Allgemein			
Elektrotechnik			
Tele- kommunikation			

Bild 1:  
Normungsorganisationen national – europäisch – international (Quelle: DIN).

Organisationen, so dass in Einzelfällen auch hierüber eine Mitwirkung als „Quereinsteiger“ möglich sein kann.

Im Falle der für Elektro- und Elektronik-Normung zuständigen IEC (Internationale Elektrotechnische Kommission) liegen die nationalen deutschen Spiegelgremien in der Verantwortung der DKE (Deutsche Kommission Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik), einer Gemeinschaftsorganisation von VDE und DIN. DKE-Spiegelgremien zur IEC arbeiten ähnlich wie DIN-Spiegelgremien zur ISO. ISO und IEC kooperieren und richten ggf. auch gemeinsame Arbeitsgruppen (Joint Working Groups, JWG) ein.

Nachfolgend werden die aus metrologischer Sicht wichtigsten ISO-Gremien<sup>2</sup> mit Bezug zur Nanotechnologie, ggf. verwandte Gremien (CEN, IEC) und ihre jeweiligen deutschen Spiegelgremien mit Ansprechpartner vorgestellt.

Den Abschluss bildet die Vorstellung einiger VDI/VDE GMA<sup>3</sup> Fachausschüsse, die Richtlinien erarbeiten, die häufig als Grundlage für zukünftige internationale Normen dienen.

Die jeweiligen Kontaktpersonen werden in der Info-Box am Ende im Überblick genannt.

### 3 ISO/TC 229 Nanotechnologies

#### 3.1 Zentrale Bedeutung von ISO/TC 229: viele Liaisons

Zentraler Normenausschuss für Nanotechnologie auf internationaler Ebene ist das Ende 2005 gegründete Technische Komitee (TC) 229 „Nanotechnologies“ der ISO, auf europäischer Ebene wurde entsprechend das CEN/TC 352

„Nanotechnologies“ eingerichtet. Die Verantwortlichen in ISO/TC 229 sind bemüht, frühzeitig mögliche Berührungspunkte mit anderen Normungsschaffenden zu erkennen und haben eine Vielzahl an Technischen Komitees innerhalb der ISO, der IEC, der Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (OECD) sowie diverse regionale technisch-politische Organisationen identifiziert, die allgemein oder in Spezialbereichen eine Schnittmenge oder Berührungen mit dem Tätigkeitspektrum von ISO/TC 229 aufweisen.

Um derartige nanotechnologie-bezogene Normungsaktivitäten international zu koordinieren, fand im Februar 2008 ein internationaler Experten-Workshop am US-amerikanischen Metrologie-Institut NIST statt<sup>4</sup>, in dessen Folge die Anzahl der sog. Liaisons zwischen ISO/TC 229 und anderen ISO-Komitees sowie externen Ausschüssen auf über 20 anstieg. Inzwischen gibt es bereits 27 interne und 9 externe Liaisons.

Liaisons sind offizielle Verbindungen zwischen verschiedenen Normungsgremien oder verwandten Einrichtungen über benannte Kontaktpersonen (sog. Liaison Officers), denen Berichtspflichten obliegen, um den Informationsfluss zwischen den Gremien sicherzustellen und jeweils mit involvierte Gremien beratend einbinden zu können. Darunter sind Komitees aus dem Bereich der Energietechniken, der Materialwissenschaften von Baumaterialien bis hin zu Verpackungen, Textilien und Kosmetik, ferner aus der Biologie, Medizin, Optik und einzelner eher exotischer Themenbereiche, siehe Bild 2. Diese Auflistung unterstreicht die Breite der Nanotechnologie-Anwendungen, die bei der Normungsarbeit zu berücksichtigen sind. Experten erwarten weitere Liaison-Vereinbarungen, wobei die einzelnen Liaisons von unterschiedlicher Bedeutung sind; einige betreffen lediglich sehr eng umgrenzte Spezialgebiete.

Aus metrologischer Sicht erwähnenswert sind einige spezielle externe Liaisons, z. B. mit dem BIPM<sup>5</sup>; damit sind die Beziehungen zwischen ISO-Komitee und Metrologieinstituten auch auf eine formale Basis gehoben worden und betonen die Bedeutung der Metrologie für die Nanotechnologie. Diese Liaison wird ergänzt durch eine weitere zu den Joint Research Centres (JRC) der Europäischen Kommission. Daneben besteht eine Liaison zu VAMAS<sup>6</sup>, einer Vereinigung, die eine Plattform zur pränormativen Arbeit wie Tests von Messstrategien mit einem Schwerpunkt in der Materialcharakterisierung bietet; dort validierte Messverfahren können anschließend einfacher in einen Normentwurf überführt werden.

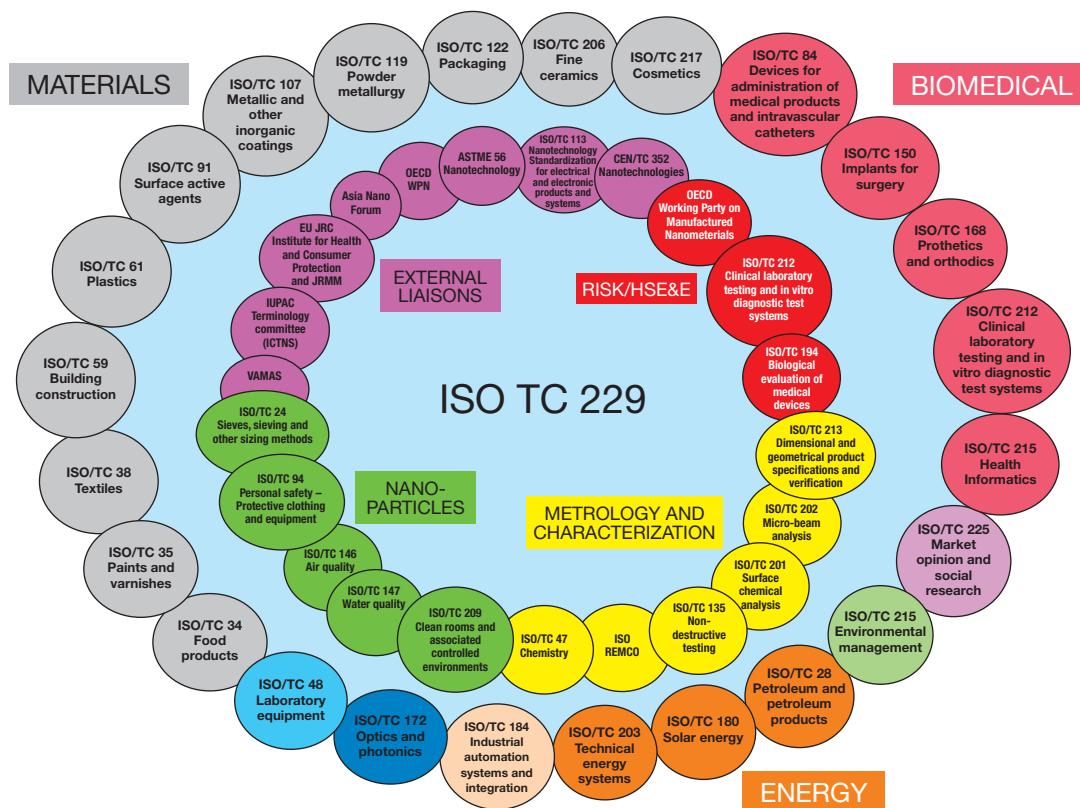
<sup>2</sup> Bei internationalen Gremien wird hier die international übliche englischsprachige Bezeichnung genannt.

<sup>3</sup> VDI/VDE GMA: Verein deutscher Ingenieure, Verband der Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik, Gesellschaft für Mess- und Automatisierungstechnik.

<sup>4</sup> [www.iso.org/sites/nanotech/assets/Workshop\\_summary.pdf](http://www.iso.org/sites/nanotech/assets/Workshop_summary.pdf)

<sup>5</sup> BIPM: Bureau International des Poids et Mesures, [www.bipm.org](http://www.bipm.org)

<sup>6</sup> VAMAS: Versailles Project on Advanced Materials and Standards, [www.vamas.org](http://www.vamas.org)



### 3.2 Struktur von ISO/TC 229

Im ISO/TC 229 sind derzeit 34 Länder (darunter Deutschland) voll stimmberechtigt<sup>7</sup>, 11 weitere haben Beobachterstatus<sup>8</sup>. Die umfangreichen Normungsarbeiten äußern sich u. a. in mindestens zweimal jährlich stattfindenden Sitzungen.

Es besteht folgende Arbeitsgruppenstruktur (WG: Working Group):

- JWG 1: Terminology and Nomenclature (5/8)
- JWG 2: Measurement and Characterization (8/5)
- WG 3: Health, Safety and Environmental Aspects of Nanotechnologies (4/11)
- WG 4: Material Specifications (Ende 2007 gegründet, 0/5)

In Klammern ist zunächst die Anzahl der bereits verabschiedeten Normen, dahinter der derzeit in Arbeit befindlichen Entwürfe genannt, wobei die genannten Zahlen eine Momentaufnahme (Stand: ca. Mai 2011) darstellen und sich schnell ändern dürfen. Die ersten beiden Gruppen werden als gemeinsame Arbeitsgruppen (Joint Working Groups) mit IEC/TC 113 geführt.

Von diesen Arbeitsgruppen werden z. Zt. zahlreiche Normenentwürfe bearbeitet, wobei die Mehrzahl bzgl. der Messtechnik im Bereich der JWG 2 angesiedelt ist. Hierauf konzentriert sich auch die Mitwirkung von Nationalen

Metrologie-Instituten wie der PTB. Alle neu in der JWG 2 vorgeschlagenen Normungsvorhaben müssen dabei den Fragenkatalog der sogenannten „Metrological Checklist“ adäquat adressieren. Hierdurch wird sichergestellt, dass nur solche Methoden in die Normung eingebracht werden, für die eine hinreichende Validierung nachgewiesen werden kann.

Innerhalb der WGs ist die Arbeit in Projektgruppen (PGs) organisiert, die sich mit den einzelnen Normungsvorhaben beschäftigen.

In JWG 1 existieren zurzeit 8 aktive PGs, die sich mit der Definition von Nanoobjekten (z. B. die derzeit zur Überarbeitung anstehende TS 27687:2008 mit Definition von Nanopartikeln, Nanoplättchen, Nanofasern, etc. nach ihrer Geometrie), Nanomaterialien und nanostrukturierten Materialien sowie ferner Bio-Nano-Grenzflächen befassen und Begriffe aus dem Nanomesswesen und dem Nano-HSE-Bereich festlegen. Hier sei insbesondere die mindestens 10-teilige 80004er Serie genannt.

Die messtechnisch orientierte JWG 2 bearbeitet zurzeit Normungsvorhaben in den vier nachfolgend aufgeführten Themengebieten: a) Carbon nanotubes and related structures – Single walled CNTs, b) Carbon nanotubes and related structures – Multi walled CNTs; c) Engineered nanoparticles; d) Basic metrology methods.

In WG 3 geht es um diverse toxikologische Tests, standardisierte Inhalations-Tests und allgemeine Richtlinien für ein Risikomanagement im Lebenszyklus von Nanomaterialien von de-

Bild 2:  
Liaisons des ISO/TC 229 mit anderen ISO-TCs und externen Gremien (Quelle: ISO/TC 229).

<sup>7</sup> sogenannte Participating Members (kurz P-Members), volles Stimmrecht, unterhalten in der Regel nationales Spiegelgremium

<sup>8</sup> sogenannte Observing Members (kurz Observers oder O-Members), kein Stimmrecht

ren Erzeugung über Verarbeitung und Nutzung bis hin zu Entsorgung. Dabei wird eng mit der OECD (s. u.) zusammenarbeitet, die u. a. Datenbanken für die Sicherheitsforschung erstellt.

Die WG 4 arbeitet u. a. an Dokumenten zu speziellen Nanomaterialien wie Calciumkarbonat und Titandioxid.

### 3.3 Europäisches Gremium CEN/TC 352, Mandat M/461

CEN/TC 352 „Nanotechnologies“ wurde 2006 gegründet. Es arbeitet auf den gleichen Gebieten wie ISO/TC 229 und sieht seine Hauptaufgabe darin, ergänzend zu ISO/TC 229, insbesondere europäische Interessen durch die schnelle Erarbeitung spezieller Normen zu unterstützen, die dann in ISO/TC 229 eingebbracht werden können. Entsprechend dem „Wiener Abkommen“ werden ISO-Normen automatisch übernommen.

Es gibt zwei Arbeitsgruppen, wobei sich CEN/TC 352/WG 1 mit der Messung, Charakterisierung und der Leistungsbewertung und CEN/TC 352/WG 2 mit Aspekten kommerzieller und anderer Interessengruppen befasst. Drei Normungsdokumente zur Inhalation und Toxizität von Nanopartikeln sind inzwischen veröffentlicht worden. Die bereits oben unter ISO/TC 229 erwähnte Technische Spezifikation 27687 zur Terminologie ist ebenfalls gemeinsam von CEN/TC 352 und ISO/TC 229 erarbeitet worden.

Unter den beiden derzeit von CEN miterarbeiteten Dokumenten ist der Entwurf der TS 13830 besonders hervorzuheben, da dieser innerhalb der ISO- und CEN-Gremium und darüber hinaus zu den kontrovers diskutierten Papieren zählt. Dabei geht es um Fragen der Kennzeichnung von Nano-Objekten und Produkten mit Nano-Objekten.

Die Bedeutung des CEN/TC 352 wird in den nächsten Jahren mit der Erteilung des Mandats M/461 „Standardization Activities regarding Nanotechnologies and Nanomaterials“ durch die Europäische Kommission (EC) voraussichtlich größer werden. In M/461 identifiziert die EC vier Themenbereiche, in denen sie Normungsarbeiten anstoßen möchte:

- Methoden für die Charakterisierung von Nanomaterialien in der hergestellten Form vor Toxizitätsuntersuchungen
- Messung der Arbeitsplatz-, Verbraucher- und Umweltexposition
- Methoden zur Simulation der Exposition
- generelle Gesundheits-, Sicherheits- und Umweltaspekte.

Insgesamt werden darunter 37 Themen für zukünftige normative Dokumente genannt, wobei überwiegend Technische Spezifikationen

angedacht sind. Dem CEN/TC 352 obliegt dabei die koordinierte Rolle, da viele Themen unter Leitung eines anderen TCs oder zumindest in Kooperation des CEN/TC 352 mit – nach jetziger Stand – fünf weiteren CEN/TCs und sechs ISO/TCs behandelt werden sollen. Etwa zehn dieser Themen dürften demnach schwerpunktmäßig bei ISO/TC 229 angesiedelt werden.

Der Ausführung dieses EC-Mandats M/461 wird von mehreren Seiten eine große Bedeutung beigemessen, da davon auszugehen ist, dass die EC bei zukünftigen EU-Richtlinien Bezug nehmen wird auf die im Rahmen des Mandats erarbeiteten normativen Dokumente. Damit könnten Festlegungen aus den ISO- bzw. CEN-Dokumenten in einigen Jahren letztlich Gesetzeskraft erhalten.

### 3.4 Nationales Spiegelgremium DIN NA 062-08-17 AA Nanotechnologien

Zur Spiegelung der Aktivitäten von ISO/TC 229 und CEN/TC 352 „Nanotechnologies“ richtete das DIN 2006 das o. g. Spiegelgremium ein. Es werden Experten für die einzelnen Normungsvorhaben benannt und Delegationen für die Teilnahme an ISO- und ggf. CEN-Sitzungen zusammengestellt, die dort die vorab abgestimmten Interessen des nationalen Gremiums vertreten.

Um die hohe Anzahl an internationalen Normungsprojekten strukturierter mitgestalten zu können, wurden – zunächst testweise – vier Unterausschüsse (UA) innerhalb des AA eingerichtet:

- |                    |                                |
|--------------------|--------------------------------|
| NA 062-08-17-01 UA | Terminologie                   |
| NA 062-08-17-02 UA | Prüfverfahren                  |
| NA 062-08-17-03 UA | Gesundheits- und Umweltaspekte |
| NA 062-08-17-04 UA | Werkstoffspezifikationen       |

Die Aufteilung in die Unterausschüsse orientiert sich in ihrer Nummerierung und thematisch an den entsprechenden vier Working Groups (WGs) des ISO/TC 229. Sie tagen in der Regel unmittelbar vor der AA-Sitzung, in der sie auch eine Zusammenfassung geben.

### 3.5 IEC/TC 113 Nanotechnology Standardization for electrical and electronic products and systems

Dieses internationale Komitee ist zuständig für die Erarbeitung von Querschnittsnormen auf dem Gebiet der Nanotechnologie im Bereich der Elektrotechnik, Elektronik, Opto-Elektronik und Informationstechnologie einschließlich der Aspekte der Nachhaltigkeit. Das TC arbeitet in en-

ger Kooperation insbesondere mit ISO/TC 229. Deutlich wird das u. a. dadurch, dass seit Ende 2007 zwei der drei Arbeitsgruppen gemeinsam mit den entsprechenden Arbeitsgruppen des ISO TC 229 arbeiten (sog. Joint Working Groups, JWG, s. o.).

#### Working Groups:

- JWG 1: Terminology and Nomenclature
- JWG 2: Measurement and Characterization
- WG 3: Performance of Nanomaterials for Electrotechnical Components and Systems

Deutsches Spiegelgremium zu IEC/TC 113 ist das DKE/K 141. Dieses pflegt auch die Zusammenarbeit mit DIN NA 062-08-17 AA, dem Spiegelgremium zu ISO/TC 229. DKE/K141 führt das Sekretariat von IEC/TC 113 und hat die Convener-Funktion für die IEC/TC 113/WG 3 übernommen. Zurzeit wird als erstes Normungsprojekt der Vorschlag aus Deutschland mit dem Titel „Guideline for Carbon Nanotubes Specifications for Electrotechnical Applications“ (IEC 62565) bearbeitet. Darüber hinaus wird in der JWG 2 ein von der PTB initiiertes Normungsvorhaben zur Anwendung künstlicher Gitterstrukturen in der Nanotechnologie diskutiert (IEC/TS 62622: Nanotechnologies – Description, measurement, and dimensional quality parameters of artificial gratings).

## 4 ISO/TC 201 Surface Chemical Analysis

In diesem TC sind insgesamt 27 Länder vertreten<sup>9</sup> (11 P-Members und weitere 16 O-Members,

d. h. mit Beobachterstatus), daneben bestehen einige Liaisons z. B. zu ISO/TC 213 und TC 229 sowie VAMAS.

ISO/TC 201 ist messtechnisch geprägt und blickt auf eine langjährige erfolgreiche Normenentwicklung für hochauflösende oberflächenanalytische Techniken zurück. Damit sind für diesen Bereich der Nanometrologie bereits wichtige normative Grundlagen vorhanden. Das bestehende Normenwerk wird gemäß ISO-Vorgaben laufend aktualisiert, dem Stand der Technik und an neu hinzugekommene Messaufgaben angepasst. Insgesamt sind derzeit ca. 45 Normen gültig, die ISO/TC 201 und seine Unterausschüsse erarbeitet haben. Aktuell werden ca. 20 weitere Normen entwickelt.

### 4.1 Struktur von ISO/TC 201

Derzeit existieren neun Subkomitees (Sub-Committees):

- SC 1 Terminology
- SC 2 General procedures
- SC 3 Data management and treatment
- SC 4 Depth profiling
- SC 5 Auger electron spectroscopy (AES)
- SC 6 Secondary ion mass spectroscopy (SIMS)
- SC 7 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)
- SC 8 Glow discharge spectroscopy (GDS)
- SC 9 Scanning probe microscopy (SPM).

Ein zehntes SC mit Schwerpunkt Nano-Bio-Analytik wird voraussichtlich in Kürze gegründet.

<sup>9</sup> Mitgliedschaften in den Subkomitees weichen z. T. vom Gesamt-TC ab.

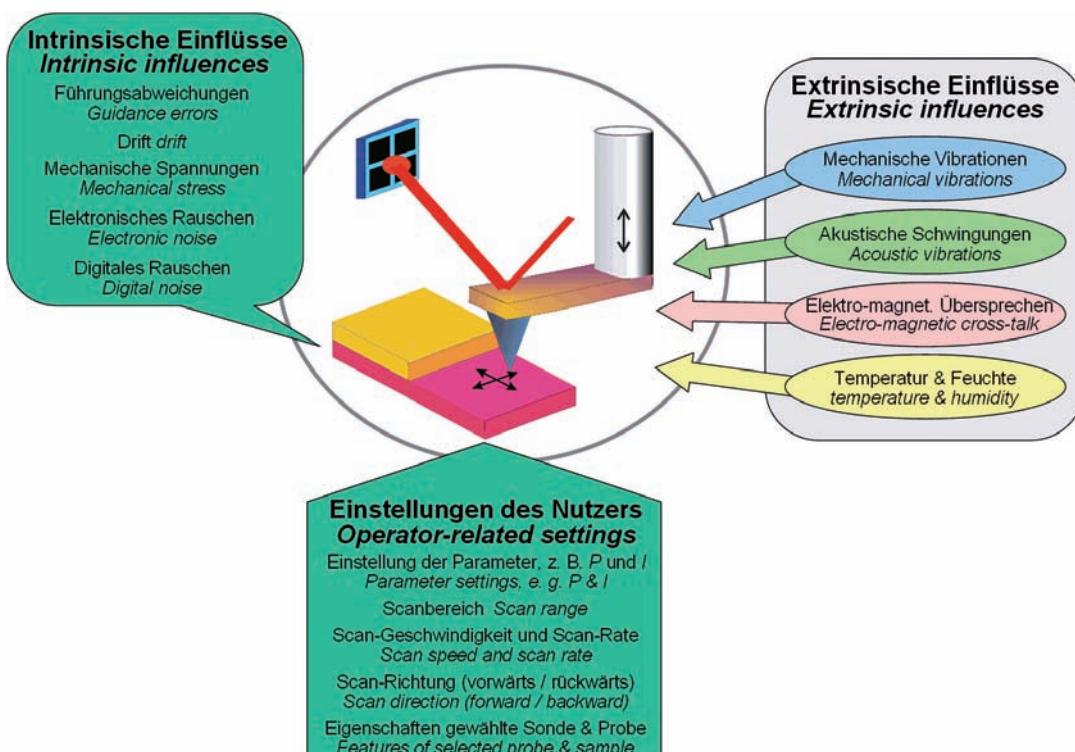


Bild. 3:  
Charakterisierung von Rastersondenmikroskopen: Einflüsse auf die Geräteperformance (Beispiel aus VDI/VDE 2656 – Blatt 1).

Darüber hinaus gibt es derzeit zwei aktive Arbeitsgruppen (Working Groups):

- WG 2 X-Ray Reflectometry (XRR)
- WG 3 Transmission X-Ray Fluorescence (TXRF)

Daneben wurde die Aufnahme von Normungsaktivitäten für die Scanning Laser Confocal Microscopy (SLCM) insbesondere für biologische Anwendungen bereits beschlossen.

Die ersten vier SCs widmen sich Querschnittsthemen, die für alle analytischen und ggf. auch Rastersondentechniken relevant sind, während in SC 5 bis SC 9 einzelne Messtechniken behandelt werden. Der Arbeitsumfang in SC 1 bis SC 8 entspricht derzeitig etwa demjenigen in SC 9. Dies unterstreicht, dass die Rastersondenmikroskopie in den letzten Jahren zum mit Abstand aktivsten Arbeitsgebiet dieses TC geworden ist.

#### 4.2 Rastersondenmikroskopie

Im SC 9 Scanning Probe Microscopy werden aktuell etwa acht aktive Normungsprojekte bearbeitet, zahlreiche weitere befinden sich national und international in Vorbereitung. Einige geplante Projekte befinden sich im prä-normativen Stadium und sollen im Rahmen von VAMAS-Studien zur Normungsreife geführt werden.

Unter anderem wird eine Norm zur Kalibrierung von Rastersondenmikroskopen entwickelt: CD 11952 „Basic dimensional calibration of SPMs“, initiiert von der PTB. Dieser Normenentwurf basiert im Wesentlichen auf der Richtlinie (VDI/VDE 2656 – Blatt 1: Bestimmung geometrischer Messgrößen mit Rastersondenmikroskopen – Kalibrierung von Messsystemen), die im Ausschuss VDI/VDE-GMA 3.41 erarbeitet wurde (s.u., auch Bild 3). Die anderen Normungsprojekte behandeln spezielle SPM-Modi wie optische Nahfeldmikroskopie (NSOM/SNOM) und spezielle elektrische Modi (ESPM, SSRM, SCM, etc.), sowie Sondenbeschreibung und -charakterisierung und andere Themen aus dem SPM-Umfeld. Neben allgemeinen dimensionellen Anforderungen wird insbesondere auf die z.T. speziellen Bedürfnisse der Halbleitertechnik, Materialwissenschaft und Nanobiowissenschaften eingegangen.

#### 4.3 Nationales Spiegelgremium DIN NA 062-08-16 AA Chemische Oberflächenanalyse und Rastersondenmikroskopie

Dieser Arbeitsausschuss wurde 2010 als nationales Spiegelgremium zu ISO/TC 201 gegründet. Damit ist Deutschland nun international voll stimmberechtigt und besitzt wesentlich stärkere

Mitwirkungsmöglichkeiten in der internationalen Normungsarbeit zu oberflächenanalytischen Techniken und Rastersondenmikroskopie.

Der Gründung waren zwei offene Workshops (Co-Nanomet Workshop Nov. 2009 in der PTB, Braunschweig, und im April 2010 beim DIN, Berlin) mit in der Oberflächenanalytik bzw. Rastersondenmikroskopie tätigen Unternehmen und weiteren Experten aus BAM und PTB sowie DIN-Vertretern vorausgegangen. Dabei wurde von zahlreichen Teilnehmern der damalige Zustand – Deutschland lediglich Beobachter in ISO/TC 201 und damit trotz gewisser Expertenmitarbeit von den entscheidenden Abstimmungen ausgeschlossen – für unhaltbar und unangemessen erachtet.

Da dieser DIN-Ausschuss noch recht jung ist, werden noch weitere Firmen und andere Experten gesucht, die im Ausschuss mitwirken wollen. Dies würde auch international sein Gewicht steigern und die deutsche Mitwirkung dauerhaft sichern. Da die meisten EU-Staaten kein eigenes Spiegelgremium zu ISO/TC 201 haben, sei darauf hingewiesen, dass auch Firmen aus anderen Ländern in dem Ausschuss gleichberechtigt mitarbeiten und sich auf diesem Wege auch international einbringen können.

#### 5 ISO/TC 213 Dimensional and geometric product specification and verification

Anders als ISO/TC 201 ist dieses Komitee weniger an einzelnen Messtechniken als vielmehr am Messobjekt orientiert. Es behandelt dimensionelle Messungen an Objekten überwiegend aus dem Maschinenbau im weitesten Sinne und bewegt sich damit größtenteils auf makroskopischer Skala. Aufgrund seiner Bedeutung für den Maschinenbau hat ISO/TC 213 derzeit 25 P-Members (darunter Deutschland) und viele weitere O-Members und ist damit ein sehr großes Komitee mit einer gegenüber TC 201 wesentlich höheren Delegiertenzahlen auf seinen Sitzungen.

Die dimensionelle Messung von Mikro- und Nanoobjekten wird bislang nur am Rande thematisiert, dennoch gibt es in diesem TC mit seiner WG 16 „Areal and profile surface texture“ eine Arbeitsgruppe, die auch für die Nanomesstechnik von großer Bedeutung ist. Traditionell ist die Profilometrie (Tastschnitt) als mechanisches Rauheitsmessverfahren seit Jahrzehnten genormt.

Seit einigen Jahren befasst sich WG 16 über die Profilrauheit hinaus auch mit der flächigen Rauheit. Damit trägt sie dem Bedeutungsgewinn vieler flächig messender Verfahren wie diverser optischer Techniken (von Streifenpro-

jectionsverfahren bis zur Interferenz- und konfokalen Laser-Scanning-Mikroskopie) als auch der Rastersonden- und Elektronenmikroskopie Rechnung, die seit Jahren in die industrielle Messtechnik einziehen und zunehmend für Topographiemessungen verwendet werden. WG 16 strebt dabei über verschiedene Methoden und Größenskalen hinweg eine einheitliche Beschreibung der Oberflächentextur an. Damit trennt es sich von den bisher üblichen starren Größenvorgaben und -abstufungen, die u. a. nicht für die SPM-Messungen praktikabel waren. Aktuelle Schwerpunkte sind die Definition von 3D-Rauheitskenngrößen (ISO 25178-2) und die Beschreibung von räumlichen Filtern (ISO 16610) sowie Spezifikationen und Verifikationen optischer Oberflächen-Messgeräte (ISO 25178-600er und -700er Serie).

Für die Charakterisierung und Kalibrierung von Rastersondenmikroskopen wird auf die Arbeiten von ISO/TC 201/SC 9 verwiesen, speziell die Entwicklung von ISO 11952.

Da nanostrukturierte und nanofunktionale Oberflächen in der Nanotechnologie eine große Rolle spielen, sind die aktuellen Arbeiten des ISO/TC 213/WG 16 auch aus dieser Sicht bedeutsam. Aus diesem Grund stehen ISO/TC 213/WG 16 und ISO/TC 201/SC 9 über Liaisons im engen Kontakt. Noch nicht abzusehen ist, ob die allgemein gehaltenen Vorgaben von ISO/TC 213/WG 16 bereits ausreichen, um z. B. praktikabel vergleichbare SPM-Rauheitsmessungen sicherzustellen oder ob ein spezielles ISO-Dokument dazu erforderlich ist. Es sei erwähnt, dass im VDI-GMA 3.41 (s. u.) unter Federführung der PTB eine SPM-Rauheitsrichtlinie (VDI/VDE 2656 – Blatt 2) vorbereitet wird, die die aktuellen Vorgaben von ISO/TC 213/WG 16 unter Berücksichtigung der speziellen Eigenschaften von SPMs umsetzt.

Das nationale Spiegelgremium zu ISO/TC 213 ist DIN NA 152-03-03 AA.

## 6 ISO/TC 24 Sieves, sieving and other sizing methods

Dieses TC ist v. a. mit seinem SC 4 Particle characterization auch für die Nanometrologie relevant. Es hat 13 P-Members (darunter Deutschland) und 29 O-Members. Wie der Name bereits sagt, werden hier nicht nur Nanopartikel behandelt. Diese bilden aber seit einigen Jahren einen Schwerpunkt der Aktivitäten in SC 4. 2008 wurden zu diesem Zweck weitere Arbeitsgruppen eingerichtet. In den vergangenen 12 Jahren hat ISO/TC 24/SC 4 bereits mehrere Normensätze verabschiedet, die (auch) für Nanopartikel gelten, so z. B. ISO 9276-1 bis -6 zur Partikelgrößenanalyse inkl. zugrunde liegenden Größenklassi-

fizierungsmethoden, Auswerteverfahren zur Ermittlung der Größenverteilung, Momente und Morphologie von (Nano)Partikeln. Während ISO 9276 methodenübergreifend ist, beschäftigen sich weitere Normen(entwürfe) mit einzelnen Messtechniken wie Zentrifugierung, Laserbeugung, Röntgenstreuung u. a. sowie speziellen Untersuchungen wie Porenanalyse.

Die PTB arbeitet selbst an etlichen dieser Verfahren und unterhält Kooperationen mit dem deutschen Obmann, Dr. M. Stintz. So wird derzeit gemeinsam ein prä-normatives Projekt im Rahmen des INS<sup>10</sup>-Programms zur Präparation von Nanopartikeln für Charakterisierungen mittels AFM und SEM/TSEM/TEM (siehe Beitrag hierzu in diesem Heft) bearbeitet.

## 7 ISO/TC 202 Microbeam analysis

Dieses TC besteht aus vier Subkomitees, in denen insgesamt 16 Länder vertreten sind (10 „participating members“, darunter Deutschland, und weitere sechs mit Beobachterstatus).

Die Arbeitsthemen der SCs sind:

- SC 1 Terminologie
- SC 2 Elektronen-Mikroanalyse
- SC 3 Analytische Elektronenmikroskopie
- SC 4 Rasterelektronenmikroskopie.

Im SC 4 Scanning electron microscopy (SEM) wird z. B. zurzeit an einer Norm zur Definition von Mess- und Auswerteverfahren zur Bestimmung der Auflösung von Rasterelektronenmikroskopen gearbeitet.

Nationales Spiegelgremium ist DIN NA 062-08-18 AA Elektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse.

## 8 VDI/VDE-GMA Fachausschüsse

VDI-Richtlinien werden insbesondere von Messtechnik-Anwendern in der Industrie nicht nur im Inland sondern weit darüber hinaus sehr geschätzt und sind vom Aufbau her praxisnäher und -tauglicher als ISO-Normen. Auch sind VDI-Richtlinien häufiger in sich geschlossen, so dass der Anwender lediglich ein Blatt oder eine Richtlinienserien zu erstehen braucht, während das ISO-Normenwerk oft fragmentierter erscheint.

VDI-Richtlinien, die heutzutage meist sofort 2-sprachig Deutsch/Englisch erscheinen, gelten auch in ISO-Gremien als sehr ausgewogene, ausgereifte Dokumente und werden von daher gern als Grundlage für internationale Normen herangezogen.

In der VDI/VDE Gesellschaft für Mess- und Automatisierungstechnik (GMA) beschäftigen sich die 3.4er Fachausschüsse (FA) mit der Mikro- und Nanomesstechnik. Die Ausschüsse

<sup>10</sup> INS: Innovation durch Normen und Standards, mit Mitteln des BMWi vom DIN koordiniertes Programm. [www.ins.din.de](http://www.ins.din.de)

fördern einen generellen Erfahrungsaustausch über physikalische Grundlagen von Messverfahren der Mikro- und Nanometrologie, der Nutzung von Normalen und Richtlinien, insbesondere der Übertragbarkeit in den Mikro- und Nanometermaßstab. Schwerpunkt ist die Erarbeitung von VDI-Richtlinien. Ergebnisse werden der Öffentlichkeit in Form von Workshops und Tagungen vorgestellt.

Struktur:

- GMA FA 3.40 Metrologie in der Mikro- und Nanotechnik
- GMA FA 3.41 Oberflächenmesstechnik im Mikro- und Nanometerbereich
- GMA FA 3.44 Dimensionelles Messen in der Mikro- und Nanomesstechnik

In VDI/VDE GMA FA 3.41 werden die beiden Richtlinienreihen

- Optische Messtechnik an Mikrotopografien (VDI/VDE 2655)
- Bestimmung geometrischer Messgrößen mit Rastersondenmikroskopen (VDI/VDE 2656) erarbeitet.

Die Richtlinien „VDI/VDE 2655 Blatt 1: Optische Messtechnik an Mikrotopografien – Kalibrieren von Interferenzmikroskopen und Tiefeneinstellnormalen für die Rauheitsmessung“ (März 2008) und „VDI/VDE 2655 Blatt 2.1: Kalibrieren von konfokalen Mikroskopen und Tiefeneinstellnormalen“ (Oktober 2010) sind bereits als Weißdruck verfügbar ([www.beuth.de](http://www.beuth.de)). „VDI/VDE 2655 Blatt 1.2: Optische Messtechnik an Mikrotopografien – Kalibrieren von konfokalen Mikroskopen und Tiefeneinstellnormalen für die Rauheitsmessung“ ist gerade im Druck.

Weitere Blätter dieser Richtlinienreihe sind in Arbeit oder befinden sich in Planung.

Mit der Grundkalibrierung von Rasterkraftmikroskopen befasst sich die bereits oben erwähnte Richtlinie „VDI/VDE 2656 Blatt 1: Bestimmung geometrischer Messgrößen mit Rastersondenmikroskopen – Kalibrierung von Messsystemen“. Diese ist zweisprachig (deutsch/englisch) als weltweit erste Richtlinie zur umfassenden dimensionellen Charakterisierung und Kalibrierung von Rastersondenmikroskopen im Juni 2008 erschienen. Sie bietet, wie oben unter ISO/TC 201 beschrieben, außerdem die Grundlage für die im ISO/TC 201/SC 9 derzeit entwickelte ISO 11952.

Weitere Blätter der VDI/VDE 2656 zur Anwendung der Rastersondenmikroskopie in der Rauheits- und Formmessung befinden sich im FA 3.41 in Vorbereitung. Schwerpunkt der Arbeiten ist derzeit die Rauheitsmessung mit Rasterkraftmikroskopen, wobei die in ISO/TC 213/WG 16 (s. o.) neu entwickelten allgemeinen Normen zur flächigen Rauheitsbestimmung für

die Messbedingungen im Rasterkraftmikroskop umgesetzt und konkretisiert werden sollen. In der PTB sind in den letzten Jahren, z. T. in Kooperation mit Projektpartnern (siehe Beitrag über Oberflächencharakterisierung in diesem Heft), Prototypen für AFM-taugliche Nanorauhnormale entwickelt worden, die derzeit in einem internen Rauheitsmessvergleichs des VDI-GMA 3.41 erprobt werden. Auch die am Markt verfügbaren Softwarepakete zur Messdatenauswertung und Ermittlung von Rauheitskenngrößen werden dort einem Vergleich unterzogen.

## 9 Sonstige

Neben der ISO bzw. IEC und ihren nationalen Spiegelgremien erarbeiten auch viele andere internationale Organisationen normenähnliche Dokumente. Daneben gibt es auch nationale Verbände, wie der bereits erwähnte VDI/VDE oder diverse US-amerikanische Organisationen wie SEMI, ASTM, SPIE, IEEE, die oft weltweit de facto akzeptierte Festlegungen treffen. Nachfolgend seien exemplarisch OECD und SEMI kurz vorgestellt.

### 9.1 OECD (Organisation for Economic Co-operation and Development)

Die OECD gründete 2006 einen Arbeitskreis „Gefertigte Nanomaterialien“ (WPMN). Schwerpunkt ist hierbei die Risikobewertung und -minimierung, die Struktur im Arbeitskreis ist durch so genannte Steering Groups (SG) definiert:

SG 1: OECD Database on Safety Research  
SG 2: Research Strategies on Manufactured

Nanomaterials

SG 3: Safety Testing of a Representative Set of Manufactured Nanomaterials

SG 4: Manufactured Nanomaterials and Test Guidelines

SG 5: Co-operation on Voluntary Schemes and Regulatory Programmes

SG 6: Co-operation on Risk Assessment

SG 7: The Role of Alternative Methods in Nano Toxicology

SG 8: Exposure Measurement and Exposure Mitigation

### 9.2 SEMI (Semiconductor Equipment and Materials International)

SEMI ist ein weltweiter Interessenverband von Industriefirmen, die im Bereich der Schnittstellen von Technologien für die Fertigung von Halbleitern, Flachbildschirmen, Photovoltaik-

Komponenten und Mikro-elektromechanischen Systemen (MEMS) kooperieren und dort normungssetzend aktiv sind. SEMI fährt fort, innovative Programme in entsprechenden Zukunfts-Technologiebereichen zu verfolgen und adressiert so auch explizit Anwendungen in der Nanotechnologie.

## 10 Zusammenfassung

Nanotechnologie ist wie kaum eine andere Technologie jemals zuvor interdisziplinär mit Anwendungen in vielen bislang getrennt agierenden Branchen. Dies hat zur Folge, dass international wie auch national unterschiedliche, zumeist seit Jahrzehnten etablierte Organisationen und Normungsgremien sich neuerdings auch mit nanotechnologischen Fragen befassen. Aufgrund des enormen wirtschaftlichen Potentials, das in den diversen nanotechnologischen Verfahren steckt, ist jedoch eine möglichst einheitliche globale Normung und Regulierung dringend geboten. Neben Aspekten der reinen Messtechnik ist dabei insbesondere auch den Herausforderungen unter Gesundheits-, Sicherheits- und Umweltaspekten Rechnung zu tragen. Damit erwächst die Notwendigkeit, Experten aus bislang oftmals völlig getrennt arbeitenden Branchen zusammenzuführen, um Allgemeines in einem Nanotechnologie-Komitee (ISO/TC 229) übergreifend zu normen und verbleibende spezielle Messtechnik- oder Messobjekt-spezifische Fragestellungen in den diversen etablierten Gremien zu koordinieren. In den vergangenen Jahren sind auf vielen Ebenen solche Kontakte einrichtet worden, die nun zu pflegen und ggf. auszuweiten sind.

Die PTB ist, wie etliche andere nationale Metrologie-Institute, bestrebt, mit ihrem metrologischen Know-How zu messtechnisch soliden, abgesicherten und praxistauglichen Normen beizutragen und ihre Erfahrungen insbesondere in messtechnisch orientierte Gremien einzubringen. Gleichzeitig arbeitet die PTB in der nanometrologischen Grundlagenforschung und entwickelt, oft in Kooperation mit anderen Instituten und Firmen, geeignete Messtechnik. Dabei gilt es, sowohl innerhalb der PTB wie selten zuvor interdisziplinär zu arbeiten, was sich u. a. auch in den vielen PTB-Abteilungen widerspiegelt, die an der Erstellung dieses Heftes beteiligt waren, als auch wesentlich stärker nicht nur mit diversen Fachabteilungen der BAM, sondern auch mit Einrichtungen in den Geschäftsbereichen anderer Ministerien (wie z. B. dem UBA – Umweltbundesamt) und darüber hinaus zu kooperieren. Die beteiligten Einrichtungen sind bestrebt, ihre jeweiligen Stärken zu bündeln, um Industrie und Gesellschaft in dieser Zukunftstechnologie sicher

und optimal zu unterstützen und das deutsche und europäische Gewicht in der internationalen Normung sachkundig zu stärken.

### Ansprechpartner:

Bei Gremien, die nur zu einem geringeren Teil nanotechnologisch relevante Themen bearbeiten, wird anstelle von Gremienbetreuer und Obmann der jeweilige Ansprechpartner/Experte für nanotechnologische Aspekte genannt.

#### ISO/TC 229 Nanotechnologies CEN/TC 352 Nanotechnologies

Deutsches Spiegelgremium für beide ist:  
DIN NA 062-08-17 AA Nanotechnologien

Gremienbetreuer:  
Dr.-Ing. M. Schmitt (DIN)  
Tel. (030) 26 01 27 83  
E-Mail: michael.schmitt@din.de

Obmann:  
Dr. G. Reiners (BAM)  
Tel. (030) 81 04 18 20,  
E-Mail: georg.reiners@bam.de

Kontakt in der PTB:  
Dr. H. Bosse  
Tel. (05 31) 59 25 01 0  
E-Mail: Harald.Bosse@ptb.de

#### IEC/TC 113 Nanotechnology Standardization for electrical and electronic products and systems

Deutsches Spiegelgremium:  
DKE/K 141 Nanotechnologie

Gremienbetreuer:  
Thomas Adler  
Tel. (069) 63 08-2 21  
E-Mail: thomas.adler@vde.com

Obmann:  
Dr. N. Fabricius  
(Forschungszentrum Karlsruhe)  
Tel. (072 47) 82-85 85  
E-Mail: norbert.fabricius@nanomikro.fzk.de

Kontakt in der PTB:  
Dr. H. Bosse  
Tel. (05 31) 59 25 01 0  
E-Mail: Harald.Bosse@ptb.de

**ISO/TC 201 Surface Chemical Analysis**

Deutsches Spiegelgremium:  
DIN NA 062-08-16 AA „Chemische Oberflächenanalyse und Rastersondenmikroskopie“

Gremienbetreuer:  
Dr.-Ing. M. Schmitt (DIN)  
Tel. (030) 26 01 27 83  
E-Mail: michael.schmitt@din.de

Obmann und Ansprechpartner für die analytischen Techniken:  
Dr. W. Unger (BAM)  
Tel. (030) 81 04 18 23  
E-Mail: wolfgang.unger@bam.de

Ansprechpartner für die Rastersondenmikroskopie:  
Dipl. Phys. T. Dziomba (PTB)  
Tel. (0531) 5 92 51 22,  
E-Mail: Thorsten.Dziomba@ptb.de

**ISO/TC 213 Dimensional and geometric product specification and verification**

Deutsches Spiegelgremium:  
DIN NA 152-03-03 AA Oberflächen

Gremienbetreuer:  
Dipl.-Ing. B. Brinkmann (DIN)  
E-Mail: Burghart.Brinkmann@din.de

Obmann:  
Dr. M. Krystek (PTB)  
Tel. (0531) 5 92 50 16  
E-Mail: michael.krystek@ptb.de

Ansprechpartner für Nanorauheit im ISO/TC 213/WG 16 und allgemein Rauheitsmessverfahren:  
Dr. R. Krüger-Sehm (PTB)  
Tel. (0531) 5 92 51 21  
E-Mail: Rolf.Krüger-Sehm@ptb.de

**ISO/TC 24 Sieves, sieving and other sizing methods**

Ansprechpartner allgemein für Normung zur Nanopartikelmesstechnik:  
PD Dr. M. Stintz (TU Dresden)  
Tel. (0351) 46 33 51 76  
E-Mail: michael.stintz@ tu-dresden.de

**ISO/TC 202 Microbeam analysis**

Deutsches Spiegelgremium:  
DIN NA 062-08-18 AA Elektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse

Gremienbetreuer:  
Dr.-Ing. Michael Schmitt (DIN)  
Tel. (030) 26 01-27 83  
E-Mail: michael.schmitt@din.de

Obmann:  
Dr. Vasile-Dan Hodoroaba (BAM)  
Tel. (030) 81 04-31 44  
E-Mail: dan.hodoroaba@bam.de

**VDI/VDE-GMA 3.4er Fachausschüsse**

Gremienbetreuer:  
Dipl.-Ing. J. Berthold (VDI)  
Tel. (02 11) 62 14-678/-228  
E-Mail: berthold@vdi.de

Obmann VDI/VDE GMA 3.40 Metrologie in der Mikro- und Nanotechnik  
Prof. Dr. mult. A. Weckenmann (Universität Erlangen-Nürnberg)  
E-Mail: weckenmann@qfm.uni-erlangen.de

Obmann VDI/VDE GMA 3.41  
Oberflächenmesstechnik im Mikro- und Nanometerbereich  
Dr. L. Koenders (PTB)  
Tel. (0531) 5 92 51 00  
E-Mail: Ludger.Koenders@ptb.de

Obmann VDI/VDE GMA 3.44  
Dimensionelles Messen in der Mikro- und Nanomesstechnik  
Prof. Dr.-Ing. habil. E. Manske (TU Ilmenau)  
Tel. (03677) 69 12 50 bzw. (03677) 69 50 50  
E-Mail: eberhard.manske@tu-ilmenau.de