

(19)



Deutsches
Patent- und Markenamt



(10) **DE 10 2014 205 660 A1** 2015.10.15

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2014 205 660.8**

(22) Anmeldetag: **26.03.2014**

(43) Offenlegungstag: **15.10.2015**

(51) Int Cl.: **G01N 21/65 (2006.01)**

G01J 3/44 (2006.01)

G02B 21/00 (2006.01)

(71) Anmelder:

**Bundesrepublik Deutschland, vertr. durch das
Bundesministerium für Wirtschaft und Energie,
dieses vertreten durch den Präsidenten der
Physikalisch-Technischen Bundesanstalt, 38116
Braunschweig, DE**

(74) Vertreter:

**Gramm, Lins & Partner Patent- und
Rechtsanwälte PartGmbB, 38122 Braunschweig,
DE**

(72) Erfinder:

**Zakel, Sabine, Dr., 38110 Braunschweig, DE;
Stosch, Rainer, Dr., 38126 Braunschweig, DE;
Hinze, Peter, 31180 Giesen, DE; Weimann,
Thomas, Dr., 38159 Vechede, DE**

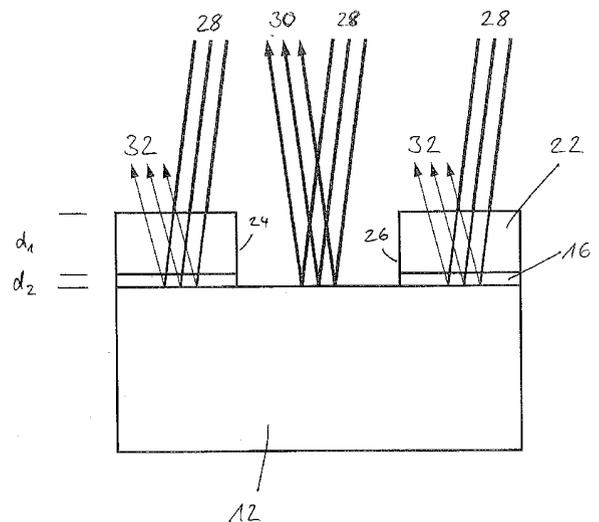
(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	196 81 289	C5
DE	10 2012 011 277	A1
US	7 450 227	B2
US	7 508 500	B2
US	7 864 312	B2
US	2008 / 0 311 024	A1
US	2011 / 0 185 458	A1
US	2011 / 0 208 031	A1
US	2011 / 0 236 745	A1
US	2012 / 0 170 034	A1
US	2012 / 0 224 255	A1
US	2013 / 0 149 500	A1
US	2013 / 0 196 449	A1
US	2013 / 0 242 297	A1
US	6 081 328	A

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Prüfkörper**



(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Prüfkörper (10) zur Kalibrierung eines Raman-Mikroskops mit einem Substrat (12) aus einem ersten Material und einer darauf aufgetragenen Kalibrierstruktur, (14) aus einem von dem ersten Material verschiedenen zweiten Material, wobei zumindest entweder das erste Material oder das zweite Material Raman-aktiv ist. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass die Kalibrierstruktur (14) eine Dicke d_1 von unter 30 nm aufweist

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen Prüfkörper zur Kalibrierung eines Raman-Mikroskops sowie ein Verfahren zur Herstellung eines Prüfkörpers zur Kalibrierung eines Raman-Mikroskops.

[0002] Ein Raman-Mikroskop ist ein Mikroskop, das die charakteristischen Vibrationsschwingungen in Molekülen zur Abbildung verwendet, indem nach einer Anregung der Moleküle mittels eines Lasers die bei der Relaxation ausgesandten Photonen detektiert werden und so die Stokes-Linien ermittelt werden. Mit einem Raman-Mikroskop werden so neben dem lichtoptischen Bild auch die Raman-Spektren der Probe aufgenommen. Es wird mit einem Rasterverfahren gearbeitet, so dass die Raman-Spektren orts aufgelöst vorliegen. Dabei wird der untersuchte Bereich mit der gewählten Schrittweite zeilenweise Punkt für Punkt unter dem Mikroskopobjektiv hindurch bewegt. Dieses Verfahren wird „mapping“ genannt. Das Raman-Mikroskop kombiniert somit optische Mikroskopie und Raman-Spektroskopie.

[0003] Raman-Mikroskope werden heutzutage insbesondere eingesetzt, um biologische Systeme auf zellulärer Ebene, ggf. auch zeitaufgelöst, zu untersuchen. So können Abbildungen von lebenden Zellen erzeugt werden. Ebenfalls ist es möglich, über Markerverfahren z. B. Transportprozesse nachzuvollziehen, was beispielsweise für klinische Forschungsarbeiten relevant ist. Die Raman-Mikroskopie ist also eine vielseitige Messmethode zur zerstörungsfreien Charakterisierung von z. B. chemischer Probenzusammensetzung, Kristallinität und mechanischen Spannungseinflüssen. Da orts aufgelöste Informationen im Mikrometerbereich durch schrittweises Abrastern der Probe unter dem Mikroskop erhalten werden, ist die Qualität der erhaltenen Bilder maßgeblich von der Scan-Einrichtung abhängig.

[0004] Daher muss ein Raman-Mikroskop wie jedes hochauflösende scannende Mikroskop kalibriert werden. Insbesondere muss der Proben Tisch kalibriert werden, um sicherzustellen, dass die gewünschte Position der zu untersuchenden Probe mit ihrer tatsächlichen Position übereinstimmt. Eine übliche Methode zur Kalibrierung von Mikroskopen ist die Verwendung eines sogenannten Standards oder Normals. Bei einem solchen Standard bzw. Normal handelt es sich um Prüfkörper mit exakt definierten, messbaren Eigenschaften, die auf das internationale Einheitensystem (SI) durch eine lückenlos geschlossene Kalibrierkette rückgeführt sind. Der Prüfkörper wird mit dem Mikroskop vermessen und die erhaltenen Messergebnisse werden mit den aufgrund der über den Prüfkörper bekannten Daten verglichen und eine Kalibrierung durchgeführt.

[0005] Zur Kalibrierung von Scan-Einrichtungen an Raman-Mikroskopen werden bisher in der Regel Prüfkörper verwendet, die auch für andere Mikroskoparten verwendet werden können. Bekannte Prüfkörper, z. B. für Rasterkraftmikroskope, Rasterelektronenmikroskope oder Fluoreszenzmikroskope werden u. a. von der Fa. Piano und der Fa. NT-MDT hergestellt. Die verfügbaren 1D-Strichgitter mit 120 nm tiefen Einkerbungen zeigen jedoch keinen ausreichenden Raman-Kontrast zwischen den oberen und unteren Plateaus und führen zusätzlich zu störenden Kanteneffekten.

[0006] Die Aufgabe der Erfindung ist es daher, einen Prüfkörper bereitzustellen, der eine gesteigerte Genauigkeit bei der Kalibrierung eines Raman-Mikroskops ermöglicht, wobei die Kalibrierung ohne zusätzliche apparative Ausrüstung vorgenommen werden kann.

[0007] Die Erfindung löst die Aufgabe durch einen Prüfkörper mit einem Substrat aus einem ersten Material, und einer darauf aufgetragenen Kalibrierstruktur aus einem von dem ersten Material verschiedenen zweiten Material, wobei zumindest entweder das erste Material oder das zweite Material Raman-aktiv ist und wobei die Kalibrierstruktur eine Dicke d_1 von unter 30 nm aufweist.

[0008] Die Aufgabe wird ferner gelöst durch ein Verfahren zum Herstellen eines Raman-Prüfkörpers mit den Schritten:

- a. Aufbringen einer Schicht eines photosensitiven oder elektronenstrahlsensitiven Lacks auf einem Substrat, das aus einem ersten Material besteht,
- b. Belichten der Lackschicht mit einem zur Kalibrierung eines Raman-Mikroskops geeigneten Muster,
- c. Aufbringen einer Schicht einer Dicke d_1 von unter 30 nm eines von dem ersten Material verschiedenen Materials auf das Substrat, wobei das erste Material und/oder das zweite Material Raman-aktiv ist,
- d. Entfernen der Schicht des photosensitiven Lacks.

[0009] Weiterhin wird die Aufgabe gelöst durch die Verwendung eines erfindungsgemäßen Prüfkörpers zur Kalibrierung eines Raman-Mikroskops.

[0010] Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass unter Ausnutzung des im Raman-Mikroskops integrierten Raman-Spektrometers eine Kalibrierung höherer Genauigkeit erreicht werden kann. Erfindungsgemäß besteht ein Prüfkörper aus einem Substrat aus einem ersten Material, und einer darauf aufgetragenen Kalibrierstruktur aus einem von dem ersten Material verschiedenen zweiten Material, wobei zumindest entweder das erste Material oder das zweite Material Raman-aktiv ist und wobei

die Kalibrierstruktur eine Dicke d_1 von unter 30 nm aufweist. Der Prüfkörper ist also nicht wie bekannte Prüfkörper hinsichtlich seiner Topographie oder Fluoreszenz, sondern hinsichtlich lokaler Unterschiede in der Raman-Aktivität strukturiert. Ist die Struktur des Prüfkörpers hinreichend genau bekannt, so wird eine rückführbare Kalibrierung des Raman-Mikroskops möglich.

[0011] Unter einem Prüfkörper wird insbesondere ein Körper verstanden, dessen Struktur genau bekannt ist. Beispielsweise kann die Struktur hochgenau vermessen und durch ein Prüfzertifikat dokumentiert sein. Ein Körper, der zwar eine Struktur aufweist, dessen Struktur aber nicht hinreichend genau bekannt ist, ist als Prüfkörper ungeeignet. Für einen erfindungsgemäßen Prüfkörper zur Kalibrierung eines Raman-Mikroskops ist die Struktur, d. h. insbesondere die Ausdehnungen der Schichtschicht in x- und y-Richtung mit einer erweiterten Messunsicherheit von 1% (Erweiterungsfaktor $k = 2$) bekannt.

[0012] Unter einem Raman-aktiven Material wird insbesondere ein Material verstanden, das eine während einer Molekül- oder Gitterschwingung veränderliche Polarisierbarkeit aufweist.

[0013] Es besteht sowohl die Möglichkeit, dass das erste Material und somit das Substrat Raman-aktiv ist, und das zweite Material und somit die Kalibrierstruktur Raman-inaktiv ist, sowie der umgekehrte Fall, dass das erste Material und somit das Substrat Ramaninaktiv ist und das zweite Material und somit die Kalibrierstruktur Raman-aktiv ist. Entscheidend ist lediglich, dass im Raman-Bild ein ausreichend hoher Kontrast zwischen Substrat und Kalibrierstruktur besteht. Dies kann auch der Fall sein, wenn sowohl das erste als auch das zweite Material Raman-aktiv sind. Entscheidender Faktor ist der Kontrast, der sich nach Addition der Signale beider Materialien bei der zur Kalibrierung betrachteten Wellenzahl ergibt.

[0014] Unter einer Kalibrierstruktur wird dabei eine Struktur verstanden, die derart geformt und dimensioniert ist, dass sie für die Kalibrierung des Mikroskops geeignet ist. Eine geeignete Struktur für die Kalibrierung in einer Dimension hat z. B. die Form eines Maßbandes incl. der zugehörigen Skala. In anderen Worten ist die Kalibrierstruktur geeignet, um gemessene Größen wie Abstände, Winkel u. ä. mit bekannten Größen, die in der Regel aufgrund einer vorherigen Vermessung des Prüfkörpers bekannt sind, zu vergleichen. Die Kalibrierstruktur ist dabei in der Regel für sichtbares Licht und allgemein für vom Raman-Mikroskop abgestrahlte Anregungsstrahlung weitgehend oder vollständig intransparent. SERS-Substrate weisen oftmals ähnliche Strukturen auf, sind zur Kalibrierung aber dennoch nicht geeignet, da die Dimensionen nicht in der benötigten Größenordnung liegen.

[0015] Es hat sich herausgestellt, dass eine ausgeprägte Topographie für einen solchen Prüfkörper von Nachteil ist, da sich Kanteneffekte in Form von Intensitätsüberhöhungen an den Kanten der Kalibrierstruktur ergeben können. Daher ist es notwendig, dass die Kalibrierstruktur möglichst dünn ist. Unter einer dünnen Struktur wird dabei eine Struktur verstanden, deren Dicke kleiner als 30 nm, bevorzugt kleiner als 20 nm ist. Es ergibt sich dann ein nahezu topographieloser Prüfkörper.

[0016] Wünschenswert ist ein hoher Kontrast, das heißt also ein großes Verhältnis zwischen der Raman-Aktivität der durch die Kalibrierstruktur abgedeckten Bereiche und der Raman-Aktivität der nicht abgedeckten Bereiche des Substrats. Der Kontrast kann dabei auch durch Unterschiede in der Wellenlänge der als Raman-Strahlung abgestrahlten Strahlung entstehen.

[0017] Der Kontrast lässt sich zum einen durch die Materialauswahl und zum anderen durch die Schichtdicke der Kalibrierstruktur beeinflussen. Eine dickere Schicht erzeugt eine bessere Abschattung des darunter liegenden Substrats, führt also zu einer geringeren Raman-Aktivität im Bereich der Kalibrierstruktur. Gleichzeitig verstärken sich mit der Schichtdicke wie oben beschrieben auch die Kanteneffekte, so dass hier ein Kompromiss zwischen gewünschtem hohem Kontrast und unerwünschten Kanteneffekten gefunden werden muss. Vorteilhafterweise weist die Kalibrierstruktur daher eine Dicke zwischen 10 und 25 nm, bevorzugt zwischen 15 und 20 nm auf. In von den Erfindern durchgeführten Versuchen haben sich Prüfkörper mit einer Schichtdicke der Kalibrierstruktur zwischen 15 und 20 nm als optimal herausgestellt.

[0018] Vorteilhaft an einem erfindungsgemäßen Prüfkörper ist es, dass er die Kalibrierung der Verstelleinrichtung des Mikroskoptisches im point-by-point oder line-by-line scanning anhand der Raman-Emission erlaubt. Weiterhin kann die Punkt-Spreizfunktion der optischen Auflösung beim point-by-point oder line-by-line scanning anhand des Raman-Signals ermittelt werden.

[0019] Der erfindungsgemäße Prüfkörper weist Kalibrierstrukturen auf, die keine Kanten-Artefakte aufweisen und somit nahezu topographielos sind. Es ist möglich, einen Prüfkörper herzustellen, der periodische Strukturen aufweist, die bei geringer Dicke der Kalibrierstruktur einen ausreichenden Raman-Kontrast auch bei kleinen pitches aufweisen, um kleine Bereiche sehr genau zu kalibrieren. Ebenso können periodische Strukturen auf dem Prüfkörper vorhanden sein, die ausreichend groß sind, um lange Reichweiten zu kalibrieren.

[0020] Die verschiedenen Muster der Kalibrierstruktur können in verschiedenen Größen auf dem Prüf-

körper vorhanden sein, um alle gängigen Kombinationen von Anregungswellenlängen und Objektiv sowie verschiedene pitches und verschiedene Kreisdurchmesser abzudecken.

[0021] Durch die Verwendung von zweidimensionalen, orthogonalen Strukturen können beide Hauptachsen simultan kalibriert und Verzerrungen im Bild sichtbar gemacht werden. Eine Rückführung auf das Meter mit Hilfe von Referenzanalytiken (AFM, REM) ist möglich. Weiterhin kann der Prüfkörper mit einem Tropfen Immersionsflüssigkeit benetzt und wieder gereinigt werden, da er resistent gegen organische Lösungsmittel ausgeführt werden kann.

[0022] Ein Problem bei der Herstellung eines erfindungsgemäßen Prüfkörpers kann eine mangelhafte Haftung der Kalibrierstruktur auf dem Substrat sein. Eine Weiterbildung der Erfindung sieht daher vor, dass sich zwischen dem Substrat und der Kalibrierstruktur ein Haftvermittler befindet, wobei die Dicke einer von dem Haftvermittler gebildeten Schicht vorzugsweise unter 5 nm liegt. Ein solcher Haftvermittler kann z. B. Titan sein. Geeignet ist aber prinzipiell auch jedes andere Material, das eine gute Haftung auf dem Substrat aufweist und auf dem die Kalibrierstruktur aufgebracht werden kann.

[0023] Als Substrat sind bevorzugt Halbmetalle wie Silizium und Germanium denkbar, wobei die Ramanaktivität von Germanium deutlich geringer als die von Silizium ist. Quarz ist ein geeignetes nichtmetallisches Material für ein Raman-aktives Substrat. Raman-inaktive Substrate können aus Metallen mit den Kristallsystemen fcc, hcp und bcc bestehen (Gold, Palladium, Titan oder Platin). Diese Metalle sind auch geeignete Raman-inaktive Materialien für die Strukturschicht und sind in der Lage, das darunter liegende Substrat „abzuschatten“, so dass sich ein hoher Kontrast im Raman-Bild ergibt. Besonders geeignet als Material der Kalibrierstruktur ist eine Legierung aus Gold und Palladium. Dabei kann das Verhältnis von Gold zu Palladium z. B. im Bereich zwischen 40:60 und 70:30 liegen. In anderen Worten enthält die Kalibrierstruktur 40 bis 70% Gold und 60 bis 30% Palladium. Ein geeignetes Material für eine Raman-aktive Strukturschicht bzw. Kalibrierstruktur ist neben Silizium und Germanium z. B. Graphen, eine aus nur einer Monolage bestehende Modifikation des Kohlenstoffs. Wird also z. B. eine Kombination von Graphen auf Silizium gewählt, so ist die Kalibrierstruktur bei der zur Kalibrierung verwendeten Wellenzahl im Raman-Bild zu sehen und das Substrat bleibt dunkel, wohingegen z. B. Gold auf Silizium das inverse Bild liefert. Graphen zeichnet sich weiterhin durch eine sehr gute Haftung auch ohne Haftvermittler auf dem Substrat aus.

[0024] Um eine umfassende Kalibrierung zu ermöglichen, kann die Kalibrierstruktur mehrere der folgen-

den Muster umfassen: Schachbrettmuster, Punktgitter, Strichgitter, Punktstreuzentren, große Flächen mit scharfen Kanten. Beliebige Kombinationen sind je nach den spezifischen Anforderungen möglich.

[0025] Ein Muster ist dabei jede regelmäßige Struktur, die eine Kalibrierung erlaubt. Im Regelfall wiederholt sich ein Muster nach einer bestimmten räumlichen Periode. Dies ist aber nicht unbedingt notwendig, so kann eine „große Fläche mit scharfen Kanten“ auch aus einer beliebigen Abbildung eines Gegenstands oder z. B. einem Schriftzeichen bestehen.

[0026] Als „Schachbrettmuster“ werden dabei zweidimensionale, orthogonale Strukturen angesehen. Diese können in verschiedenen Größen ausgeführt werden, sind aber zumindest $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$ groß. Solche schachbrettartigen Strukturen sind geeignet, um beide laterale Hauptachsen gleichzeitig zu kalibrieren, ohne dass eine Rotation der Probe, also des Prüfkörpers, erforderlich wird. Es hat sich herausgestellt, dass sich bei der Kalibrierung einer einzelnen Hauptachse im line mapping Verfahren andere Kalibrierfaktoren für den Tisch ergeben können als bei einem zweidimensionalen Mapping. Wenn die Kalibrierstruktur eine Schachbrettanordnung aufweist, so kann diese weiterhin zur gleichzeitigen Beurteilung der Gleichförmigkeit der Zeilenverschiebung dienen, was mittels einer Kalibrierstruktur, die lediglich Punktgitter aufweist, nicht möglich wäre. Eine solche zweidimensionale Struktur muss nicht zwingend orthogonal und ein Schachbrettmuster sein, ebenfalls denkbar sind z. B. rautenartige oder sechseckige Strukturen.

[0027] Unter einem „Strichgitter“ wird eine periodische, eindimensionale Struktur verstanden, die verschiedene Abstände zwischen den einzelnen Teilen der Struktur, sog. pitches, aufweisen kann. Die Strukturen sind dabei natürlich nicht im streng geometrischen Sinn eindimensional, sondern weisen eine Breite von zumindest $200\ \mu\text{m}$ auf. Die geometrische Struktur der Strichgitter erlaubt die Messpunktaufnahme über den gesamten verwendeten Verstellbereich des Mikroskoptisches. Die Strichgitter ermöglichen aufgrund des erhöhten Kontrasts gegenüber den zweidimensionalen Strukturen auch die 1D-Kalibrierung bei sehr kleinen pitches in der Größenordnung nahe der optischen Auflösung.

[0028] Die Strukturen werden dabei vorteilhafter Weise jeweils mehrfach mit unterschiedlichen pitches hergestellt. So dient ein großer pitch von z. B. $4\ \mu\text{m}$ dazu, um über einen großen Kalibrierbereich bei einer Schrittweite von z. B. $1\ \mu\text{m}$ eine dem Nyquist-Theorem entsprechende Mindestabtastung sicherzustellen. Ein relativ kleiner pitch von $0,8\ \mu\text{m}$ stellt eine ausreichende Anzahl von Perioden für eine hochauflösende Kalibrierung kleiner Bereiche mit einer Schrittweite von z. B. $0,1\ \mu\text{m}$ sicher. Ein weiterer pitch

von z. B. 2 μm ermöglicht es, verschiedene Anregungswellenlängen oder Objektivkombinationen und Schrittweiten abzudecken.

[0029] Als weitere Merkmale der Kalibrierstruktur können einzelne Punktstreucentren vorhanden sein. Diese können z. B. Durchmesser von 100 nm, 200 nm und/oder 400 nm aufweisen. Mit Hilfe solcher Punktstreucentren kann dann die detektierte Punktspitzfunktion und damit die optische Auflösung ermittelt werden. Ebenfalls können doppelte Punktstreucentren vorhanden sein. Die Durchmesser können dabei denen der einzelnen Punktstreucentren entsprechen; zweckmäßiger Weise beträgt der Zentrenabstand im Fall der 100 nm großen Punktstreucentren das vierfache (400 nm), ansonsten das doppelte (400 nm, 800 nm) des Durchmessers. Anhand solcher doppelten Punktstreucentren lässt sich die optische Auflösung z. B. nach dem Rayleigh-Kriterium validieren.

[0030] Die Punktstreucentren können verwendet werden, um das Profil der Anregungsstrahlung zu bestimmen. Der Laserstrahl eines Raman-Mikroskops hat üblicherweise ein Profil, das im Wesentlichen einer Gauß-Kurve entspricht, die Strahlungsintensität in Abhängigkeit vom Abstand zum Zentrum des im Optimalfall kreisförmigen Laserstrahls folgt also einer Gauß-Funktion, deren Maximum im Zentrum des Laserstrahls liegt. Dieses theoretische Gauß-Profil wird aber durch die weiteren optischen Komponenten des Aufbaus beeinflusst, so dass das Gauß-Profil für einen realen Aufbau nur eine Näherung darstellen kann. Mit Hilfe auf dem Prüfkörper vorhandener Punktstreucentren kann das reale Strahlprofil ermittelt und für die Entfaltung der gewonnenen Bilddaten verwendet werden. Dies führt zu einer deutlichen Steigerung der Genauigkeit des Verfahrens.

[0031] Große Flächen mit geraden, scharfen Kanten erlauben die Bestimmung der Halbwertsbreite der detektierten Punktspitzfunktion. Zu diesem Zweck kann die Kante mit linemapping Verfahren abgerastert und die erhaltene Intensitätsfunktion als Gaußsche Fehlerfunktion (erf) angefitet werden. Unter einer „großen Fläche“ wird dabei eine homogene, ununterbrochene Fläche verstanden, die eine Kantenlänge aufweist, die zumindest dem fünffachen einer Periode der verwendeten regelmäßigen Strukturen entspricht, die z. B. eine Kantenlänge von 5 μm \times 5 μm aufweist. Unter einer „scharfen Kante“ wird verstanden, dass der Übergangsbereich zwischen Strukturmaterial und unbeschichtetem Substrat möglichst klein, im Idealfall gleich Null, ist. Dementsprechend weisen alle verwendeten Kalibrierstrukturen scharfe Kanten auf. Bevorzugt steigt die Schichtdicke der Kalibrierstruktur auf einer Strecke von unter 50 nm von unter 5% auf zumindest 95% der nominellen Schichtdicke an. Unter einer geraden Kante wird eine

maximale Abweichung von einer geometrischen Geraden von 50 nm auf 1 μm verstanden.

[0032] Es ist zweckmäßig, die Kalibrierstruktur auf dem Substrat redundant auszubilden, so dass vorzugsweise die Struktur eine Mehrzahl von verschiedenen Mustern umfasst und jedes Muster zumindest 10-fach identisch vorhanden ist. Es ist weniger aufwendig, auf einem einzelnen Prüfkörper eine Vielzahl von ggf. identischen Strukturen aufzubringen, als eine Mehrzahl von Prüfkörpern herzustellen, auf denen jeweils nur eine einzige Struktur aufgebracht ist. Durch die angesprochene Redundanz lässt sich so mit geringem Aufwand vermeiden, dass bei einer fehlerhaften Produktion einer einzigen Struktur der gesamte Prüfkörper unbrauchbar wird. Stattdessen kann ermittelt werden, welche Strukturen fehlerfrei produziert wurden, so dass dann ausschließlich diese zur Kalibrierung verwendet werden. Es ist dann nicht notwendig, einen anderen Prüfkörper zu benutzen, stattdessen wird einfach eine in einem anderen Bereich des Prüfkörpers aufgebrachte identische Struktur zur Kalibrierung verwendet.

[0033] Ein erfindungsgemäßer Prüfkörper lässt sich mit folgendem Verfahren herstellen: Ein Siliziumwafer als Substrat wird z. B. mit einem elektronenstrahlsensitivem Lack oder PMMA (Polymethylmethacrylat) beschichtet und anschließend mittels proximity korrigierter Elektronenstrahlolithographie belichtet. Unter einem photosensitiven oder elektronenstrahlsensitivem Lack wird dabei jeder Stoff verstanden, der zur Herstellung einer Maske geeignet ist, neben PMMA also z. B. auch andere elektronenstrahlsensitive Lacke wie ZEP-520 der Fa. Zeonrex Electronic Chemicals. Dabei werden die gewünschten Strukturen auf das Substrat übertragen. Anschließend wird die belichtete Struktur entwickelt. Man erhält eine Lackmaske, in die die belichtete Struktur übertragen worden ist. Auf diese Lackmaske wird in einem thermischen Verdampfer eine dünne Schicht Titan und anschließend eine Gold-Palladium-Legierung abgeschieden, wobei die Legierung z. B. 60% Gold und 40% Palladium beinhaltet. Alternativ zu einem thermischen Widerstandsverdampfer kann auch ein Elektronenstrahlverdampfer verwendet werden. Wichtig ist, dass das Material aus einer möglichst punktförmigen Quelle abgeschieden wird.

[0034] Sowohl die Titanschicht als auch die Arbeitsschicht, also die Schicht, die später die Kalibrierstruktur bildet, sind dünn. Zweckmäßiger Weise ist natürlich die Titanschicht dünner als die Arbeitsschicht, da ab einer bestimmten Dicke keine bessere Haftung mehr erreicht wird.

[0035] Mögliche Materialien für die Kalibrierstruktur unterscheiden sich hauptsächlich in ihrer Feinkörnigkeit sowie in ihrem Verhalten beim sog. Lift-off, also dem Entfernen der Lackmaske. Die Feinkörnig-

keit ist wichtig, um hochgenaue, kleinste Strukturen herzustellen und bestimmt somit die kleinste mögliche Strukturgröße und daher mittelbar auch die Genauigkeit der Kalibrierung. Ebenfalls wichtig ist, dass das Material auf dem Substrat beim Lift-off gut haften bleibt, so dass keine fehlerhaften Strukturen hergestellt werden. Eine Legierung, die 60 Gew.-% Gold und 40 Gew.-% Palladium enthält, hat sich als vorteilhaft erwiesen. Mit einer solchen Legierung lassen sich Strukturen mit Größen bis hinunter zu 100 nm bei Abständen zwischen den Strukturen im Bereich bis hinunter zu 10 nm herstellen.

[0036] Anschließend wird die Lackmaske durch ein Lösungsmittel entfernt. Das belichtete Pattern ist nun als metallische Struktur auf die Oberfläche des Wafers übertragen. Die auf diesem Wege hergestellten Strukturen, also das gesamte auf den Wafer aufgebrachte Material, hat dann eine Dicke von z. B. ca. 23 nm. Diese setzt sich zusammen aus einer dünnen Haftvermittlerschicht, die aus einer ca. 3 nm dicken Titanschicht besteht, und aus einer Arbeitsschicht, die aus Gold und Palladium besteht und ca. 20 nm dick ist.

[0037] Die Erfindung soll im Folgenden anhand der beigefügten Figuren näher erläutert werden. Es zeigen

[0038] Fig. 1 eine schematische Darstellung eines erfindungsgemäßen Prüfkörpers in Draufsicht,

[0039] Fig. 2 eine schematische Darstellung eines Layouts einer Kalibrierstruktur,

[0040] Fig. 3 eine vergrößerte Darstellung eines einzelnen Bereichs einer Kalibrierstruktur,

[0041] Fig. 4 eine vergrößerte Darstellung eines weiteren einzelnen Bereichs einer Kalibrierstruktur, und

[0042] Fig. 5 eine schematische Darstellung eines Schnitts durch einen erfindungsgemäßen Prüfkörper.

[0043] Fig. 1 zeigt ein Ausführungsbeispiel eines erfindungsgemäßen Prüfkörpers in Draufsicht. Der Prüfkörper **10** besteht dabei aus einem Siliziumchip als Substrat **12** sowie den aufgebrachten Kalibrierstrukturen **14.1**, **14.2**, Der Chip hat eine Kantenlänge von ca. 3 cm × 3 cm. Andere Kantenlängen von z. B. 2 cm × 2 cm, 4 cm × 4 cm sind aber ebenso wie rechteckige Substrate **12**, z. B. mit einer Kantenlänge von 3 cm × 4 cm, denkbar und geeignet. Zu erkennen sind die als Rechtecke dargestellten Kalibrierstrukturen **14.1**, **14.2**, Insgesamt sind 20 identische Kalibrierstrukturen **14.1**, **14.2**, ... auf dem Siliziumchip **1** aufgebracht. Eine höhere oder niedrigere Anzahl, z. B. 5 × 5 = 25, 4 × 4 = 16 oder 10 × 10 = 100 Kalibrierstrukturen **14.1**, **14.2**, ... ist aber ebenso möglich. Jede dieser Kalibrierstrukturen **14.1**, **14.2**, ... ist in ei-

nem rechteckigen Feld angeordnet, welches Kantenlängen von $a = 4,5$ mm und $b = 3,5$ mm aufweist. Eine solche Fläche von in diesem Fall unter 20 mm² reicht aus, um alle nötigen Muster unterzubringen. Ein Prüfkörper **10** von der Größe eines solchen Feldes wäre zum einen nur schlecht handhabbar, zum anderen besteht bei einem Substrat mit einer Kantenlänge von mindestens 2 cm die Möglichkeit, einen Tropfen einer Immersionsflüssigkeit, z. B. aus Öl, auf den Prüfkörper aufzubringen und auch wieder zu entfernen. Bei der Reinigung kann der Prüfkörper gefasst und komplett in einem Bad aus organischen Lösungsmitteln gereinigt werden. Daher wird praktischerweise ein größerer Chip als Substrat **12** gewählt wird. Auf diesem kann dann eine Mehrzahl von identischen Kalibrierstrukturen **14.1**, **14.2**, ... aufgebracht werden, was die Ausschussquote stark reduziert.

[0044] Fig. 2 zeigt skizzenhaft eine vergrößerte Darstellung einer Kalibrierstruktur **14.1**, **14.2**. In einem eine solche Kalibrierstruktur **14.1**, **14.2**, ... aus Fig. 1 beinhaltenden Rechteck sind also die in Fig. 2 gezeigten 12 Unterstrukturen bzw. Muster **18.1**, **18.2**, ... vorhanden. Dabei sind als Muster in Spalte A zu sehen: C. V. Raman als Muster mit großen Flächen und scharfen Kanten, Quadrate mit scharfen Kanten, einzelne sowie doppelte Punktstreucentren; in Spalte B: Zweidimensionale orthogonale Strukturen in Form von Schachbrettmustern, in Spalte C: Punktgitter verschiedener Abstände und in Spalte D: Eindimensionale Strukturen in Form von Strichgittern.

[0045] Die Muster sind jeweils in verschiedenen Größen vorhanden. Es variieren also die Durchmesser der Punktstreucentren **18.2**, **18.3** sowie die Abstände der Punkte **18.4**, **18.5**, **18.6**, der Linien **18.7**, **18.8**, **18.9** und der einzelnen Felder der Schachbrettmuster **18.10**, **18.11**, **18.12**. In Spalte B sind beispielhaft die Periodizitäten der Strukturen angegeben, die hier mit den pitches übereinstimmen. Im oberen Schachbrett **18.10** beträgt die Periode 4 µm, im mittleren Schachbrett **18.11** 2 µm und im unteren Schachbrett **18.12** 0,8 µm. Ein einzelnes Feld der Schachbretter **18.10**, **18.11**, **18.12** hat also eine Kantenlänge, die der Hälfte der Periode entspricht.

[0046] Fig. 3 zeigt im unteren Bereich ein einzelnes Kalibrierfeld **20.1** als Ausschnitt einer Kalibrierstruktur **14.2**, die im oberen Bereich schematisch noch einmal als Übersicht gezeigt ist. Die weiteren im oberen Bereich gezeigten Kalibrierfelder **20.2**, **20.3**, ... können andere Strukturen, wie sie in Fig. 2 gezeigt sind, enthalten. Die in dem Kalibrierfeld **20.1** enthaltenen kreisförmigen und quadratischen Punktstreucentren **18.2** sind in verschiedenen Dimensionen vorhanden, die Kantenlängen a variieren von 0,1 µm (unten) bis zu 3,2 µm (oben). Die Kantenlänge l des Kalibrierfelds **20.1** beträgt 400 µm × 400 µm.

[0047] Fig. 4 zeigt im unteren Bereich ein einzelnes Kalibrierfeld **20.2** als Ausschnitt einer Kalibrierstruktur **14.2**, die im oberen Bereich schematisch noch einmal als Übersicht gezeigt ist. Die weiteren im oberen Bereich gezeigten Kalibrierfelder **20.1**, **20.3**, ... können andere Strukturen, wie sie in Fig. 2 gezeigt sind, enthalten. Das dargestellte Kalibrierfeld **20.2** weist eine schachbrettartige Struktur **18.11** als zweidimensionale, orthogonale Struktur auf und ist zur Kalibrierung der lateralen Hauptachsen der Probe geeignet. Die Periode a beträgt im gezeigten Fall $0,8 \mu\text{m}$, kann aber auch z. B. $2 \mu\text{m}$ oder $4 \mu\text{m}$ sein

[0048] Fig. 5 zeigt einen Schnitt durch einen Bereich eines erfindungsgemäßen Prüfkörpers **10**. Die Darstellung ist nicht maßstabsgerecht. Es ist zu erkennen, dass das aus Silizium bestehende Substrat **12** den größten Anteil des Prüfkörpers ausmacht. Bereichsweise ist das Siliziumsubstrat **12** nicht von einer weiteren Schicht abgedeckt, so dass die von oben einfallende Anregungsstrahlung **28** des Raman-Mikroskops ungehindert bis zum Substrat durchdringen kann. Die hohe Raman-Aktivität des Siliziums wird an den entsprechenden Stellen anhand der Raman-Streuung **30** gemessen. In der Abbildung links und rechts sind eine dünne Schicht **16** der Dicke d_2 von Titan und eine Schicht **22** der Dicke d_1 einer Gold-Palladium-Legierung aufgebracht. Durch diese Schichten **16**, **22** wird das Siliziumsubstrat **12** abgedeckt, so dass weder Anregungsstrahlung **28** ungehindert bis zum Substrat **12** durchdringen kann, noch die evtl. resultierenden zur Stokes-Linie gehörenden Photonen der abgeschwächten Raman-Streuung **32** ohne weiteres zurück zum Mikroskopobjektiv und von dort zum Spektrometer gelangen können. Die Kanten **24**, **26** sind dabei in guter Näherung senkrecht. Eine hochgenaue Ausführung der Struktur ist notwendig, um eine genaue Kalibrierung zu ermöglichen.

[0049] Die Deckschicht bzw. Arbeitsschicht **22** aus Gold und Palladium ist Raman-inaktiv, so dass zwischen den Bereichen, die beschichtet sind und den unbeschichteten Bereichen ein hoher Kontrast im Raman-Bild besteht. Die Bereiche, die mit Titan und der Gold-Palladium-Legierung beschichtet sind, bilden dabei die Kalibrierstruktur **14**. Die Gesamtdicke der Kalibrierstruktur **14** ist die Summe der beiden Dicken d_1 der Gold-Palladium-Legierung und der Dicke d_2 des Titans.

Bezugszeichenliste

10	Prüfkörper
12	Substrat
14	Kalibrierstruktur
16	Haftvermittler
18	Muster
20	Kalibrierfeld
22	Arbeitsschicht
24	Kante

26	Kante
28	einfallende Strahlung
30	Raman-Streuung
32	abgeschwächte Raman-Streuung
a	Durchmesser, Periode
d_1	Dicke der Arbeitsschicht
d_2	Dicke der Haftvermittlerschicht
l	Kantenlänge

Patentansprüche

1. Prüfkörper (**10**) zur Kalibrierung eines Raman-Mikroskops mit einem Substrat (**12**) aus einem ersten Material, und einer darauf aufgebracht Kalibrierstruktur, (**14**) aus einem von dem ersten Material verschiedenen zweiten Material, wobei zumindest entweder das erste Material oder das zweite Material Raman-aktiv ist, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Kalibrierstruktur (**14**) eine Dicke d_1 von unter 30 nm aufweist

2. Prüfkörper (**10**) nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Kalibrierstruktur (**14**) eine Dicke d_1 zwischen 10 und 25 nm, bevorzugt zwischen 15 und 20 nm aufweist.

3. Prüfkörper (**10**) nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass sich zwischen dem Substrat (**12**) und der Kalibrierstruktur (**14**) ein Haftvermittler (**16**) befindet, wobei die Dicke d_2 einer von dem Haftvermittler (**16**) gebildeten Schicht vorzugsweise unter 5 nm liegt.

4. Prüfkörper (**10**) nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Kalibrierstruktur (**14**) aus einem Raman-aktiven Material besteht.

5. Prüfkörper (**10**) nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Kalibrierstruktur (**14**) zu 40 bis 70 Gew.-% aus Gold und zu 60 bis 30 Gew.-% aus Palladium besteht.

6. Prüfkörper (**10**) nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Kalibrierstruktur eine Mehrzahl von Punktstreuzentren umfasst.

7. Prüfkörper (**10**) nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Kalibrierstruktur (**14**) mehrere der folgenden Muster umfasst: Schachbrettmuster, Punktgitter, Strichgitter, Punktstreuzentren, große Flächen mit scharfen Kanten.

8. Prüfkörper (**10**) nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Kalibrierstruktur (**14**) auf dem Substrat (**12**) redundant ausgebildet ist, wobei vorzugsweise die Kalibrierstruktur (**14**) eine Mehrzahl von verschiedenen Mus-

tern umfasst und jedes Muster zumindest 10-fach identisch vorhanden ist.

9. Verfahren zum Herstellen eines Prüfkörpers (**10**) zur Kalibrierung eines Raman-Mikroskops mit den Schritten:

- a. Aufbringen einer Schicht eines photosensitiven oder elektronenstrahlsensitiven Lacks auf ein Substrat (**12**), das aus einem ersten Material besteht
- b. Belichten der Lackschicht mit einem zur Kalibrierung eines Raman-Mikroskops geeigneten Muster mittels Elektronenstrahlolithographie
- c. Aufbringen einer Schicht einer Dicke d_1 von unter 30 nm eines von dem ersten Material verschiedenen zweiten Materials auf das Substrat, wobei das erste Material und/oder das zweite Material Raman-aktiv ist
- d. Entfernen der Schicht des elektronenstrahlsensitiven Lacks

10. Verwendung eines Prüfkörpers (**10**) nach einem der Ansprüche 1–8 zur Kalibrierung eines Raman-Mikroskops.

Es folgen 5 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

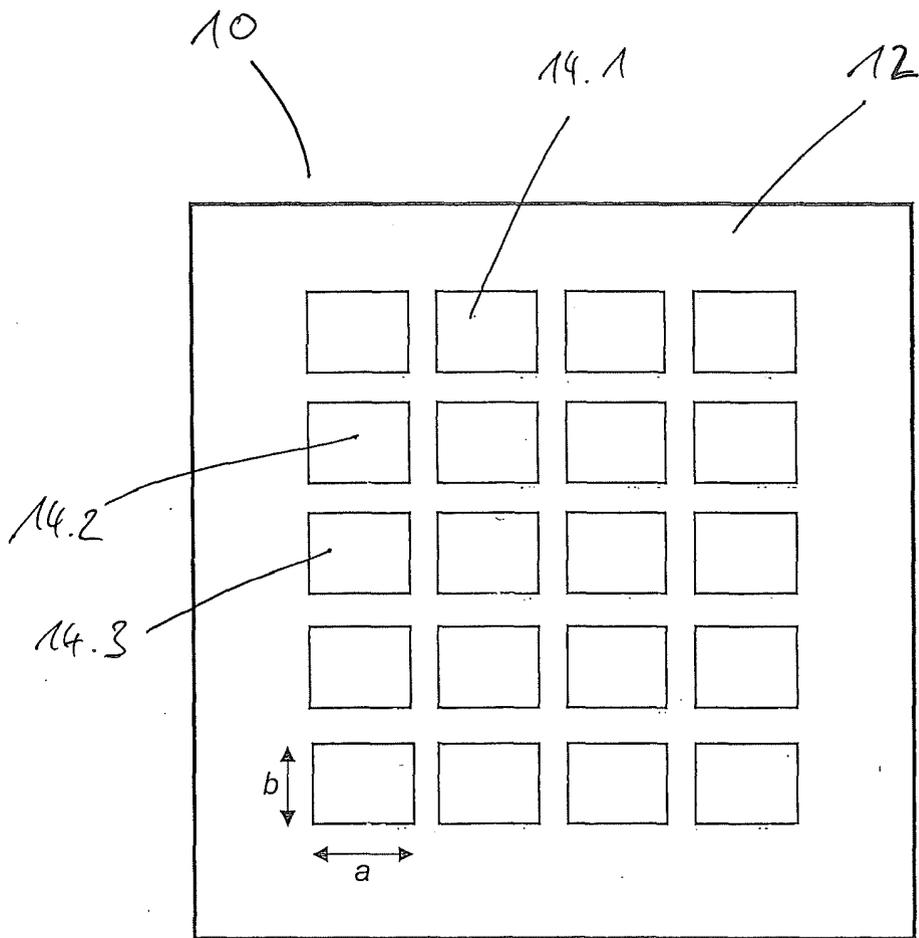


Fig. 1

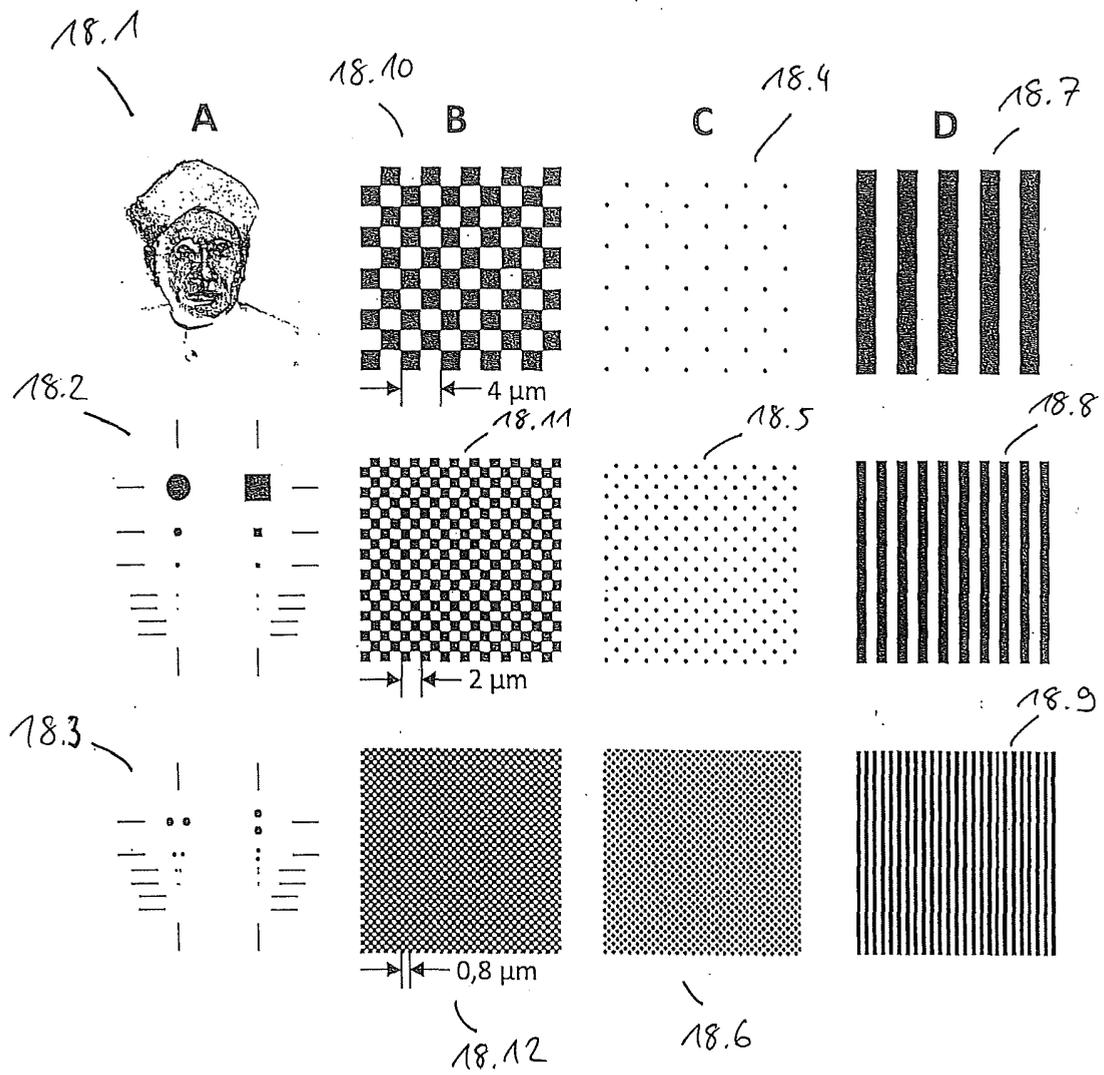


Fig. 2

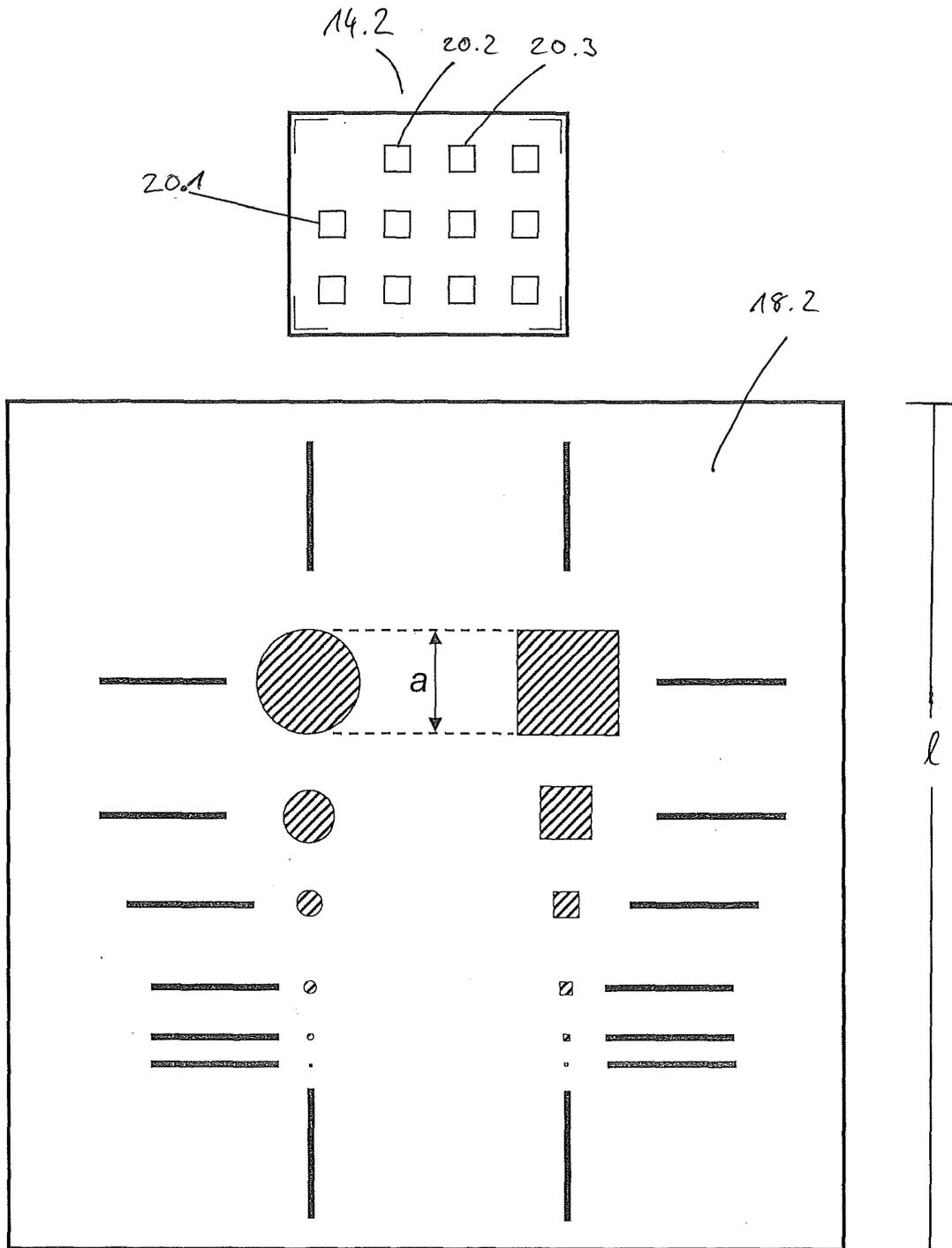


Fig. 3

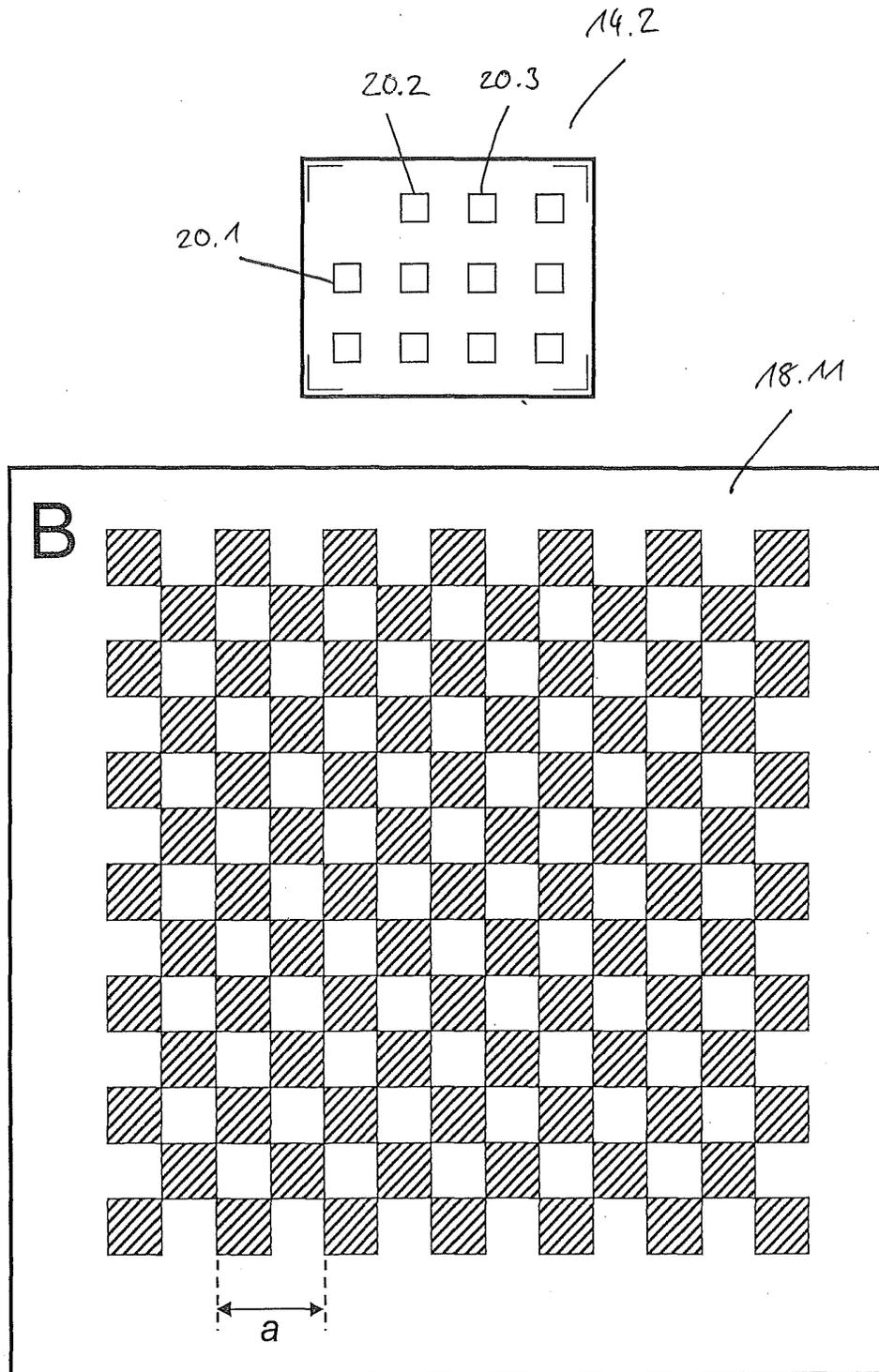


Fig. 4

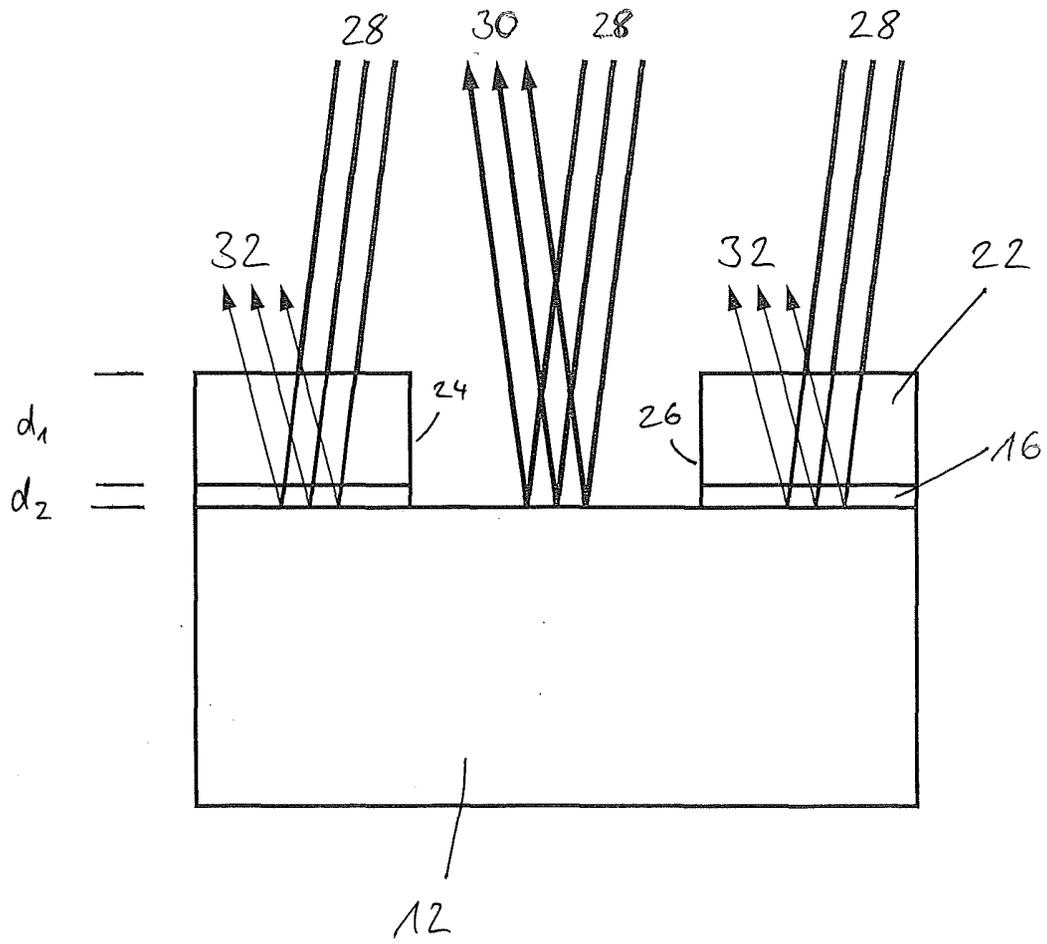


Fig. 5