

---

# Von der STED inspirierten Zwei-Photonen Laserlithographie zur industriellen Metrologie

---

Dissertation

**Julian Hering**

Vom Fachbereich Physik der Technischen Universität Kaiserslautern zur Verleihung  
des akademischen Grades „Doktor der Naturwissenschaften“ genehmigte  
Dissertation

Betreuer: **Prof. Dr. Georg von Freymann**  
Zweitgutachter: **Prof. Dr. Jörg Seewig**

Datum der wissenschaftlichen Aussprache: **18.02.2020**

D 386



**„Man merkt nie, was schon getan wurde,  
man sieht immer nur, was noch zu tun  
bleibt.“**



Marie Curie, Physikerin und Chemikerin  
(07.11.1867 - 04.07.1934)



## Eigene Veröffentlichungen

Teile dieser Dissertation wurden in wissenschaftlichen Fachzeitschriften veröffentlicht, auf nationalen sowie internationalen Konferenzen präsentiert und als Patent angemeldet.

### Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Fachzeitschriften (*peer-reviewed*):

- Matthias Eifler, Jörg Seewig, Julian Hering und Georg von Freymann, „Calibration of z-axis linearity for arbitrary optical topography measuring instruments“, *Proc. SPIE*, Bd. 9525 (2015).
- Julian Hering, Erik H. Waller und Georg von Freymann, „Automated aberration correction of arbitrary laser modes in high numerical aperture systems“, *Opt. Express*, Jg. 24, Nr. 25, S. 28500-28508 (2016).
- Felix Ströer, Julian Hering, Matthias Eifler, Indek Raid, Georg von Freymann und Jörg Seewig, „Ultrafast 3D High Precision Print of Micro Structures for Optical Instrument Calibration Procedures“, *Additive Manufacturing*, Jg. 18, S. 22-30 (2017).
- Julian Hering, Matthias Eifler, Linda Hofherr, Christiane Ziegler, Jörg Seewig und Georg von Freymann, „Two-photon laser lithography in optical metrology“, *Proc. SPIE*, Bd. 10544 (2018).
- Matthias Eifler, Julian Hering, Georg von Freymann und Jörg Seewig, „Manufacturing of the ISO 25178-70 material measures with direct laser writing: a feasibility study“, *Surf. Topogr.:Metrol.Prop.*, Jg. 6, Nr. 2, S. 024010 (2018).
- Matthias Eifler, Julian Hering, Georg von Freymann und Jörg Seewig, „Calibration sample for arbitrary metrological characteristics of optical topography measuring instruments“, *Opt. Express*, Jg. 26, Nr. 13, S. 16609-16623 (2018).
- Matthias Eifler, Felix Ströer, Julian Hering, Georg von Freymann und Jörg Seewig, „User-oriented evaluation of the metrological characteristics of areal surface topography measuring instruments“, *Proc. SPIE*, Bd. 11056 (2019).

### Weitere Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Fachzeitschriften, jedoch thematisch für diese Arbeit irrelevant (*peer-reviewed*):

- Martin Bohley, Ingo G. Reichenbach, Sonja Kieren-Ehse, Lukas Heberger, Peter A. Arrabyeh, Rolf Merz, Luisa Böhme, Julian Hering, Benjamin Kirsch, Michael Kopnarski, Eberhard Kerscher, Georg von Freymann und Jan C. Aurich, „Coating of ultra-small micro end mills: analysis of performance and suitability of eight different hard-coatings“, *J. Manuf. Mater. Process.*, Jg. 2, Nr. 2, S. 22 (2018).

**Patent:**

- Matthias Eifler, Julian Hering, Georg von Freymann und Jörg Seewig, „Kalibriernormal und Verfahren zu seiner Herstellung“, beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht (2017).

**Internationale Konferenzbeiträge (nur eigene Präsentationen):**

- Julian Hering, Erik H. Waller und Georg von Freymann, „3D SLM-based STED-lithography“, SPIE Photonics West, San-Francisco (USA), 13.-18.02.2016 (Vortrag).
- Julian Hering, Erik H. Waller und Georg von Freymann, „3D SLM-based STED-lithography“, DPG-Frühjahrstagung, Hannover (Deutschland), 29.02.-04.03.2016 (Vortrag).
- Julian Hering, Erik H. Waller und Georg von Freymann, „Additive Manufacturing of Three-Dimensional Surface Components“, International Conference on Microscale Morphology of Component Surfaces (MICOS), Kaiserslautern (Deutschland), 20.-21.10.2016 (Poster).
- Julian Hering, Erik H. Waller und Georg von Freymann, „Automated aberration compensation in high numerical aperture systems for arbitrary laser modes“, 634. WE-Heraeus-Seminar: Merging Micro- and Nano-Optics: 3D Printing of Advanced and Functional Optics, Bad Honnef (Deutschland), 09.-11.01.2017 (Poster).
- Julian Hering, Erik H. Waller und Georg von Freymann, „Automated aberration compensation in high NA systems for arbitrary laser modes“, SPIE Photonics West, San-Francisco (USA), 28.01.-02.02.2017 (Vortrag).
- Julian Hering, Erik H. Waller und Georg von Freymann, „Automated aberration compensation in high NA systems for arbitrary laser modes“, DPG-Frühjahrstagung, Mainz (Deutschland), 06.-10.03.2017 (Vortrag).
- Julian Hering, Matthias Eifler, Linda Hofherr, Christiane Ziegler, Jörg Seewig und Georg von Freymann, „Two-photon laser lithography in optical metrology: calibration“, SPIE Photonics West, San-Francisco (USA), 27.01.-01.02.2018 (Vortrag).
- Julian Hering, Erik H. Waller und Georg von Freymann, „Additive Manufacturing of Three-Dimensional Surfaces“, International Conference on Microscale Morphology of Component Surfaces (MICOS), Kaiserslautern (Deutschland), 20.-21.03.2018 (Vortrag).
- Julian Hering, Erik H. Waller, Matthias Eifler, Fabian Krull, Matthias W. Klein, Jonas Chodorski, Roland Ulber, Marek Smaga, Tilmann Beck, Sergiy Antonyuk, Jörg Seewig und Georg von Freymann, „Two-photon laser lithography in the field of engineering“, SPIE Photonics West, San-Francisco (USA), 02.02.-07.02.2019 (Vortrag).

# Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation thematisiert die Weiterentwicklung der Zwei-Photonen Laserlithographie zur Realisierung hochauflöser Maßverkörperungen für die Kalibrierung optisch-flächenhafter Topographie-Messgeräte nach DIN EN ISO 25178.

Die additive Fertigung als generelle Bezeichnung für ein schicht- oder punktwise auftragendes Fertigungsverfahren prosperiert und wird in Zukunft laut der von der Bundesregierung eingerichteten Expertenkommission für Forschung und Innovation (EFI) eine wichtige Rolle als Schlüsseltechnologie einnehmen. Anstatt Bauteile z.B. aus einem soliden Block geometrielimitiert herauszufräsen, baut die additive Fertigung das entsprechende Werkstück aus Metallen, Kunst- oder Verbundwerkstoffen sukzessive auf und ist dabei von der Geometrie meist unabhängig. Dadurch ist die Technologie z.B. für das *rapid prototyping* interessant und erlaubt einen strukturgetriebenen Herstellungsprozess: „Die Bauteile der Zukunft werden nicht designt sondern berechnet!“<sup>1</sup>.

Speziell auf der Mikro- und Nanoskala erfreut sich die additive Fertigung einer wachsenden Bedeutung. Angefangen bei den zunächst fundamentalen Fragestellungen auf den Gebieten der photonischen Kristalle, biologischen Zelltemplaten oder Metamaterialien erhält so z.B. die Zwei-Photonen Laserlithographie, auch *direct laser writing* (DLW) genannt, einen immer stärkeren Einzug in die Industrie. Beim DLW werden Bereiche photosensitiver Materialien, z.B. Photolacke, mithilfe eines fokussierten Laserstrahls gezielt ausgehärtet, sodass über präzise Relativbewegungen von Lack und Fokus nahezu beliebige 3D Strukturen mit Details auf der Größenordnung des Laserfokus generiert werden können. Dabei spielt die namensgebende, nichtlineare Zwei-Photonen Absorption (2PA) eine entscheidende Rolle: Nur bei einer nahezu simultanen Absorption von zwei Photonen ist die eingebrachte Energie ausreichend hoch, um die gewünschte Aushärtung des Materials zu initiieren. Der entsprechende Zwei-Photonen Absorptionsquerschnitt skaliert mit dem Quadrat der Lichtintensität und dem Imaginärteil der elektrischen Suszeptibilität dritter Ordnung  $\chi^{(3)}$ , sodass beim DLW auch von einem  $\chi^{(3)}$ -Prozess gesprochen wird. Die zur Aushärtung notwendige Photonenendichte ist somit ausschließlich im Fokus des verwendeten Objektivs hoch genug und erlaubt dadurch die Fertigung von Strukturdetails im Bereich von 100 nm.

Eine aktuelle Anwendung findet das DLW in der Metrologie. Hier werden beispielsweise für die Kalibrierung optischer Messgeräte sogenannte Kalibrierkörper benötigt, welche als Referenzstrukturen dienen. Mit dem Wissen der entsprechenden Referenzkennwerte lassen sich die jeweiligen Messgeräteabweichungen bestimmen gegebenenfalls bei der Datenauswertung korrigieren. Dadurch werden die Ergebnisse für Forschung und Industrie verlässlicher, reproduzierbarer und vergleichbarer. Das DLW erlaubt aufgrund seiner hohen Flexibilität und Designfreiheit erstmals, sämtliche Kalibrierkörper für eine ganzheitliche Messgerätekalibrierung kombiniert auf einem einzelnen Trägersubstrat herzustellen. Um das Alterungs- und Skalierungsverhalten sowie die jeweiligen Kalibriereigenschaften der additiv gefertigten Strukturen für einen nachhaltigen technologischen Einsatz attraktiv zu halten, ist ein tiefgehendes Verständnis des entsprechenden Materialsystems unabdingbar. Unter bestimmten Bedingungen zeigt sich, dass die zeitabhängigen Veränderungen der Strukturen nach der thermisch beschleunigten Alterung nach Arrhenius auf den industriell relevanten Zeitskalen von einigen Jahren vernachlässigt werden kann. Auch die für die Kalibrierung unterschiedlicher Objektivvergrößerungen notwendige Skalierung dieser Kalibrierkörper liefert

---

1 Dr. Karsten Heuser, VP Additive Manufacturing, Siemens AG bei *3D Printing and Industry 4.0: An Industry Perspective*, Photonics West 2018, San Francisco, 31.01.2018 (frei übersetzt)

nach entsprechender Herstellungsoptimierung verlässliche Daten: Sowohl filigrane Strukturen im Bereich einiger weniger Mikrometer und darunter zur Auflösungskalibrierung stark vergrößernder Optiken, als auch großflächige Strukturen von nahezu  $1\text{ mm}^2$  für niedrigere Vergrößerungen bei ähnlicher Auflösung erweisen sich als realisierbar.

Um die für eine Auflösungskalibrierung ausreichend hohe Qualität der gefertigten Kalibrierkörper auch in Zukunft zu gewährleisten, muss die Technologie des DLWs stetig weiterentwickelt werden. Die gezielte Aberrationskorrektur des strukturierenden Laserfokus stellt in diesem Kontext zwar eine vielversprechende Option dar, die etablierte iterative Phasenfrontmodifikation mittels Zernike-Polynome erweist sich allerdings als aufwendig und subjektiv. Im Hinblick auf Reproduzierbarkeit und Präzision soll daher zunächst ein passender Algorithmus Abhilfe schaffen. Das Grundprinzip beruht dabei auf dem sogenannten Gerchberg-Saxton Algorithmus, bei dem die Amplitudeninformation sowohl in der Fokus-, als auch in der Pupillenebene iterativ variiert wird. Dadurch werden die Aberrationen über die Phasenverteilung repräsentiert, welche im Anschluss zur Korrektur der Aberrationen verwendet werden kann. Diese Herangehensweise konnte im Rahmen dieser Arbeit erstmals auf Systeme hoher numerischer Apertur sowie auf nahezu beliebige fokale Intensitätsverteilungen erweitert werden. Die technologische Grundlage hierfür liefert ein räumlicher Lichtmodulator (*spatial light modulator*, SLM), der die Feldverteilung in der Pupillenebene mittels doppelbrechender Flüssigkristalle einstellt. Durch einen geschickten Aufbau können somit Phase und Amplitude des Laserstrahls über computergenerierte digitale Hologramme gezielt und ohne mechanische Einwirkung verändert werden. Die somit automatisierte Aberrationskorrektur verbessert in der Folge die Strukturierungseigenschaften der Fertigungstechnologie und damit die Qualität der resultierenden Kalibrierkörper.

Eine weitere Verbesserung erfolgt in Analogie zum Nobelpreis gekürten Prinzip der STED Mikroskopie, bei der durch stimulierte Emission das effektive Anregungsvolumen verkleinert und damit die laterale Distanz zwischen zwei gerade noch aufgelösten Strukturen von einigen wenigen hundert Nanometern auf ca. fünf Nanometer verbessert wurde. In der Lithographie erfolgt die stimulierte Emission durch einen zweiten Laser *via* Ein-Photonen Absorption ( $1\text{PA} \propto \chi^{(1)}$ ), ist jedoch aufgrund komplexer photochemischer und quantenmechanischer Prozesse in den Photolacken nicht unmittelbar aus der Mikroskopie übertragbar. Die grundlegende Machbarkeit wurde bereits von anderen Forschungsgruppen verifiziert, jedoch stets mit der Limitierung auf sehr geringe Strukturierungsgeschwindigkeiten im Bereich von ungefähr  $100\ \mu\text{m/s}$ . Damit würden die zuvor erwähnten großflächigen Kalibrierstrukturen bei unveränderten Parametern eine Fabrikationszeit von über einem Monat beanspruchen, weswegen das Verfahren im Rahmen dieser Arbeit auf das ca. 200 mal schnellere Strukturieren mittels Galvanometerspiegel erweitert wird. Dies wird zwar durch wellenlängenabhängige Eigenschaften des Systems, wie z.B. chromatische Aberrationen erschwert, dennoch ergeben sich nachweislich einige Fortschritte: Unerwünschte Abweichungen von der Sollstruktur durch die experimentell stets vorhandene Vignettierung können deutlich reduziert werden. Außerdem kann der Parameterbereich zur Erzeugung konstant hoher Strukturqualität deutlich vergrößert werden.

In Kombination mit den SLMs können somit, je nach Anforderungen der Zielstrukturen, die jeweils passenden fokalen Intensitätsverteilungen für den An- und Abregungsstrahlengang automatisiert generiert und optimiert werden. Zudem wurde durch die in dieser Arbeit erbrachten konzeptionellen Fortschritte der STED inspirierten Zwei-Photonen Laserlithographie die Grundlage für eine industrielle Anwendung der erzeugten Kalibrierstrukturen in der Metrologie gelegt.



## Abstract

This dissertation deals with the further development of Two-Photon laser lithography for the realization of high-resolution measuring standards for the calibration of optical areal topography measuring instruments according to DIN EN ISO 25178.

Additive manufacturing as a general term for a manufacturing process applied in layers or points is prospering and will play an important role as a key technology in future, according to the committee of research and innovation established by the German government. Instead of milling components out of a solid block with limited geometry, for example, additive manufacturing successively builds up the corresponding workpiece from metals, plastics or composites and is usually geometry unlimited. This makes this technology interesting for e.g. rapid prototyping and allows a structure-driven manufacturing process: „Future components will not be designed, but calculated!“<sup>1</sup>.

Especially on the micron and nano scale, its importance is continuously growing. Starting with fundamental questions in the fields of photonic crystals, biological cell templates or metamaterials, Two-Photon laser lithography, also known as direct laser writing (DLW), is currently gaining in industry. During the DLW process, areas of photosensitive materials, e.g. photoresists, are specifically cured with the aid of a focused laser beam, so that almost any 3D structures with details on the order of magnitude of the laser focus can be generated via precise relative movements of the resist and focus. Thereby, the name-giving, non-linear Two-Photon absorption (2PA) plays a decisive role: only with an almost simultaneous absorption of two photons, the input energy is sufficiently high to initiate the desired curing of the material. The corresponding Two-Photon absorption cross-section scales with the square of the light intensity and the imaginary part of the third order electrical susceptibility  $\chi^{(3)}$ , so that DLW is also named as a  $\chi^{(3)}$ -process. The photon density required for the above mentioned curing is high enough exclusively in the focus of the objective used and thus, permits the production of structural details in the range of 100 nm.

A current application for Two-Photon laser lithography can be found in metrology. Here, so-called calibration artifacts are needed for the calibration of optical measuring instruments, which serve as reference structures. With the knowledge of the corresponding reference values, the respective measuring instrument deviations can be determined and possibly corrected during the evaluation of the data. This makes the results for research and industry more reliable, reproducible and comparable. Due to the high flexibility and freedom of design, Two-Photon laser lithography allows for the first time to produce all calibration artifacts for a holistic calibration of measuring instruments combined on a single carrier substrate. In order to keep the ageing and scaling behaviour as well as the respective calibration properties of these structures attractive for sustainable technological use, a deeper understanding of the corresponding material system is indispensable. Under certain conditions it is shown that the time-dependent changes of the structures after a thermally accelerated ageing according to Arrhenius can be neglected on the industrially relevant time scales of some years. The scaling of these calibration artifacts required for the calibration of different objective magnifications also provides reliable data after appropriate production optimization: both, filigree structures in the range of a few micrometers and below for a calibration of resolution of strongly magnifying optics, as well as large-area

---

1 Dr. Karsten Heuser, VP Additive Manufacturing, Siemens AG at *3D Printing and Industry 4.0: An Industry Perspective*, Photonics West 2018, San Francisco, 31.01.2018 (freely cited)

structures of almost  $1\text{ mm}^2$  for lower magnifications with similar resolution are proved to be feasible.

In order to guarantee the sufficiently high quality of the calibration artifacts produced for a resolution calibration also in the future, the technology of DLW must be continuously further developed. Although the tailored aberration correction of the structuring laser focus is a promising option in this context, the according established iterative phase front modification using Zernike polynomials proves to be complex and subjective. With regard to reproducibility and precision, a suitable algorithm should therefore provide a remedy. The basic principle is based on the so-called Gerchberg-Saxton algorithm, in which the amplitude information is iteratively varied within both, the focal plane and the pupil plane. Thus, the aberrations are represented by the phase distribution, which is then used for aberration compensation. This approach could be extended for the first time to systems with high numerical aperture and to almost any focal intensity distributions within this thesis. The technological basis for this is provided by a spatial light modulator (SLM), which adjusts the field distribution in the pupil plane by means of birefringent liquid crystals. An evolved setup allows for phase and amplitude modification of the laser beam via computer-generated digital holograms and thus, correcting the aberrations without mechanical influence.

A further improvement is achieved in analogy to the Nobel Prize rewarded principle of STED microscopy, in which the effective excitation volume was reduced by stimulated emission, thus the minimal resolved distance of two single structures improved from some few hundreds of nanometers to about five Nanometers. In lithography, the stimulated emission is achieved by a second laser via One-Photon absorption ( $1\text{PA} \propto \chi^{(1)}$ ), but due to complex photochemical and quantum mechanical processes within the photoresists it cannot be transferred directly from microscopy. The basic feasibility has already been verified by other research groups, but always with the limitation to very low structuring velocities in the range of about  $100\text{ }\mu\text{m/s}$ . Regarding the aforementioned large areal calibration artifacts, their fabrication time is expected to take more than one month, using unchanged structuring parameters. High velocity galvanometric mirror structuring is supposed to overcome this issue by performing at least 200 times faster. Although this is complicated by wavelength-dependent properties of the system, such as chromatic aberrations, some progress has been made: unwanted deviations from the target structure due to vignetting, which is always present in our experiments, can be clearly reduced. In addition, the parameter range can be noticeably increased in order to produce consistently high structure quality.

In combination with the SLMs, the appropriate focal intensity distributions for the excitation and depletion beam paths can be automatically generated and optimized, depending on the requirements of the target structures. In addition, the conceptual advances of the STED-inspired Two-Photon laser lithography have laid the foundation for an industrial application of the generated calibration structures in metrology.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Eigene Veröffentlichungen</b>	<b>v</b>
<b>Zusammenfassung</b>	<b>vii</b>
<b>Abstract</b>	<b>ix</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>xiii</b>
<b>1 Einleitung und Motivation</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen der Metrologie</b>	<b>5</b>
2.1 Allgemeines und Grundbegrifflichkeiten . . . . .	5
2.1.1 Die drei Hauptkategorien . . . . .	6
2.1.2 Aufgabenbereich . . . . .	7
2.1.3 (Inter-) Nationale Organisation . . . . .	8
2.2 Kalibrierung und Rückführbarkeit . . . . .	10
2.2.1 Definition und Grundsätzliches . . . . .	10
2.2.2 Kenngrößen und -normale . . . . .	11
2.2.3 Verfahrenunspezifische Kalibrierung . . . . .	13
<b>3 Grundlagen der additiven Fertigung</b>	<b>15</b>
3.1 Technologischer Überblick . . . . .	15
3.2 Zwei-Photonen Laserlithographie . . . . .	17
3.2.1 Arbeitsablauf und Energiezustände . . . . .	19
3.2.2 Nichtlineare Optik . . . . .	23
3.2.3 Die Punktspreizfunktion . . . . .	24
3.2.4 Die Polymerisation . . . . .	27
3.2.5 Optische Auflösung und minimale Strukturdetails . . . . .	29
3.3 STED inspirierte Zwei-Photonen Laserlithographie . . . . .	35
3.3.1 Von der Mikroskopie... . . . .	35
3.3.2 ...zur Lithographie . . . . .	38
3.3.3 Aktueller Stand der Forschung . . . . .	41
3.3.4 Fokusdesign . . . . .	44
<b>4 Material und Methodik</b>	<b>45</b>
4.1 Probenherstellung . . . . .	45
4.1.1 Zwei-Photonen Laserlithographie . . . . .	46
4.1.2 Atomlagendeposition . . . . .	55
4.1.3 Sputterdeposition . . . . .	55
4.2 Probenanalyse . . . . .	56
4.2.1 Rasterelektronenmikroskopie und Ionenfeinstrahlanlage . . . . .	56
4.2.2 Konfokalmikroskopie . . . . .	57
4.2.3 Rasterkraftmikroskopie . . . . .	57
4.2.4 Weißlichtinterferometrie . . . . .	57

<b>5</b>	<b>Weiterentwicklung der Laserlithographie</b>	<b>59</b>
5.1	Motivation . . . . .	59
5.2	Experimentelle Umsetzung . . . . .	60
5.2.1	SLM basierter, STED inspirierter Aufbau . . . . .	60
5.2.2	Messung und Visualisierung der Punktspreizfunktionen . . . . .	62
5.3	Aberrationen . . . . .	63
5.3.1	Aberrationen durch Zernike Polynome . . . . .	63
5.3.2	Manuelle Korrektur . . . . .	67
5.3.3	Automatisierte Korrektur . . . . .	68
5.4	SLM basierte, STED inspirierte Laserlithographie . . . . .	76
5.4.1	Einfluss des SLMs auf das Strukturierungsverhalten . . . . .	77
5.4.2	Einfluss der Galvanometerspiegel auf das Strukturierungsverhalten . . . . .	79
5.4.3	Grenzen der Technologie . . . . .	86
5.5	Fazit und Ausblick . . . . .	89
<b>6</b>	<b>Kalibriernormale für die Metrologie</b>	<b>91</b>
6.1	Motivation . . . . .	91
6.2	Das Universalnormal . . . . .	92
6.2.1	Generelle Realisierbarkeit . . . . .	92
6.2.2	Reduktion der Anzahl an Maßverkörperungen . . . . .	96
6.2.3	Struktureigenschaften . . . . .	98
6.2.4	Strukturoptimierung . . . . .	102
6.3	Auflösungskalibrierung und die Vorteile der STED inspirierten Laserlithographie . . . . .	107
6.3.1	Siemensstern und die topographische Ortsauflösung . . . . .	107
6.3.2	Linear-diskreter <i>chirp</i> und die Topographietreue . . . . .	110
6.3.3	Zirkular-kontinuierlicher <i>chirp</i> und die Übertragungsfunktion . . . . .	112
6.4	Fazit und Ausblick . . . . .	114
<b>7</b>	<b>Gesamtresümee und Perspektiven</b>	<b>117</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>121</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>137</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>139</b>
	<b>Erklärung</b>	<b>141</b>

# Abkürzungsverzeichnis

1PA	<b>Ein-Potonen Absorption</b>
2PA	<b>Zwei-Potonen Absorption</b>
a.u.	<i>arbitrary unit</i> , beliebige Einheit
AAF	<i>accelerated aging factor</i> , beschleunigter Alterungsfaktor
AAT	<i>accelerated aging time</i> , beschleunigte Alterungszeit
ACG	<i>areal cross grating</i> , flächenhaftes Kreuzgitter
ACS	<i>areal cross grating sinusoidal</i> , flächenhaftes Kreuzgitter, sinusförmig
AFL	<i>areal flat</i> , flächenhafte, flache ebene
AFM	<i>atomic force microscopy</i> , atomare Kraftmikroskopie
AGC	<i>areal grooves circular</i> , flächenhafte Rillen, kreisförmig
AGP	<i>areal grooves perpendicular</i> , flächenhafte Rillen, senkrecht
AIR	<i>areal irregular</i> , flächenhaft unregelmäßig
ALD	<b>Atomlagendeposition</b>
AOM	<b>akustooptischer Modulator</b>
APC	<i>areal photochrome</i> , flächenhaftes, photochromes Muster
APS	<i>areal plane sphere</i> , flächenhaft Ebene - Kugel
ARS	<i>areal radial sinusoidal</i> , flächenhaft radial, sinusförmig
ASG	<i>areal star-shaped grooves</i> , flächenhafte, sternförmige Rillen
ASP	<i>areal sphere</i> , flächenhafte Halbkugel
BIPM	<i>Bureau International des Poids et Mesures</i> , Internationales Büro für Maß und Gewicht
CCD	<i>charge-coupled device</i> , ladungsgekoppeltes Bauteil
CGPM	<i>Conférence Générale des Poids et Mesures</i> , Generalkonferenz für Maß und Gewicht
CIPM	<i>Comité International des Poids et Mesures</i> , Internationales Komitee für Maß und Gewicht
cw	<i>continuous wave</i> , Dauerstrich
DETC	<b>7-Diethylamino-3-Thenoylcoumarin</b>
DiLL	<i>dip-in</i> Laserlitographie
DIN	<b>Deutsches Institut für Normung</b>
DLW	<i>direct laser writing</i>
EBM	<i>electron beam melting</i> , Elektronenstrahlschmelzen
EN	<b>Europäische Norm</b>
ESA	<i>excited-state absorption</i>
fcc	<i>face centered cubic</i> , kubisch flächenzentriert
FWHM	<i>full width at half maximum</i> , Halbwertsbreite
GSA	<b>Gerchberg-Saxton Algorithmus</b>
GUM	<i>Guide to the expression of uncertainty in measurement</i>
ISC	<i>intersystem crossing</i> , Interkombination
ISO	<b>Internationale Organisation für Normung</b>
JCGM	<i>Joint Committee for Guides in Metrology</i>

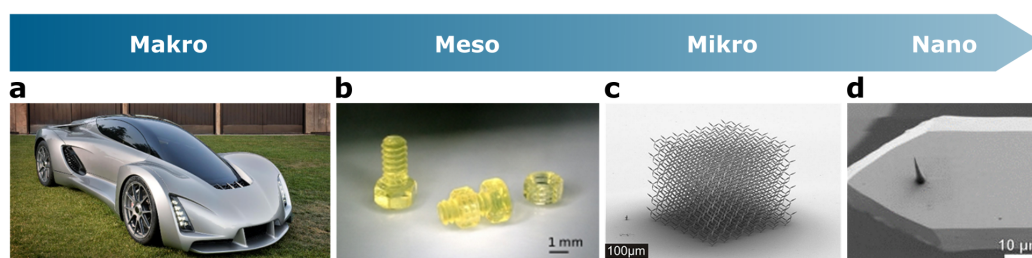
KM	Konfokalmikroskopie
LMD	<i>laser metal deposition</i> , Laserauftragschweißen
LCOS	<i>liquid crystal on silicon</i> , Flüssigkristall auf Silizium
LiMi	Lichtmikroskop
NA	numerische Apertur
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
NPL	<i>National Physical Laboratory</i>
OPSL	<i>optically pumped semiconductor laser</i> , optisch gepumpter Halbleiterlaser
p2v	<i>peak2valley</i> , Spitze zu Tal
PAS	<i>profile approximated sinusoidal</i> , profilhafte, angenäherte Sinusform
PCR	<i>profile circular roughness</i> , kreisförmiges, unregelmäßiges Profil
PCS	<i>profile contour standard</i> , profilhaftes Konturnormal
PDG	<i>profile double groove</i> , profilhafte Doppelrinne
PETA	Pentaerythritol Triacrylat
PGC	<i>profile groove circular</i> , profilhafte Rinne, kreisförmig
PGR	<i>profile groove rectangular</i> , profilhafte Rinne, rechteckförmig
PII	Photoinitiation-Photoinhibition
PPA	<i>profile periodic arcuate</i> , profilhafte, periodische Bogenform
PPR	<i>profile periodic rectangular</i> , profilhafte, periodische Rechteckform
PPS	<i>profile periodic sinusoidal</i> , profilhafte, periodische Sinusform
PPT	<i>profile periodic triangle</i> , profilhafte, periodische Dreiecksform
PRB	<i>profile razor blade</i> , profilhafte Rasierklinge
PRI	<i>profile prism</i> , profilhaftes Prisma
PRO	<i>profile roughness irregular</i> , unregelmäßiges Profil
PSF	Punktspreizfunktion
PTB	Physikalisch-Technische Bundesanstalt
RAPID	<i>resolution augmentation through photo-induced deactivation</i>
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RGT-Regel	Reaktionsgeschwindigkeit-Temperaturregel
RT	<i>real time</i> , Echtzeit
SEM	<i>scanning electron microscopy</i> , Rasterelektronenmikroskopie
SFM	<i>scanning force microscopy</i> , Rasterkraftmikroskopie
SLM	<i>spatial light modulator</i> , räumlicher Lichtmodulator
SLM	<i>selective laser melting</i> , selektives Laserstrahlschmelzen
SLS	<i>selective laser sintering</i> , selektives Lasersintern
STED	<i>stimulated emission depletion</i>
TEM	transversalelektromagnetisch
Ti:Sa	Titan:Saphir
UVSL	ultraviolette-Stereolithographie
VIM	<i>Vocabulaire international de métrologie – Concepts fondamentaux et généraux et termes associés</i> , internationales Wörterbuch der Metrologie
Voxel	Volumen Pixel
WLI	Weißlichtinterferometrie

# Kapitel 1

## Einleitung und Motivation

Im Gegensatz zu den traditionellen Fertigungsverfahren, bei denen ein solides Materialwerkstück, wie z.B. Metall, Holz oder Gestein, schichtweise abgetragen wird, um eine gewünschte Topographie zu erzeugen, beschäftigt sich die additive Fertigung, auch 3D Druck genannt, mit dem sukzessiven Aufbau dreidimensionaler Strukturen aus typischerweise Pulver oder Flüssigkeiten. Vom World Economic Forum als eine der zehn zukunftsträchtigsten Technologien<sup>[1]</sup> und von der deutschen Expertenkommission für Forschung und Innovation als potenzielle Schlüsseltechnologie<sup>[2]</sup> eingestuft, hat sich die additive Fertigung in den letzten Jahren als Ergänzung der konventionellen Fertigungsverfahren etabliert. Einer der entscheidenden Vorteile findet sich in der hohen Individualisierbarkeit, sodass Produkte sehr leicht auf den Endverbraucher zugeschnitten werden können. Die vermutlich prominentesten Anwendungen finden sich zur Zeit im medizinischen Sektor. Hier werden beispielsweise Gebissaufnahmen von Patienten zur additiven Fertigung von maßgeschneiderten, nahezu transparenten Zahnspangen genutzt<sup>[7]</sup>. 3D gedruckte menschliche Zellen zur Geweberegeneration<sup>[8]</sup>, funktionsfähige Leberzellen zur Organtransplantation<sup>[9]</sup> oder die additive Herstellung von Haut und Knochen<sup>[8,10]</sup> offenbaren das Potential auf dem Weg zur personalisierten Medizin. Auch aus der Automobilindustrie ist die additive Fertigung spätestens seit dem 3D gedruckten, 700 PS starken Rennauto „Blade Supercar“<sup>[3]</sup> im Jahre 2017 (s. Abb. 1.1 a) oder dem ersten 3D gedruckten Elektromotor<sup>[11]</sup> im darauffolgenden Jahr nicht mehr wegzudenken. Dieser Trend schlägt sich auch auf die Entwicklung des weltweiten Marktvolumens für Systeme, Materialien und Services in Bezug auf den 3D Druck nieder: Betrag der Jahresumsatz in 2013 noch ungefähr 2,2 Milliarden Euro, stieg dieser bis 2018 auf ca. 4,5 Milliarden und wird für 2023 mit 7,7 Milliarden Euro prognostiziert<sup>[12]</sup>.

Darunter fällt neben dem makroskopischen 3D Druck auch die additive Fertigung auf einer sehr viel kleineren Skala mit entsprechend präziseren Strukturdetails, was meist als 3D  $\mu$ -Druck bezeichnet wird. Eine der hochauflösendsten und flexibelsten additiven 3D Fertigungstechnologien dieser Kategorie ist die auf Maruo *et al.* zurückzuführende



**Abbildung 1.1: Beispiele der additiven Fertigung.** Vom Rennauto<sup>[3]</sup> (a) über Schrauben und Muttern<sup>[4]</sup> (b) sowie mechanischen Metamaterialien<sup>[5]</sup> (c) bis hin zu AFM Messspitzen<sup>[6]</sup> (d) können Produkte skalenübergreifend durch die additive Fertigung hergestellt werden.

Zwei-Photonen Laserlithographie<sup>[13]</sup>, auch direktes Laserschreiben genannt (*direct laser writing*, DLW). Dabei werden ultraviolette Licht absorbierende Materialien, sogenannte Photolacke, über einen nichtlinearen Zwei-Photonen Absorptionsprozess<sup>[14]</sup> zu einer photo-chemischen Reaktion zur Verfestigung gebracht. Die dafür benötigte nahinfrarote Strahlung wird in der Regel durch einen gepulsten Laser bereitgestellt, dessen Licht mithilfe eines stark fokussierenden Objektivs gebündelt wird. Da sich die Photolacke meist durch Absorptionsmaxima im Bereich des ultravioletten Lichts kennzeichnen, kann die nahinfrarote Strahlung lediglich durch die nichtlineare, namensgebende Zwei-Photonen Absorption in das Photolacksystem gebracht werden. Die dafür notwendige hohe Photonendichte ist nur im Bereich des Laserfokus gewährleistet, sodass die Verfestigung nicht mehr auf eine schichtweise Auftragung limitiert ist. Dreidimensionale Strukturen können direkt durch die entsprechenden Trajektorien des Laserfokus in Relation zum Photolack realisiert werden. Mesoskalige Bauteile, wie beispielsweise kleine Schrauben oder Muttern<sup>[4]</sup> (Abb. 1.1 b), mikroskalige Strukturdetails zur Erzeugung von Metamaterialien<sup>[5]</sup>, dessen Eigenschaften nicht durch ihre Zusammensetzung sondern durch ihre Mikrostruktur bestimmt werden (c) oder sogar nanoskalige Messspitzen für Rasterkraftmikroskope<sup>[6]</sup> (d) können auf diese Weise generiert werden.

Die zugrundeliegenden photo-chemischen Prozesse während des Strukturierungsvorgangs können dabei jedoch noch nicht vollständig gesteuert werden. Veränderungen des Verfestigungsverhaltens durch Moleküldiffusion, Laserintensitätsschwankungen sowie lokale Konzentrationsunterschiede im Photolack beeinflussen nachweislich die Qualität der resultierenden Strukturen<sup>[15]</sup>. Auch im Hinblick auf die Auflösung sind der Technologie Grenzen gesetzt. Neben den etablierten optischen Auflösungslimitierungen nach Abbe<sup>[16,17]</sup>, Rayleigh<sup>[17,18]</sup> oder Sparrow<sup>[17,19]</sup>, wirken sich zusätzliche Effekte, wie die Vignettierung der hier verwendeten Objektive hoher numerischer Apertur sowie die photo-chemischen Reaktions- und Diffusionsprozesse auf die Strukturdetails und -auflösung aus<sup>[15]</sup>.

Eine Überwindung dieser klassischen Auflösungskriterien konnte durch die Übertragung der Nobelpreis gekürnten STED Mikroskopie<sup>[20–22]</sup> in die Zwei-Photonen Laserlithographie realisiert werden<sup>[23–31]</sup>. Dabei werden die durch den gepulsten Nahinfrarotlaser angeregten Moleküle noch vor der Verfestigungsinitiierung durch einen zweiten Laserfokus mit der Wellenlänge  $\lambda_{DLW} \neq \lambda_{STED}$  lokal gezielt durch stimulierte Emission in ihre Grundzustände abgeregt, sodass der Anregungsfokus und folglich minimale Strukturdetails effektiv verkleinert werden können. Im Gegensatz zur Auflösungsverbesserung in der  $x,y$ -Ebene (lateral) um den Faktor 67 in der STED Fluoreszenzmikroskopie<sup>[32]</sup>, führte das Konzept in der Lithographie bisher im Idealfall zu einer Verbesserung um den Faktor zwei<sup>[30]</sup>. Als Ursache ist hier die maximal mögliche Intensität des STED Fokus zu nennen: Während die Intensität in der STED Mikroskopie z.B. an Stickstoff-Fehlstellen-Zentren in Diamanten wegen der nicht stattfindenden Photobleichung nahezu beliebig hoch eingestellt werden kann<sup>[32]</sup>, ist dies in der Lithographie grundsätzlich nicht möglich. Ab einer bestimmten Intensität ist die Photonendichte zur eigentlichen Abregung der Moleküle so hoch, dass es zunehmend zu unerwünschten Absorptionsprozessen und damit zur Polymerisation durch den STED Fokus kommt. Abweichungen von den idealen fokalen Intensitätsverteilungen der An- und Abregungslaserstrahlen, genannt Aberrationen, sowie die Abnahme der Lichtintensität zum Rand des Bildfeldes hin, genannt Vignettierung, wirken sich zusätzlich verschlechternd auf die Auflösung aus. Zudem bedingt die konstante räumliche Überlagerung beider Laserfokusse sowie die präzise Relativbewegung von Photolack und Fokusse eine bisher sehr geringe Strukturierungsgeschwindigkeit von 100  $\mu\text{m/s}$ .

Die vorliegende Dissertation knüpft an dieser Stelle an und soll einerseits zum besseren Verständnis der physiko-chemischen Prozesse bei der Zwei-Photonen Laserlithographie beitragen. Andererseits wird die STED inspirierte Konfiguration vorangetrieben, indem die



Auflösungsverbesserung auf das Hochgeschwindigkeitsstrukturieren mittels Galvanometerspiegel erweitert wird. Das Fourier-Shift Theorem besagt, dass ein linearer Phasenterm im Fourierraum ( $k$ -Raum), also z.B. auf der Eintrittspupille des zur Strukturierung verwendeten Objektivs, einen räumlichen Versatz im Realraum bedingt<sup>[33]</sup>, also in der Fokusebene des Objektivs. Somit kann durch die schnelle Auslenkung der Galvanometerspiegel vor dem Objektiv, was dem linearen Phasenterm entspricht, eine hohe Positionierungsgeschwindigkeit des Fokus und dadurch eine hohe Fabrikationsgeschwindigkeit im Bereich von einigen zehn Millimetern pro Sekunde erreicht werden. Aufgrund der Wellenlängenabhängigkeit des Systems sind diesem Konzept für die STED inspirierte Lithographie jedoch Grenzen gesetzt, die es zu bestimmen und zu verstehen gilt.

Um zudem eine bestmögliche Auflösung zu erzielen, müssen auch die fokalen Intensitätsverteilungen der beiden Laserfokusse möglichst nah an den theoretischen Vorhersagen liegen. Dafür soll ein automatisierter Algorithmus zur Korrektur dieser Abweichungen konzipiert und etabliert werden, der sowohl möglichst unabhängig vom jeweiligen Laserfokus ist, als auch für Systeme hoher numerische Apertur geeignet ist.

In Summe soll die STED inspirierte Zwei-Photonen Laserlithographie dadurch praktikabler werden und ihr potenzielles Anwendungsgebiet erweitern. Ein solches ist z.B. das Feld der flächenhaft-optischen Messtechnik. Hier werden zur Kalibrierung optischer Messgeräte sogenannte Maßverkörperungen oder Normale benötigt, die mit bekannten Kennwerten zur Bestimmung der Messgeräteabweichung dienen. Zur Erzeugung sämtlicher flächenhafter Normale nach DIN EN ISO 25178 Teil 70<sup>[34]</sup> ist die Zwei-Photonen Laserlithographie aufgrund ihrer Designfreiheit und Flexibilität prädestiniert. Durch die Nichtlinearität bei der idealerweise aberrationsfreien Fertigung kann gegenüber der optischen Messtechnik eine ausreichend hohe Auflösung der strukturierten Geometrien gewährleistet werden. Im Hinblick auf die sich stetig verbessernde Qualität der optischen Messtechnik sowie einer potenziellen Kalibrierung hochauflösender, taktil arbeitender Messgeräte ist die oben genannte Weiterentwicklung der STED inspirierten Fabrikationskonfiguration von großer Bedeutung, da die gefertigten Maßverkörperungen stets höher aufgelöst sein müssen, als das zu kalibrierende Messgerät. Die generelle Eignung der erzeugten Normale für die flächenhafte Messgerätekalibrierung sowie ihre chemisch-mechanischen Alterungsprozesse sind dabei von hoher Relevanz und sollen charakterisiert und verstanden werden. Dementsprechend ist die vorliegende Dissertation folgendermaßen gegliedert:

## Kapitel 2

Dieses Kapitel behandelt die Grundlagen der Metrologie. Ihre Organisationsstruktur sowie die wesentlichen Aspekte eines Kalibrierprozesses sind für das Verständnis der in dieser Arbeit gezeigten Strukturen und deren Anwendung von essentieller Bedeutung. Dabei soll auch auf die entsprechenden ISO Vorschriften zu den Normalgeometrien, den metrologischen Kenngrößen sowie die generelle Kalibrierdurchführung eingegangen werden. Zudem wird auf die aktuelle industrielle Fertigung der Normale und ihre Grenzen eingegangen und das Potential der (STED inspirierten) Zwei-Photonen Laserlithographie als hochauflösende alternative Herstellungstechnologie betrachtet.

## Kapitel 3

Hier werden zunächst die Grundlagen der additiven Fertigung beleuchtet. Nach einem generellen technologischen Überblick der etablierten Verfahren wird auf die Zwei-Photonen Laserlithographie als Technologie der Wahl zur Erzeugung von Mikrostrukturen bzw. Kalibriernormalen eingegangen. Der fundamentale Prozessablauf sowie seine physikalischen und photo-chemischen Grundlagen sind Voraussetzung für das Verständnis der aktuellen Grenzen der Technologie. Anschließend werden die quantenmechanischen Grundlagen der

STED Mikroskopie erläutert, bevor diese auf die Zwei-Photonen Laserlithographie übertragen werden und ein entsprechender Überblick über den Stand der Technik gegeben wird.

#### **Kapitel 4**

Hier wird auf die in dieser Arbeit verwendeten Methoden, Technologien und Materialien zur Herstellung und Charakterisierung von Mikrostrukturen eingegangen. Dabei orientiert sich die inhaltliche Reihenfolge an der vollständigen Prozesskette zur Erzeugung einer mikrostrukturierten Probe. Angefangen bei der Substratvorbereitung, über den additiven Fertigungs- und anschließenden Entwicklungsprozess, die entsprechende Probennachbehandlung, bis hin zur geometrie- und anwendungsspezifischen Vermessung der jeweiligen Mikrostruktur.

#### **Kapitel 5**

Die Weiterentwicklung der Zwei-Photonen Laserlithographie ist für eine potenziell industrielle Anwendung der Mikrostrukturen z.B. als Maßverkörperungen in der Metrologie unabdingbar. Sowohl Auflösung als auch Strukturdetails müssen zur Erzeugung qualitativ hochwertiger Kalibriernormale entsprechend optimiert sein. Um dies zu gewährleisten, wird zunächst das Konzept der STED inspirierten Zwei-Photonen Laserlithographie erstmals auf einen SLM basierten Aufbau übertragen. Anschließend wird auf die im System vorhandenen Aberrationen, also die Abweichungen der Punktspreizfunktionen von ihrer Idealform eingegangen, bevor die entsprechenden algorithmischen Korrekturprozesse durch räumliche Lichtmodulatoren beleuchtet werden. Mithilfe der dadurch optimierten Punktspreizfunktionen werden zunächst die Grenzen des Systems sowohl in der konventionellen, als auch in der STED inspirierten Konfiguration bestimmt. Anschließend wird dieser Aufbau unter Fourieroptischer Betrachtung auf das Hochgeschwindigkeitsstrukturieren mittels Galvanometerspiegel erweitert und die entsprechenden Grenzen ebenfalls analysiert.

#### **Kapitel 6**

In diesem Kapitel findet die zuvor thematisierte Weiterentwicklung der Zwei-Photonen Laserlithographie ihre Anwendung: Das System eignet sich zur Erzeugung hochauflösender Kalibriernormale für die optisch-flächenhafte Topographiemesstechnik. Dabei werden die chemischen und mechanischen Eigenschaften der erzeugten Mikrostrukturen charakterisiert und sollen zu einem besseren Verständnis der Photolackchemie beitragen. Die gezielte Optimierung der Kalibriergeometrien sowie die Einführung einer aussagekräftigen Definition zur Auflösung 3D arbeitender Mess- und Fertigungsverfahren stellen weitere Schwerpunkte des Kapitels dar.

## Kapitel 2

# Grundlagen der Metrologie

Das Feld der Metrologie, von griechisch *metro* „messen“, beschreibt die Wissenschaft des Messens<sup>[35]</sup> und ihre Anwendung<sup>[36]</sup>. Die moderne gesellschaftliche Bedeutung der Metrologie erstreckt sich von Navigationsgeräten über Blutdruckmessgeräte oder die Kontrolle der Abgabemenge an der Tankstellenzapfsäule, bis hin zur internationalen Synchronisation unterschiedlicher Zeitzonen. Auch die Entwicklung und Optimierung additiver Fertigungsprozesse, wie z.B. die Zwei-Photonen Laserlithographie, ist an präzise Messungen der resultierenden Strukturen und die stetige Verbesserung der Messtechnik gekoppelt.

Die Metrologie schafft unter anderem ein allgemeingültiges und anerkanntes Verständnis von Einheiten und Standards. Aus diesem Grund sollen in diesem Kapitel zunächst die wichtigsten Grundlagen behandelt werden. Dazu gehört im Rahmen dieser Dissertation neben der Kategorisierung der Metrologie sowie ihrer Organisation und Tätigkeitsbereiche, insbesondere auch die Kalibrierung von Messgeräten. Es sollen die entsprechend zugehörigen Begrifflichkeiten und die heutige Normung in Bezug auf Kalibrierkenngrößen und Maßverkörperungen für die flächenhafte Messtechnik beleuchtet werden. Insbesondere die aktuell sehr umständliche Herstellung dieser Maßverkörperungen für eine ganzheitliche Gerätekalibrierung wird dabei als vielversprechendes Forschungsfeld identifiziert und als ein Kernthema dieser Arbeit definiert.

### 2.1 Allgemeines und Grundbegrifflichkeiten

Für einen sinnvollen Umgang mit Messdaten und eine korrekte Interpretation derselben, ist die Messung selbst nicht hinreichend. Ohne eine Standardisierung bzw. ohne belastbare Referenzdaten kann nicht zwischen dem Anteil des tatsächlichen, unbekanntem Wert einer Messgröße und dem der Messunsicherheit unterschieden werden. Das Messergebnis ist demnach ein Schätzwert  $\hat{\theta}$ , der sich aus dem wahren Wert und der Messunsicherheit zusammensetzt, wobei letztere als Intervall um das Messergebnis definiert ist, in dem sich der Wert der Messgröße mit einer quantifizierten Sicherheit befindet<sup>[37]</sup>. Sowohl die Mittelung über  $n$  Wiederholmessungen des Wertes  $y$ :



**Abbildung 2.1: Gimmick zur Messung.**

$$\hat{\theta} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n y_i, \quad (2.1)$$

als auch eine Vorkenntnis über  $y$  verringern das Unsicherheitsintervall. Nach dem Bayes Theorem berechnet sich der Schätzwert in Abhängigkeit des a priori Wissens gemäß<sup>[38]</sup>:

$$\hat{\theta} = \frac{1}{(1-\nu) \cdot n + \nu} \cdot \left( (1-\nu) \cdot \sum_{i=1}^n y_i + \nu \cdot \theta_0 \right), \quad 0 \leq \nu \leq 1, \quad (2.2)$$

mit  $\nu$  als Maß für das a priori Wissen und  $\theta_0$  als entsprechender Nennwert. Ohne Vorkenntnis ( $\nu = 0$ ) reduziert sich der Ausdruck auf die Form in Gl. (2.1), wohingegen ein „vollständiges“ Vorwissen ( $\nu = 1$ ) zu  $\hat{\theta} = \theta_0$  führen würde.

Die erste bekannte Minimierung des Unsicherheitsintervalls geht auf den königlich-ägyptischen Cubit 2900 Jahre vor Christus zurück, welcher aus schwarzen Granit geschliffen wurde und die Länge des damaligen Pharaonenarms plus dessen Handbreite messen musste<sup>[39]</sup>. Replikationen dieses ersten Standards wurden den Arbeitern zum Bau der Pyramiden übergeben<sup>[40]</sup>, was deren heute messbaren Abweichungen der Grundflächenlängen von nicht mehr als 0,05 % erklärt<sup>[39]</sup>.

Die heutige deutlich präzisere und reproduzierbarere Metrologie wurzelt in der französischen Revolution: Auf politischen Druck hin sollte ein für ganz Frankreich einheitlicher Längensstandard definiert werden<sup>[39]</sup>, was 1791 letztlich in der Einführung des Meters mündete<sup>[41]</sup>. Daraus entwickelte sich in den Folgejahren ein dezimal basiertes metrisches System, mit dem weitere Arten der Messung standardisiert werden konnten. Zwecks internationaler Konformität und Vergleichbarkeit entstand daraufhin bei der internationalen Meterkonvention 1875 das Internationale Büro für Maß und Gewicht (*Bureau International des Poids et Mesures*, BIPM)<sup>[40,41]</sup>, das noch heute eine der wichtigsten metrologischen Institutionen darstellt. Aus der Modernisierung des metrischen Systems im Jahre 1960 resultierte letztlich das internationale Einheitensystem (SI-System), ohne das der aktuelle Stand der Mess- und Fertigungstechnologie mit hoher Wahrscheinlichkeit heute noch nicht erreicht wäre. Um zu verstehen, wie die Qualitätssicherung und -steigerung in Zukunft neben der Messtechnik auch für die Zwei-Photonen Laserlithographie gewährleistet werden soll, wird in diesem Abschnitt einleitend auf die dafür notwendige Kategorisierung und die (Inter-) Nationale Organisation der Metrologie sowie die jeweiligen Aufgabenbereiche kurz eingegangen.

### 2.1.1 Die drei Hauptkategorien

Die Metrologie ist ein sehr umfangreiches Gebiet und lässt sich in drei Hauptkategorien unterteilen: (i) die wissenschaftliche Metrologie, (ii) die angewandte, technische oder industrielle Metrologie und (iii) die gesetzliche Metrologie, welche im Folgenden kurz vorgestellt werden.

#### 2.1.1.1 Wissenschaftliche Metrologie

Die erste Kategorie gilt als höchste Stufe der Metrologie und kennzeichnet sich durch maximale Präzision<sup>[42]</sup>. Sie etabliert Maßeinheiten, entwickelt neue Messmethoden sowie Standards und sorgt für die Rückführbarkeit von diesen Standards auf alle Nutzer weltweit<sup>[40,42]</sup>. Der Begriff Rückführbarkeit ist nach dem internationalen Wörterbuch der Metrologie als eine Eigenschaft definiert, durch die ein Messergebnis auf einen anerkannten Standard, genannt Normal (s. Abschnitt 2.2.2), bezogen werden kann oder in einer bestimmten Relation zu diesem steht<sup>[37]</sup>. Dadurch wird eine entsprechende (internationale) Vergleichbarkeit garantiert, die zu der rasante Entwicklung von Mess- und Fertigungstechnologien beiträgt. Das BIPM attestiert der wissenschaftlichen Metrologie neun verschiedene Zuständigkeitsgebiete: Akustik (beinhaltet Ultraschall und Schwingungen), Elektrizität

und Magnetismus, Länge, Masse (und verwandte Mengen), Photo- und Radiometrie, ionisierende Strahlung, Thermometrie, Zeit und Frequenz sowie Chemie<sup>[43]</sup>. Seit dem 20. Mai 2019 ist auch die Einheit der Masse als letzte Basiseinheit unabhängig von physikalischen Objekten, sondern wird unter Beachtung der Definitionen von Meter und Sekunde durch die Plancksche Konstante ( $h$ ) definiert<sup>[44]</sup>. Bis dato galt ein Platin-Iridium Zylinder als Standard für das Kilogramm, welches jedoch mit der Zeit messbar an Masse verlor. Erst als die Plancksche Konstante von der wissenschaftlichen Metrologie auf ein Milliardstel exakt bestimmen werden konnte (an dieser Stelle sei auf die Watt-Waage<sup>[45]</sup> und das Avogadro-Projekt<sup>[46]</sup> verwiesen), konnte das Kilogramm neu definiert werden. Somit basiert unser heutiges Einheitensystem ausschließlich auf Naturkonstanten und ist folglich völlig unabhängig von Artefakten.

### 2.1.1.2 Angewandte, technische oder industrielle Metrologie

Die zweite Kategorie steht für die Anwendung der Messtechnik z.B. für Fertigungsprozesse und beschreibt somit einen wesentlichen Teil dieser Dissertation. Sowohl die Beurteilung der Eignung von Mess- und Herstellungsgeräten, als auch deren Kalibrierung und Qualitätskontrolle zählen zu den Tätigkeitsfeldern der angewandten, technischen oder industriellen Metrologie<sup>[42]</sup>. Insbesondere aus industrieller Sicht ist dieses Feld von Bedeutung, da sich die Durchführung präziser Messaufgaben maßgeblich auf den Wert und die Qualität eines Endproduktes auswirkt und ca. 10-15 % der Produktionskosten verursacht<sup>[47]</sup>. Die Kalibrierung der jeweiligen Mess- und Fertigungsgeräte zählt dabei zu den Kernaufgaben und wird in Abschnitt 2.2 ausführlicher betrachtet.

### 2.1.1.3 Gesetzliche Metrologie

Die dritte Kategorie bildet den gesetzlichen Rahmen der Metrologie und beschäftigt sich mit Angelegenheiten des Kunden- und Gesundheitsschutzes, öffentlicher Sicherheit, Umwelt, Steuern oder fairem Handel. Zu diesem Zweck wurde 1955 die Internationale Organisation für das gesetzliche Messwesen zur Unterstützung und Förderung des internationalen Handels gegründet<sup>[48]</sup>. So soll dadurch beispielsweise die Zertifizierung eines (Mess-) Gerätes in einem Land mit den Zertifizierungsprozessen anderer Länder kompatibel sein, um den Verkauf der entsprechenden Geräte überhaupt zu ermöglichen.

## 2.1.2 Aufgabenbereich

Der konkrete Aufgabenbereich aller drei zuvor genannten Kategorien der Metrologie umfasst in jeweils unterschiedlichem Maße (i) die Definition von international anerkannten Maßeinheiten, (ii) deren Realisierung durch wissenschaftliche Methoden und (iii) die Etablierung von Rückführbarkeitsketten für Messergebnisse. Dazu gehört unter anderem die Entwicklung von Standards bzw. Normalen sowie die Kalibrierung von Messgeräten<sup>[49]</sup>. Da der dritte Punkt in Abschnitt 2.2 ausführlich betrachtet wird, soll an dieser Stelle lediglich auf (i) und (ii) eingegangen werden.

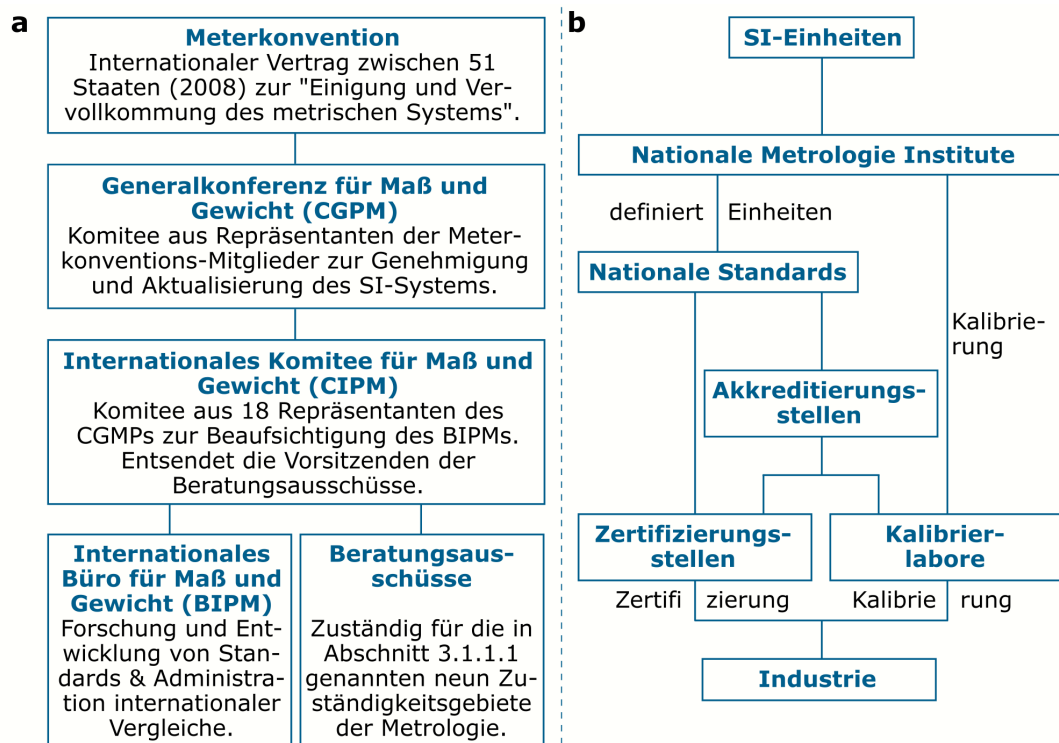
Das o.g. Internationale Einheitensystem definiert exakt sieben verschiedene Basiseinheiten, aus denen sich alle weiteren SI-Einheiten ableiten lassen: Länge in Metern (m), Masse in Kilogramm (kg), Zeit in Sekunden (s), elektrischer Strom in Ampère (A), thermodynamische Temperatur in Kelvin (K), molare Masse in Mol (mol) und Lichtstärke in Candela (cd)<sup>[49]</sup>. Mit der im Mai 2019 neu eingeführten Definition des Kilogramms über die Plancksche Konstante, wurden auch die Definitionen des Ampères, Kelvins und Mols entsprechend erneuert. Das Ampère basiert nun auf der Definition der Elementarladung und hängt somit nicht mehr vom Meter und dem Kilogramm ab, sondern nur noch von der Sekunde. Analog wurde das Kelvin über die heute hinreichend exakt bestimmte Boltzmann-Konstante ( $k_B$ )

neu definiert und das Mol entsprechend über die ermittelte Avogadro-Konstante ( $N_A$ )<sup>[50]</sup>. Aufgrund der in dieser Dissertation thematisierten optisch-flächenhaften Messtechnik soll die Bedeutsamkeit dieser Einheitsdefinition anhand des Meters betrachtet werden: 1889 basierte die Definition eines Meters auf dem internationalen Platin-Iridium Prototyp in Paris. 1960 wurde der Meter als 1 650 763,73 Wellenlängen einer spezifischen Spektrallinie von Krypton-86 neu definiert. Erst 1983 wurde dazu übergangen, den Meter als die Strecke zu definieren, welche Licht innerhalb von  $1/299\,792\,458$  Sekunden im Vakuum zurücklegt. Durch diese geänderten Definitionen konnte die zugehörige Unsicherheit von  $10^{-7}$  m auf  $10^{-11}$  m reduziert werden<sup>[49]</sup>. In Anbetracht der Auflösung und Positioniergenauigkeit moderner Mess- und Fertigungsgeräte im Nanometerbereich, wäre diese technologische Entwicklung ohne die entsprechende Kenntnis des Meters überhaupt nicht möglich. Die anfangs genannte Realisierung von Maßeinheiten meint die „Umsetzung einer abstrakten, theoretisch konstruierten Einheit des Sprachsystems in eine konkrete Äußerung“.<sup>1</sup> Dies kann nach dem internationalen Wörterbuch der Metrologie (*Vocabulaire international de métrologie*, VIM) auf drei Arten erfolgen<sup>[36]</sup>: Entweder durch die oben genannten Definitionen selbst, durch eine hoch-reproduzierbare Messung als Reproduktion der Definitionen oder durch die Adaptierung von bestimmten Prüfgegenständen als Standards bzw. Normale. Die Durchführung und Bedeutung dessen wird in Abschnitt 2.2.2 diskutiert.

### 2.1.3 (Inter-) Nationale Organisation

Bei der bereits genannten Meterkonvention im Jahre 1875 verständigten sich 17 Staaten auf die internationale Einigung und Vervollkommung des metrischen Systems sowie die Errichtung und Finanzierung von entsprechenden Institutionen. Dementsprechend entstanden noch im selben Jahr die Generalkonferenz für Maß und Gewicht (*Conférence Générale des Poids et Mesures*, CGPM) zur Aktualisierung und Genehmigung des SI-Systems sowie das Internationale Komitee für Maß und Gewicht (*Comité International des Poids et Mesures*, CIPM). Letzteres gilt als Kontrollinstanz für das ebenfalls 1875 aus der Meterkonvention entstandene Internationale Büro für Maß und Gewicht und stellt die Vorsitzenden der Beratungsausschüsse für die neun in Abschnitt 2.1.1.1 genannten Tätigkeitsfelder. Das Internationale Büro für Maß und Gewicht hingegen forscht und entwickelt Standards und dient der Administration von internationalen Vergleichen der jeweiligen nationalen Institutionen (s. Abb. 2.2 a). Aus Vertretern der in Abschnitt 2.1.1.3 genannten Internationalen Organisation für das gesetzliche Messwesen und den oben eingeführten sowie weiteren, hier nicht genannten internationalen Zusammenschlüssen, setzt sich außerdem das *Joint Committee for Guides in Metrology* zusammen<sup>[49]</sup>. Auf dieses Komitee gehen die häufig zitierten Werke „Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM)“<sup>[51]</sup> und das internationale Wörterbuch der Metrologie „*Vocabulaire international de métrologie – Concepts fondamentaux et généraux et termes associés (VIM)*“<sup>[36]</sup> zurück, welche als grundlegende Definitionswerke der Metrologie gelten. Mitglied im *Joint Committee for Guides in Metrology* ist neben dem Internationalen Büro für Maß und Gewicht auch die internationale Organisation für Normung (ISO). Letztere ist der weltweit größte Entwickler internationaler Standards und Normen<sup>[52]</sup>. Dadurch existieren für Produkte, Service und Praxis stets aktuelle und anerkannte Spezifikationen, die zu einer effizienteren, effektiveren Industrie und präziseren Wissenschaft beitragen sollen<sup>[52]</sup>. In Bezug auf die Akkreditierung und Zertifizierung von Laboren und Prüfstellen weltweit ist die 1996 gegründete *International Laboratory Accreditation Cooperation* zu nennen. Das Kernziel ist die weltweite Anerkennung eines lokal einmal spezifizierten Produktes und damit die Förderung des internationalen Handels<sup>[49]</sup>.

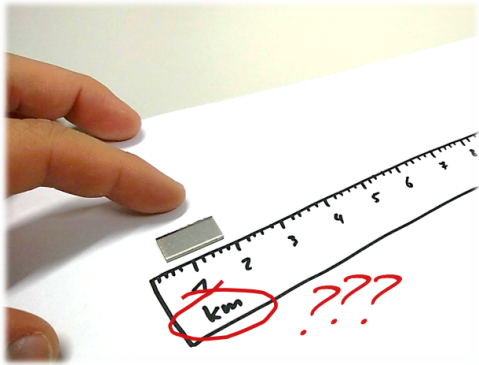
<sup>1</sup> Dudenredaktion (o.J.): „Realisation“ auf Duden online. URL: <https://www.duden.de/node/118887/revision/118923> (Abrufdatum: 10.10.2019).



**Abbildung 2.2: Organisationsstruktur der Metrologie.** Ausgehend von der Meterkonvention stellt die Generalkonferenz für Maß und Gewicht, das Internationale Komitee und das Internationale Büro für Maß und Gewicht sowie die Beratungsausschüsse die internationale Infrastruktur der Metrologie (a) dar. Die nationale Hierarchie ist in (b) gezeigt, rekonstruiert nach Referenzen [49, 53].

Auf nationaler Ebene (Abb. 2.2b) fungieren die sogenannten *national measurement systems* als Netzwerk aus den jeweiligen nationalen Metrologieinstituten, Laboren, Akkreditierungs-, Zertifizierungs- und Kalibrierungseinrichtungen. Aus Sicht der Bundesrepublik Deutschland ist an dieser Stelle die Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) in Braunschweig als nationales Metrologieinstitut zu nennen, welche als Bundesbehörde per Gesetz für alle Einheiten in Deutschland verantwortlich ist. Zusammen mit dem *National Institute of Standards and Technology* (NIST) in Amerika und dem *National Physical Laboratory* (NPL) in Großbritannien gehört die Physikalisch-Technische Bundesanstalt zu den führenden nationalen Instituten der Metrologie und ist für die Entwicklung und Erhaltung nationaler Messstandards für eine oder mehrere Größen zuständig<sup>[49]</sup>. Dabei erfolgt die Definition von Einheiten mit der national höchstmöglichen Präzision über die eigenen Standards oder über die Standards anderer nationaler Metrologieinstitute mit entsprechender Rückführbarkeit (s. Abschnitt 2.2). Außerdem gehört u.a. die Zertifizierung und Akkreditierung über die nationalen Standards zu dem Aufgabenbereich der nationalen Metrologieinstitute sowie die generelle Forschung auf dem Gebiet der Metrologie<sup>[49]</sup>. Somit wird auf nationaler Ebene der Grundstein für ein hohes Maß an Präzision und Einheitlichkeit für Forschung und Industrie gelegt.

## 2.2 Kalibrierung und Rückführbarkeit



**Abbildung 2.3: Gimmick zur Kalibrierung.**

prinzipielle, verfahrensunabhängige Kalibriervorschrift als Grundlage für die Kalibrierung flächenhafter Topographiemessgeräte thematisiert wird.

In diesem Abschnitt werden zunächst die Begriffe der Kalibrierung und der Rückführbarkeit von Messgeräten bzw. Messdaten beleuchtet. Dies ist aus mess- und fertigungstechnischer Sicht von essenzieller Bedeutung, da sowohl Forschung als auch Industrie von einer zuverlässigen und reproduzierbaren Datenerfassung abhängig sind. In dem darauffolgenden Unterabschnitt werden die zugehörigen Kalibrierkenngrößen und -normale in Bezug auf die optische Topographie-Messung skizziert, woraufhin im letzten Unterabschnitt die

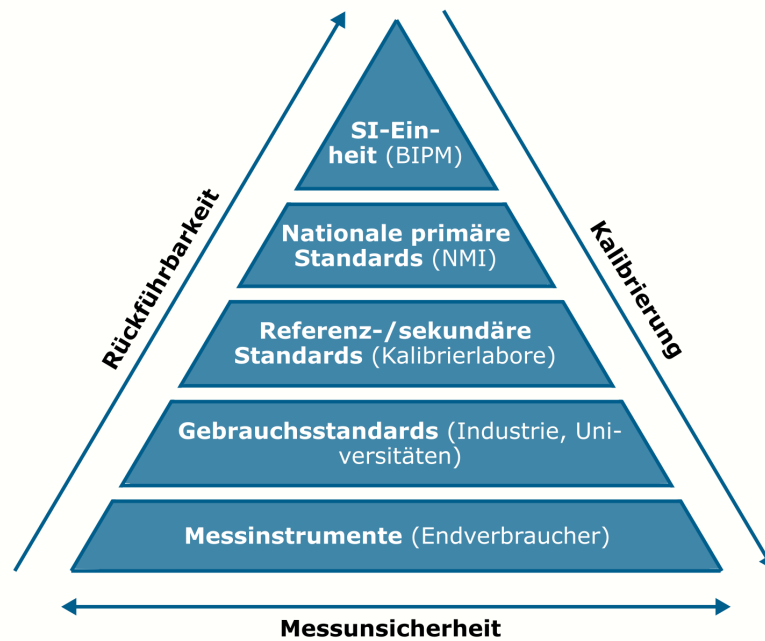
### 2.2.1 Definition und Grundsätzliches

Unter Berücksichtigung des internationalen Wörterbuchs der Metrologie und dem Deutschen Institut für Normung versteht sich die Kalibrierung als ein zweistufiger Prozess. Er umfasst einerseits die Messung zur Feststellung der Abweichung eines Messgerätes oder einer Maßverkörperung in Bezug auf ein anderes Messgerät oder einer anderen Maßverkörperung (Normal). Andererseits beinhaltet die Kalibrierung zudem die Berücksichtigung der ermittelten Abweichung bei allen darauffolgenden Messungen zur Korrektur der Daten<sup>[36,54]</sup>. Das sogenannte Normal als Maßverkörperung mit bekannten Eigenschaften (Länge, Masse, etc.) bezeichnet dabei ein „[...] Werkstück, mit dem in stets gleich bleibender Weise während seines Gebrauchs Messgrößen einer oder mehrerer gegebener Arten jeweils mit einem zugewiesenen Größenwert wiedergegeben oder geliefert werden“<sup>1</sup> und dient dabei als Referenz. Die Auslegung der nationalen oder primären Normale/Standards obliegt den jeweiligen nationalen metrologischen Instituten, also in Deutschland der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt und müssen auf die vom Internationalen Büro für Maß und Gewicht definierten SI-Einheiten zurückzuführen sein (vgl. Abb. 2.4)<sup>[55]</sup>. Diese Rückführbarkeit ist nach dem internationalen Wörterbuch der Metrologie als Eigenschaft eines Messergebnisses definiert, welche über eine lückenlose Vergleichskette mit einer festgesetzten Unsicherheit eine Verknüpfung zu einer festgelegten Referenz erlaubt, meist nationale oder internationale Standards<sup>[36]</sup>. Entlang dieser Rückführbarkeits- bzw. Kalibrierungskette folgen den primären Standards die sekundären bzw. Referenzstandards. Über Akkreditierungsstellen sind neben den nationalen Metrologieinstituten zusätzliche Kalibrierungslabore bevollmächtigt, die Hierarchie der Kalibrierung weiter fortzuführen (s. Abb. 2.2 und Abb. 2.4). An nächster Stelle stehen die Gebrauchsstandards der universitären Forschung und der Industrie, gefolgt von den Messinstrumenten der Endverbraucher. Entlang dieser Pyramide nimmt die Messunsicherheit mit jedem Kalibrierschritt zu, da jede Messung stets fehlerbehaftet ist. Durch die Rückführbarkeit ist diese Messunsicherheit jedoch bekannt und kann bei der entsprechenden Dateninterpretation berücksichtigt werden<sup>[49]</sup>. Grundlage dafür bildet die Propagation der Wahrscheinlichkeitsverteilung einer Messung der generischen Form<sup>[55]</sup>:

$$Y = f(X_1, \dots, X_N), \quad (2.3)$$

<sup>1</sup> Beuth Verlag, Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Oberflächenbeschaffenheit: Flächenhaft - Teil 70: Maßverkörperungen, 2014, S. 5





**Abbildung 2.4: Rückführbarkeitspyramide.** Die Messunsicherheit skaliert mit der Rückführbarkeits- bzw. Kalibrierungshierarchie der (inter-) nationalen Metrologieinstitute, rekonstruiert nach Referenz [49].












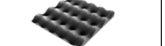












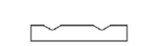
wobei die Eingangsinformationen  $X_i$  sämtliche Größen beinhalten, die die Messung beeinflussen. Dazu zählen Materialabhängigkeiten, Gerätestabilität, Temperatur, Kalibrierungen, Drifts und so weiter. Ist die Messunsicherheit der jeweiligen Stufe in der Rückführbarkeitspyramide bekannt und liegt im Intervall  $[a, b]$ , berechnet sich der Schätzwert  $x_i$  für  $X_i$  und die zugehörige Standardabweichung  $u(x_i)$  nach der sogenannten Typ-B Evaluation des „Guide to the expression of uncertainty in measurement“ (s. Abschnitt 2.1.3) gemäß<sup>[51]</sup>:

$$x_i = \frac{b + a}{2}, \quad u(x_i) = \frac{b - a}{2\sqrt{3}}. \quad (2.4)$$

Je nach Verteilung des Unsicherheitsintervalls (Rechteckverteilung für das Beispiel in Gl. (2.4)) ergeben sich entsprechend abweichende mathematische Fortpflanzungszusammenhänge, die mit jeder weiteren Stufe der Rückführbarkeitspyramide zunehmen<sup>[55]</sup>.

### 2.2.2 Kenngrößen und -normale

Aufgrund der zunehmenden Bedeutung optischer, flächenhafter Messtechnik, wie z.B. die Konfokalmikroskopie, Weißlichtinterferometrie oder Fokusvariationsgeräte zur Charakterisierung von (Bauteil-) Oberflächen, wird sich im Folgenden auf die entsprechenden Maßverkörperungen und -kenngrößen zur Oberflächenbeschaffenheit beschränkt. Die DIN EN ISO 25178 Teil 70 (Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Oberflächenbeschaffenheit: Flächenhaft - Teil 70: Maßverkörperungen) aus dem Jahr 2014 beschreibt in diesem Zusammenhang 24 verschiedene Maßverkörperungen, im Folgenden auch Geometriennormale genannt, darunter 13 Typen für die profilhafte und 11 für die flächenhafte Kalibrierung von Messgeräten<sup>[34]</sup>. Eine Übersicht dieser genormten Strukturen ist in Abb. 2.5 gezeigt, die zugehörigen profil- und flächenhaften Messgrößen sind in Tabelle 2.1 gelistet. Insbesondere die profilhaften Geometrien wurden in den vergangenen Jahren von diversen Forschungsgruppen mittels Ultrapräzisionsdrehen<sup>[56-59]</sup>, Ätzprozessen<sup>[60,61]</sup> oder (Nano-) Schleifen<sup>[62,63]</sup> gefertigt, intensiv in Bezug auf ihre metrologischen Eigenschaften

a Profilhaft			b Flächenhaft		
Typ PPS 	Typ PPT 	Typ PPR 	Typ AGP 	Typ AGC 	Typ ASP 
Typ PPA 	Typ PGR 	Typ PGC 	Typ APS 	Typ ACG 	Typ ACS 
Typ PRO 	Typ PCR 	Typ PRI 	Typ ARS 	Typ ASG 	Typ AIR 
Typ PRB 	Typ PAS  		Typ AFL 	Typ APC 	
Typ PCS 	Typ PDG 				

**Abbildung 2.5: Profil- und flächenhafte Geometrienormale.** Darstellung der 24 verschiedenen Maßverkörperungen zur profil- und flächenhaften Gerätekalibrierung nach DIN EN ISO 25178-70<sup>[34]</sup>, rekonstruiert nach Referenz [34].

analysiert<sup>[56,58–60,62–81]</sup> und sind heute z.B. bei Rubert & Co Ltd<sup>[82]</sup>, Halle Präzisions-Kalibriernormale GmbH<sup>[83]</sup> oder SiMetrics GmbH<sup>[84]</sup> kommerziell erhältlich. Zur Herstellung der deutlich jüngeren, flächenhaften Geometrienormale wird in der Literatur über die Herstellungstechnologien des Lämpens<sup>[85]</sup>, Fräsens<sup>[86]</sup>, des Fräsens in Kombination mit der Elektroabformung<sup>[87]</sup> und des fokussierten Ionenstrahlverfahrens<sup>[88]</sup> berichtet. Zudem wurde die Zwei-Photonen Laserlithographie (s. Abschnitt 3.2) und die Elektronenstrahlolithographie als erste additive Fertigungstechnologien zur Herstellung des AIR Typs im Jahr 2013 bereits einmal erfolgreich verwendet<sup>[89]</sup>, jedoch aus unbekanntem Gründen bisher nicht weiter verfolgt. Die zugehörige Charakterisierung einiger flächenhafter Normale ist in der Literatur, verglichen mit den profilhaften, in deutlich geringerem Umfang zu finden und kann den Referenzen [34, 64, 81, 90–96] entnommen werden.

In Bezug auf die Herstellung der Maßverkörperungen beruht der Stand der Technik demnach auf dem vielfältigen Einsatz unterschiedlichster Fabrikationsmethoden, wobei die gewünschte Geometrie maßgeblich für die Wahl des entsprechenden Herstellungsverfahrens entscheidend ist. Abgesehen von der Zwei-Photonen Laserlithographie können durch die o.g. Technologien beispielsweise keine echten 3D Strukturen mit überhängenden Teilen generiert werden. Die Geometrie wird oft durch die jeweilige Werkzeugführung oder die Notwendigkeit einer elektrisch leitenden Oberfläche limitiert. Auch die Auflösung und Detailgrößen der generierten Kalibrierstrukturen sowie die Fabrikationsgeschwindigkeit hängen von der jeweiligen Fertigungstechnologie ab. Lediglich die Zwei-Photonen Laserlithographie erlaubt aufgrund der namensgebenden Zwei-Photonen Absorption (2PA) eine nahezu beliebige dreidimensionale Fertigung mit Strukturdetails von  $< 100$  nm. Dabei initiiert in der Regel ein stark fokussierter Laserstrahl innerhalb eines photosensitiven Materials eine dem Laserfokus entsprechende Polymerisation, sodass eine Relativbewegung von Fokus und Material zur gewünschten 3D Struktur führt. Auf die physiko-chemischen und technologischen Grundlagen dieser additiven Fertigung wird in Abschnitt 3.2 eingegangen. Letztlich lassen sich somit mehrere, nahezu beliebige (Mikro-) Strukturen auf nur einer einzigen Probe aufbringen, sodass sämtliche Kalibrierkenngrößen für eine ganzheitliche Messgerätekabrierung mit dieser einen Probe abgebildet werden können.

**Tabelle 2.1: Messgrößen der Geometrienormale nach DIN EN ISO 25178-70<sup>[34]</sup>.** Die arithmetisch und quadratisch gemittelten sowie maximalen profil- bzw. flächenhaften Rauheitskennwerte sind durch  $R_{a/q/z}$  bzw.  $S_{a/q/z}$  gekennzeichnet.  $R/P_{Sm}$  beschreibt die Periodenlänge,  $d$  die Tiefe,  $l_{x/y}$  die mittleren Gitterkonstanten entlang  $x/y$ ,  $li_{x/y}$  die entsprechend einzelnen Gitterkonstanten,  $\theta$  den mittleren Winkel zwischen den lateralen Achsen und  $FLT_t$  die p2v-Ebenheitsabweichung. Alle weiteren Kenngrößen sind der Vollständigkeit halber zwar aufgelistet, finden in dieser Arbeit jedoch keine Verwendung und können Referenz [34] entnommen werden.

Maßverkörperung	Messgröße
Periodische Sinusform, PPS	$R_a, R_q, R_{Sm}, S_a, S_q, P_{Sm}$
Periodische Dreiecksform, PPT	$R_a, R_q, R_{Sm}, S_a, S_q, P_{Sm}$
Periodische Rechteckform, PPR	$R_a, R_q, R_{Sm}, S_a, S_q, P_{Sm}$
Periodische Bogenform, PPA	$R_a, R_q, R_{Sm}, S_a, S_q, P_{Sm}$
Rille, rechteckförmig, PGR	$d$
Rille, kreisförmig, PGC	$d$
Unregelmäßiges Profil, PRO	$R_a, R_z$
Kreisförmiges, unregelmäßiges Profil, PCR	$R_a, R_z$
Primsa, PRI	Winkel zw. Flächen, $P_z$ auf jeder Fläche
Rasierklinge, PRB	Tastspitzzustand mit Radius $r = r_1 + r_2$
Angenäherte Sinusform, PAS	$R_{Sm}, R_a$
Konturnormal, PCS	$r_i, \alpha_i, l_i, h_i$
Doppelrille, PDG	$l, d$
Rillen, senkrecht, AGP	$l_1, l_2, d, \theta$
Rillen, kreisförmig, AGC	$d, D_f, P, r_f$
Halbkugel, ASP	Radius der (Halb-) Kugel
Ebene - Kugel, APS	$d, R_s, D_i, D_x, D_y$
Kreuzgitter, ACG	$l_x, l_y, li_x, li_y, \theta, D$
Gekreuzt, sinusförmig, ACS	$S_a, S_q$
Radiale Sinuswelle, ARS	$S_a, S_q$
Sternförmige Rillen, ASG	Profiltiefe $d$ als Funktion von $P_{Sm}$
Unregelmäßig, AIR	$S_a, S_q, S_z, S_{sk}, S_{ku}$
Flache Ebene, AFL	$P_t, P_q, R_q, R_z, STR_t, S_q, S_z, FLT_t$
Photochromes Muster, APC	Intensitätsverteilungen, abh. vom Muster

In Anbetracht der zunehmenden Qualität moderner Messgeräte, müssen auch die zur Kalibrierung notwendigen Maßverkörperungen sowohl heute als auch in Zukunft von entsprechender Qualität und Auflösung sein. Die Weiterentwicklung der noch relativ jungen Zwei-Photonen Laserlithographie als Herstellungsverfahren ist demnach unumgänglich und das zweite Kernthema der vorliegenden Dissertation.

### 2.2.3 Verfahrensspezifische Kalibrierung

Unabhängig von der Art des Messgerätes (Tastschnitt, optische Messung, Ellipsometrie, Streulichtsensoren, Computertomographen, etc.), lässt sich deren Kalibrierung grob in vier verschiedene Kategorien unterteilen: (i) die Kalibrierung der Höhenachse (z-Achse), (ii) die Kalibrierung der lateralen Achsen (x-/y-Achse), (iii) die Kalibrierung der Rauheitskenngrößen sowie (iv) die Kalibrierung des Übertragungsverhaltens<sup>[97]</sup>. Ersteres wird in der Regel durch ein sogenanntes Tiefeneinstell- oder Stufennormal kalibriert. Aufgrund der verschiedenen Höhen innerhalb eines solchen Normals ist nach DIN EN ISO 25178-600<sup>[17]</sup> durch Vergleichen der Ist- und Soll-Höhen eine Beurteilung der z-Achsenlinearität des Messgerätes möglich<sup>[55]</sup>. Je nach Messgerät sind dafür Stufenhöhen von einigen wenigen

Nanometern bis zu mehreren Millimetern oder sogar Zentimetern erforderlich.

Die Kalibrierung der lateralen Achsen hingegen erfordert mehrere, meist periodische Rillen oder Gräben, wie z.B. die periodische Rechteckform (Typ PPR) oder das Kreuzgitter (Typ ACG) in Abbildung 2.5. Analog erfolgt hier der Vergleich zwischen Soll- und Ist-Wert der lateralen Positionen der Geometrieelemente als Kalbrierschritt<sup>[55]</sup>. Alternativ kann auch je nach Normal z.B. die mittlere Rillenbreite zur Kalibrierung herangezogen werden<sup>[98]</sup>, wobei die jeweilige Rillenbreite bzw. Gitterkonstante des Normals den Eigenschaften des Messgerätes entsprechend gewählt werden sollte.

Zur Kalibrierung der Rauheitskenngrößen können sowohl glatte Flächen wie beim Typ AFL, periodische (irreguläre) Strukturen wie beim Typ PPS (PRO) oder ARS, als auch definierte irreguläre Topographien ohne Periodizität wie beim Typ AIR herangezogen werden<sup>[34]</sup>. Diese sogenannten Raunormale decken meist Werte zwischen einigen wenigen Nanometern und einigen Mikrometern ab<sup>[97]</sup>. Gerade die flache Ebene dient zudem zur Bestimmung des Messgeräteraushens sowie der Ebenheitsabweichung<sup>[34]</sup>.

Das Übertragungsverhalten eines Messgerätes ist direkt mit dem Auflösungsvermögen des selbigen gekoppelt und basiert auf dem jeweiligen Filterverhalten des Gerätes. So sollte z.B. die kürzeste räumliche Wellenlänge bekannt sein, bei der noch 50 % der Eingangsamplitude übertragen werden<sup>[74]</sup>. Der sogenannte Siemensstern (Typ ASG) ermöglicht durch seine sich zum Mittelpunkt verjüngenden Kreissegmente die Bestimmung solcher Wellenlängen und deren Übertragung und somit die Abbildung der Auflösungseigenschaften eines Messgerätes<sup>[34]</sup>. Alternativ erlaubt das 2007 von der PTB entwickelte *chirp* Normal mit variablen topographischen Sinuswellen eine ähnliche Herangehensweise und wird aktuell vom ISO Komitee diskutiert<sup>[56]</sup>.

Eine detailliertere Betrachtung der Kalibrierparameter erfolgt in Abschnitt 6.3 in Kombination mit den entsprechenden Ergebnissen.

Die in dieser Dissertation unter anderem thematisierte Kalibrierung der optischen, flächenhaften Topographiemessung basiert zwar auf der oben genannten verfahrensspezifischen Kalibrierung, jedoch müssen dabei nach Leach *et al.* speziell sechs messtechnischen Merkmale der DIN EN ISO 25178-603<sup>[99]</sup> untersucht werden<sup>[72]</sup>: Die Verstärkungskoeffizienten, die Abweichung von der Linearität, die Restebenheit, das Messrauschen, der laterale Periodengrenzwert und die Rechtwinkligkeit. Diese Merkmale stellen einen Parametersatz dar, mit dem hinreichend viele Einflüsse auf die Messgerätechsen beschrieben werden können. Sämtliche Merkmale können zwar prinzipiell mit den in Abb. 2.5 aufgeführten Normalen abgedeckt werden, jedoch gestaltet sich die resultierende ganzheitliche Kalibrierung eines Messgerätes aufgrund der hohen Anzahl der Normale als entsprechend aufwendig. An dieser Stelle knüpft die vorliegende Dissertation an und versucht sowohl generell für die Thematik der Kalibrierung zu sensibilisieren, als auch auf Grundlage der Zwei-Photonen Laserlithographie und ihrer zur Normalherstellung notwendigen Weiterentwicklung bzw. Optimierung eine praktische und effiziente Lösung des hohen Kalibrieraufwandes moderner Messgeräte aufzuzeigen.

## Kapitel 3

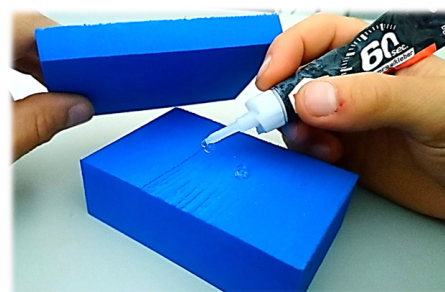
# Grundlagen der additiven Fertigung

In diesem Kapitel wird zunächst ein genereller technologischer Überblick zur additiven Fertigung von Mikrostrukturen gegeben. Da sich die Zwei-Photonen Laserlithographie besonders gut für die Erzeugung von Maßverkörperungen zur flächenhaften Messgerätekablibrierung eignet, wird sowohl auf den entsprechenden Fertigungsablauf als auch auf die dabei stattfindenden optischen und quantenmechanischen Prozesse eingegangen. Zudem wird die Algorithmik zur Simulation des fertigenden Laserfokus sowie die dadurch initiierte Polymerisation des photosensitiven Materials thematisiert.

Um der zunehmenden messtechnischen Qualität auch zukünftig durch die additiv gefertigten Kalibrierstrukturen gerecht zu werden, wird das Nobelpreis gekürte Prinzip der Abregung *via* stimulierter Emission (*stimulated emission depletion*, STED<sup>[20–22]</sup>) auf die Zwei-Photonen Laserlithographie zu ihrer Weiterentwicklung übertragen. In diesem Zusammenhang wird zunächst auf die Grundlagen der dabei ablaufenden quantenmechanischen Prozesse sowie den *state of the art* eingegangen. Insbesondere werden die theoretischen und experimentellen Grenzen der Auflösung und Fabrikationsgeschwindigkeit vor und nach der genannten Erweiterung thematisiert. Da die fokale Intensitätsverteilung auch in der STED inspirierten Zwei-Photonen Laserlithographie Konfiguration von hoher Relevanz ist, werden die etablierten Fokusse aufgezeigt sowie der zur Berechnung der zugehörigen Phasenverteilungen verwendete numerische Algorithmus eingeführt.

### 3.1 Technologischer Überblick

Als ergänzende Technologie zu den konventionellen Fertigungsverfahren, wie Fräsen, Schleifen, Drehen usw. hat sich die additive Fertigung in den letzten Jahren etabliert und erfreut sich aufgrund der zunehmenden technologischen Reife stetig neuer Anwendungsfelder. *Rapid prototyping*, *rapid tooling* sowie *direct manufacturing* sind nur einige wenige mediale Schlagworte im Zusammenhang mit der additiven Fertigung und aus der heutigen industriellen Produktentstehung nicht mehr wegzudenken<sup>[12]</sup>. Im Laufe der letzten zehn bis zwanzig Jahre haben sich dabei unterschiedliche technologische Ansätze zur additiven Fertigung herauskristallisiert, welche alle die kategorisierende sukzessive Auftragung von Material gemein haben. Die wichtigsten Verfahren



**Abbildung 3.1: Gimmick zur additiven Fertigung.**

**Tabelle 3.1: Technologischer Überblick (Auswahl).** Alphabetische Auflistung der prominentesten additiven Fertigungstechnologien für Mikrostrukturen und ihre jeweiligen Eigenschaften<sup>[100–108]</sup>. Die Fabrikationsgeschwindigkeit ist zur besseren Vergleichbarkeit in Voxel pro Sekunde (Vox/s) angegeben, die Technologieabkürzungen stehen für *direct laser writing* (DLW), Elektronenstrahlithographie (EBL), Elektronenstrahlschmelzen (EBM), Laserauftragschweißen (LMD), selektives Laserstrahlschmelzen (SLM) und -sintern (SLS) sowie Ultraviolette Stereolithographie (UVSL).

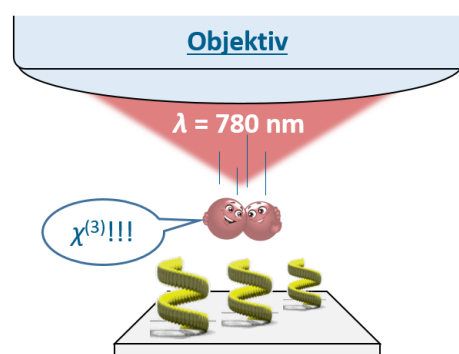
Technologie	typische Materialien	min. Voxelgröße in $\mu\text{m}$	Geschwindigkeit in Vox/s	Strukturdimensionalität
DLW	Harze	$\approx 0,1$	$\approx 65\,000$	3D
EBL	Harze	$\approx 0,01$	$\approx 1\,500$	2,5D
EBM	Metallpulver	$\approx 100$	$\approx 25\,000$	3D
LMD	Metallpulver	$\approx 30$	$\approx 400$	3D
SLM	Metallpulver	$\approx 30$	$\approx 10\,000$	3D
SLS	Kunststoffpulver	$\approx 30$	$\approx 10\,000$	3D
UVSL	Harze	$\approx 2$	$\approx 15\,000$	3D

sind in Tabelle 3.1 gegenübergestellt, wobei sich auf diejenigen Technologien beschränkt wurde, die sich zur potenziellen Erzeugung von Mikrostrukturen eignen. Von hoher Relevanz sind dabei laserbasierte Verfahren, da diese einige konventionelle Defizite, wie z.B. zu geringe Festigkeiten im Bauteil oder eine zu geringe Auflösung überwinden können. Die zum Teil hochenergetische Laserstrahlung ist im Prozess leicht zu führen und gut fokussierbar, sodass gezielte Interaktionen von Strahl und Werkstück mit hoher lokaler Präzision möglich sind. So werden beispielsweise beim selektiven Lasersintern (SLS) Pulverwerkstoffe lokal aufgeschmolzen, um Bauteile aus Kunststoff oder in analoger Weise beim selektiven Laserstrahlschmelzen (*selective laser melting*, SLM) aus Metall zu erzeugen. Es handelt sich um einen mehrstufigen Prozess, bei dem zunächst eine dünne Pulverschicht im Bereich von einigen zehn Mikrometern gelegt wird, die im Anschluss von einem Laser lokal aufgeschmolzen wird. Erst dann kann die gesamte Probe um die Schichtdicke abgesenkt und mit der nächsten Schicht begonnen werden. Zwar ist auf diese Weise die Erzeugung dreidimensionaler Strukturen möglich, jedoch können z.B. Überhänge von mehreren zehn Mikrometern in der Regel nicht realisiert werden, da sie die jeweilige Pulverschichtdicke übersteigen würden. Es können jedoch sowohl Materialdichten als auch Eigenschaften wie die von gegossenen Bauteilen erreicht werden<sup>[100]</sup>. Die Fertigung mittels Elektronenstrahlschmelzen (*electron beam melting*, EBM) erfolgt ebenfalls analog, allerdings wird hier zum Aufschmelzen des Metallpulvers anstelle eines Laserstrahls ein Elektronenstrahl über Spulen fokussiert und ausgelenkt. Dadurch können zwar recht hohe Fabrikationsgeschwindigkeiten von mindestens 25 000 Voxeln pro Sekunde erreicht werden, die minimalen Detailgrößen von 100  $\mu\text{m}$  sind jedoch bereits am oberen Rand der Mikroskala angesiedelt. Der Begriff Voxel ist in diesem Zusammenhang als 3D Analogon zu einem 2D Bildelement zu verstehen und setzt sich aus den Worten **V**olumen und **P**ixel zusammen. Er beschreibt auf dem Gebiet des 3D  $\mu$ -Druckens meist das der Belichtung entsprechend ausgehärtete Volumen und skaliert im Allgemeinen mit der Größe des Laser- bzw. Elektronenstrahlfokus. Darauf aufbauend sind die Fertigungsgeschwindigkeiten zur besseren Vergleichbarkeit in Voxel pro Sekunde angegeben. Zur entsprechenden Umrechnung wurden die in den Referenzen [100–108] angegebenen typischen Geschwindigkeiten der Relativbewegung von Probe und Fokus in  $\mu\text{m/s}$  auf die jeweiligen typischen Voxelgrößen (in grober Näherung das Dreifache der in Tab. 3.1 angegebenen minimalen Voxelgrößen) in  $\mu\text{m}$  normiert. Durch die Verwendung von Harzen kann bei der Elektronenstrahlithographie (*electron beam lithography*, EBL) mit

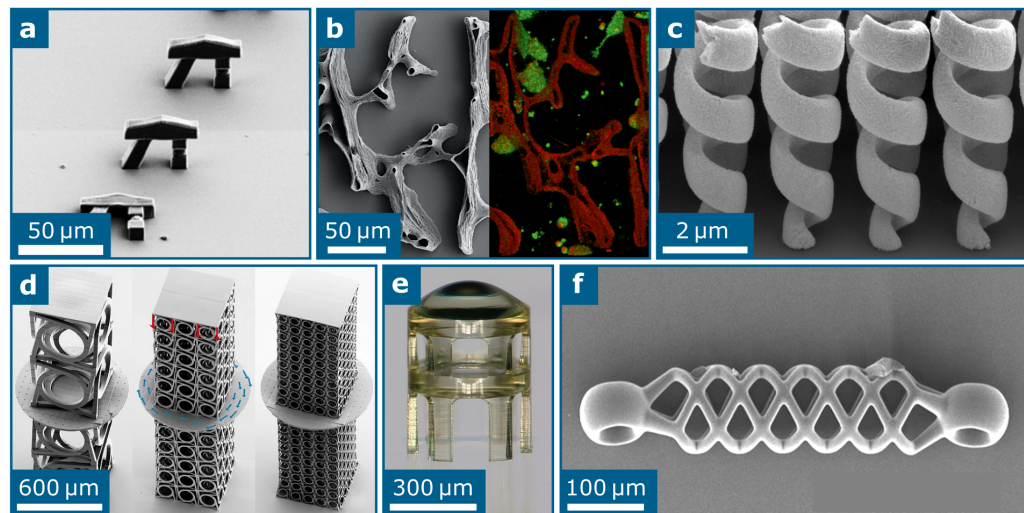
geringen Strahlströmen gearbeitet werden, sodass kleinere Strahldurchmesser und folglich feinere Strukturdetails generiert werden können. Jedoch bedarf es zur Aushärtung der Harze i.d.R. einer höheren Belichtungszeit, sodass sich die Fabrikationsgeschwindigkeit deutlich verringert. Auch die UV-Stereolithographie (UVSL) kennzeichnet sich durch die Polymerisation von Harzen aus. Anstelle des Elektronenstrahls kommt ein ultravioletter Laserstrahl zur Verfestigung zum Einsatz, sodass ein schichtweises Verfahren des Harzbades zur Erzeugung der entsprechenden 3D Mikrostruktur führt. Minimale Strukturdetails von bis zu  $2\ \mu\text{m}$  erlauben ebenfalls eine recht präzise Fertigung. Beim Laserauftragschweißen (*laser metal deposition*, LMD), bei dem im Gegensatz zu den genannten Verfahren des selektiven Lasersinterns und -strahlschmelzens das metallische Pulver simultan von einer Düse aufgebracht wird, führt die serielle Kombination einzelner Schichten zu einer 3D Struktur. Prinzipbedingt wird das Laserauftragschweißen weitestgehend für Reparaturanwendungen, wie z.B. an Flugtriebwerkskomponenten eingesetzt und hat sich in der Herstellung von Bauteilen bisher nicht durchgesetzt<sup>[100]</sup>. Eine der aktuell hochauflösendsten additiven Fertigungsverfahren stellt die Zwei-Photonen Laserlithographie dar. Minimale Strukturdetails im Bereich von wenigen hundert Nanometern<sup>[101]</sup>, Fabrikationsgeschwindigkeiten von ca. 65 000 Voxel pro Sekunde<sup>[101]</sup> sowie die Möglichkeit der Herstellung von Hinterschneidungen durch dreidimensionale Trajektorien der Probe<sup>[101]</sup> über die gesamte (Piezo-) Bühnenreichweite qualifizieren diese 3D Strukturierungstechnologie zur Erzeugung von mikrostrukturierten Bauteilen, wie z.B. Kalibriernormale. Prinzipiell werden dabei ebenfalls Harze mithilfe eines stark fokussierten Laserstrahls gezielt verfestigt. Jedoch basiert die Technologie nicht auf der Absorption von ultravioletter Strahlung, sondern nutzt die nichtlineare Zwei-Photonen Absorption (s. Abschnitt 3.2), um die oben genannten Strukturierungseinheiten zu erreichen. Aus diesem Grund thematisiert die vorliegende Dissertation die Zwei-Photonen Laserlithographie als additives Herstellungsverfahren für Mikrostrukturen und soll unter anderem zum besseren Verständnis der dabei ablaufenden photo-chemischen sowie physikalischen Prozesse beitragen.

## 3.2 Zwei-Photonen Laserlithographie

Grundsätzlich erlaubt die Zwei-Photonen Laserlithographie (DLW) die Fertigung von nahezu beliebigen 3D Polymerstrukturen in einem einzelnen Prozessschritt. Dabei wird ein nahinfraroter Laserstrahl mithilfe eines Objektivs mit meist hoher numerischer Apertur fokussiert und entlang einer programmierten Trajektorie durch ein photosensitives Material bewegt. Je höher die Photonendichte ist, desto wahrscheinlicher wird eine nahezu simultane Absorption zweier Photonen von den im Material befindlichen Molekülen. Diese sogenannte Zwei-Photonen Absorption (2PA) findet demnach nahezu ausschließlich in Bereichen hoher Lichtintensität statt, also im Bereich des Laserfokus, und führt bei den in dieser Dissertation verwendeten photosensitiven Materialien zu einer Radikalbildung. Die Radikale initiieren daraufhin eine Polymerisation entlang der Relativbewegung von Laserfokus und Photolack, sodass eine entsprechende 3D Mikrostruktur generiert werden kann. Ein nachfolgender Entwicklungs- und Reinigungsschritt entfernt das nicht verfestigte Material, sodass lediglich die gewünschte Struktur



**Abbildung 3.2: Gimmick zur Zwei-Photonen Laserlithographie.**



**Abbildung 3.3: Beispielhafte Abbildungen via Zwei-Photonen Laserlithographie gefertigter Strukturen.** (a) REM-Aufnahmen des Logos der Technischen Universität Kaiserslautern, (b) einer 3D gedruckten Nachbildung von Knochengewebe (links) und der darauf kultivierten Knochenzellen (fluoreszenzmikroskopisch, rechts)<sup>[109,111]</sup>, (c) REM-Aufnahme indirekt gedruckter Goldhelices<sup>[110,111]</sup>, (d) REM-Aufnahmen lithographisch erzeugter mechanischer Metamaterialien<sup>[111,112]</sup>, (e) LiMi-Aufnahme einer via DLW gefertigten Doubletlinse<sup>[111,113]</sup> und (f) REM-Aufnahme eines indirekt gedruckten Mikrostents<sup>[111,114]</sup>.

zurückbleibt<sup>[13]</sup>. Auf dieser Grundlage können Geometrien mit Überhängen oder Hinterschnitten ohne Stützstrukturen generiert werden, wie z.B. das Logo der Technischen Universität Kaiserslautern (Abb. 3.3 a).

In der Grundlagenforschung hat das DLW bereits ein breites Anwendungsfeld gefunden: So haben Marino *et al.* die 3D Struktur von Knochengewebe computertomographisch extrahiert und anschließend mithilfe der Zwei-Photonen Laserlithographie künstlich rekonstruiert (Abb. 3.3 b links), um das Verhalten von menschlichen Zellen gezielt untersuchen zu können<sup>[109]</sup>. In diesem Fall wurde die Modell-Zelllinie SaOs-2 (*sarcoma osteogenic*) auf der 3D Struktur kultiviert und analysiert. Dadurch konnte eine verstärkte Knochengewebendifferentiation induziert werden (Abb. 3.3 b rechts), was die Grundlage der regenerativen Medizin bildet.

Auch in der Optik findet die Zwei-Photonen Laserlithographie Verwendung: Eine quadratische Anordnung von einzelnen Goldhelices mit verjüngendem Radius von  $R_{\max} = 0,725 \mu\text{m}$  zu  $R_{\min} = 0,245 \mu\text{m}$  fungiert als kompakter Breitband-Zirkularpolarisator<sup>[110]</sup>. Dabei wurden die entsprechenden Helices laserlithographisch in einem ersten Prozessschritt als inverse Struktur generiert und anschließend durch eine Elektroabformung mit Gold aufgefüllt. Nach Entfernen der polymeren Struktur bleiben ausschließlich die angestrebten Goldhelices als sogenanntes optisches Metamaterial zurück (Abb. 3.3 c). Als Metamaterial wird allgemein ein „künstlich hergestelltes Material mit besonderer Struktur, dessen Eigenschaften in der Natur nicht vorkommen“<sup>1</sup> bezeichnet. Dies wird grundsätzlich durch eine meist periodische Anordnung mikroskopisch feiner Strukturen, den sogenannten Einheitszellen oder Metaatomen, aus elektrisch oder magnetisch wirksamen Materialien erreicht, wie z.B. durch die genannte Goldhelix-Anordnung. Aufgrund der übergeordneten Struktur ändert sich die Durchlässigkeit der Gesamtstruktur für elektrische und magnetische Felder und weicht somit von der in der Natur üblichen Weise ab<sup>[115]</sup>.

1 Dudenredaktion (o.J.): „Metamaterial“ auf Duden online. URL: <https://www.duden.de/node/96321/revision/96357> (Abrufdatum: 03.09.2019)



Ebenso existieren in analoger Weise sogenannte mechanische Metamaterialien, die aufgrund ihrer (mikro-) strukturellen Zusammensetzung ein in der Natur nicht vorkommendes mechanisches Verhalten zeigen<sup>[116]</sup>. So reagieren zum Beispiel die direkt gedruckten chiralen Strukturen in Abbildung 3.3 d auf eine mechanische, uniaxiale Belastung nicht mit einer konventionellen Verformung, sondern in diesem Fall mit einer Verdrehung und überwinden dadurch die klassischen Limitierungen der Mechanik.

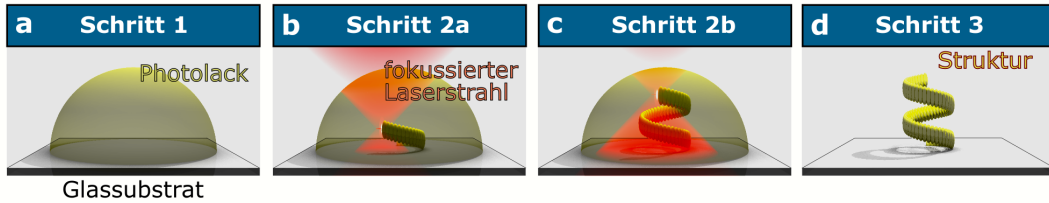
Auch komplexe Mikrooptiken können mithilfe der Zwei-Photonen Laserlithographie direkt hergestellt werden: Thiele *et al.* konnten unter anderem durch die in Abbildung 3.3 e gezeigte lithographisch generierte Doppellinse die Abbildungseigenschaften eines Halbleiterdetektors zur Lichtmessung deutlich verbessern. So können z. B. vier dieser Doppellinsen mit unterschiedlichen Brennweiten in einem Prozess in einer definierten 2x2 Anordnung auf den Detektor gedruckt werden, wodurch in Summe ein Sichtfeld von 70° mit einer zum Zentrum hin zunehmenden Winkelauflösung erreicht werden konnte<sup>[113]</sup>.

Als letztes Anwendungsbeispiel soll der in Abbildung 3.3 f gezeigte, weltweit kleinste Mikrostant genannt werden<sup>[114]</sup>. Dabei wurde mithilfe der Zwei-Photonen Laserlithographie die komplexe 3D Geometrie des Stents in einen positiv Photolack übertragen, sodass die gewünschte Struktur nach einem Entwicklungsschritt als Negativ vorliegt. Ein Polymer mit Formgedächtnis (Mercapto-Ester-Polyurethan-basiert) wird anschließend in die Hohlstruktur gegossen und durch ultraviolette Strahlung ausgehärtet. Nach dem Entfernen des Photolacks bleibt der thermisch verformbare Mikrostant auf dem Substrat zurück. Diese gezielte Formänderung in Abhängigkeit der Zeit, ausgelöst durch Wärme, Wasser, Schall o. Ä., wird im Allgemeinen als 4D Druck bezeichnet<sup>[117]</sup>.

Neben der bereits geschilderten Abformung polymerer Strukturen in Metalle, stellt die direkte Fertigung metallischer Mikrostrukturen *via* Zwei-Photonen Laserlithographie mit ihrer zunehmenden technologischen und chemischen Reife eine erstarkende, konkurrenzfähige Alternative dar<sup>[118]</sup>. Sogenannte Schlitzring-Resonatoren aus Gold und Silber mit lateralen Abmessungen im Bereich von einigen wenigen Mikrometern wurden bereits veröffentlicht<sup>[118,119]</sup>. Diese optischen Metamaterialien sind durch ein Reflektionsmaximum und ein Transmissionsminimum im Bereich der Terahertzstrahlung gekennzeichnet. Leider ist das direkte Metallschreiben aufgrund der langsam ablaufenden Reaktionskinetik bei der photoinduzierten Metallisierung bisher auf Strukturierungsgeschwindigkeiten von nur einigen wenigen 100 Voxel pro Sekunde beschränkt und damit von der in Tabelle 3.1 genannten typischen Geschwindigkeit von 65 000 Voxel/s noch weit entfernt<sup>[118]</sup>. Aus diesem Grund beschränkt sich diese Dissertation auf die Zwei-Photonen lithographische Erzeugung von polymeren Mikrostrukturen.

### 3.2.1 Arbeitsablauf und Energiezustände

Das allgemein etablierte Vorgehen bei der Zwei-Photonen Laserlithographie ist schematisch in Abbildung 3.4 skizziert. Zunächst wird ein photosensitives Material, genannt Photolack, auf ein Substrat getropft oder -geschleudert (a). Bei dem Substrat handelt es sich üblicherweise um Mikroskopdeckgläser mit einer definierten Dicke von ca. 170 µm (s. Abschnitt 4.1), beim Photolack meist um sogenannte Negativlacke. Diese kennzeichnen sich durch eine photoinduzierte Verfestigung aus, wohingegen ein Positivlack in konträrer Weise durch eine Belichtung löslich wird. Aufgrund der in dieser Dissertation ausschließlichen Verwendung von Negativlacken, beschränkt sich die folgende Betrachtung auf ebendiese. Mithilfe eines fokussierten Laserstrahls, meist mit einer zentralen Wellenlänge im nahinfraroten Spektralbereich, wird der Photolack belichtet. Die dadurch induzierte Materialaushärtung erfolgt aufgrund der typischen Absorptionscharakteristik des Photolacks (s. Abb. 3.5 a) in einem sehr kleinen Bereich um den geometrischen Fokus des Strahls. Ein anschließender Entwicklungs- und Reinigungsprozess entfernt den nicht verfestigten Photolack, sodass



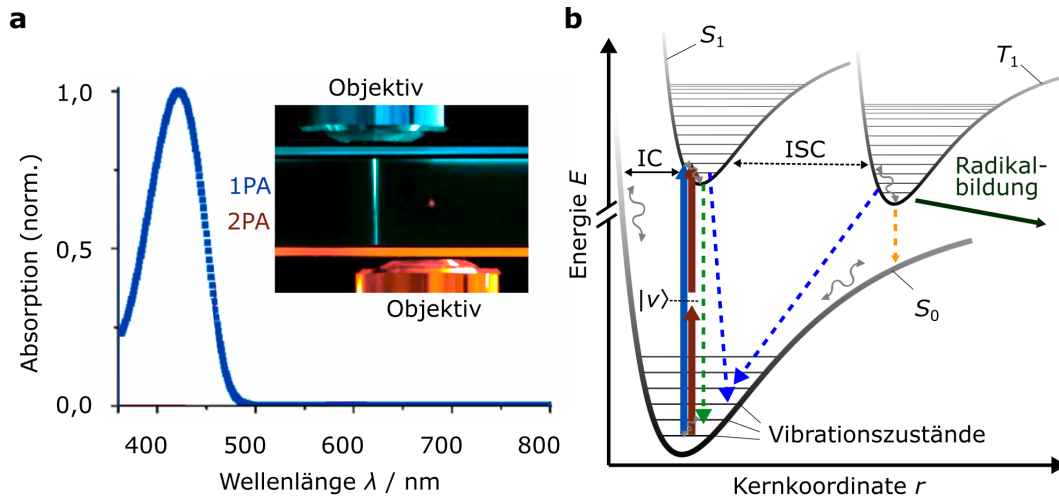
**Abbildung 3.4: Prinzipieller DLW Arbeitsablauf.** (a) Schritt 1: Aufbringen eines Photolacks auf ein Substrat, (b) Schritt 2a: gezielte Aushärtung des Photolacks durch die Fokussierung eines nah-infraroten (meist  $\lambda = 780 \text{ nm}$ ) Laserstrahls, (c) Schritt 2b: Relativbewegung von Photolack und Laserfokus entlang einer programmierten Trajektorie und (d) Schritt 3: Entfernen des nicht ausgehärteten Photolacks.

letztlich die gewünschte 3D Struktur auf dem Glassubstrat zurückbleibt (d).

Die typische hohe Strukturierungsausflösung bei der Zwei-Photonen Laserlithographie ist primär der dabei ablaufenden Zwei-Photonen Absorption (2PA) geschuldet, welche auf Maria Göppert-Mayer zurückzuführen ist<sup>[14]</sup>. Der im Lack enthaltene Photoinitiator, z.B. 7-Diethylamino-3-Thenoylcoumarin (DETC)<sup>[120]</sup>, weist in der Regel ein Absorptionsmaximum im ultravioletten Spektralbereich auf, wie in Abbildung 3.5 a gezeigt. Aufgrund der quantenmechanischen Komplexität werden solch große Moleküle zur Vereinfachung meist über die sogenannte Born-Oppenheimer Näherung beschrieben. Dabei dienen die sehr unterschiedlichen Massen von Kernen und Elektronen als Rechtfertigung für die Separierung der molekularen Schrödingergleichung in eine Gleichung für die Kerne und eine für die Elektronen<sup>[121]</sup>. Innerhalb eines Photoinitiatormoleküls lassen sich mithilfe des Lennard-Jones Potentials<sup>[122]</sup>:

$$V_{\text{LJ}}(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3.1)$$

die in Abbildung 3.5 b gezeigten elektronischen Zustände zwischen zwei Atomen berechnen. Dabei ist  $r$  der Abstand zwischen den Atomen,  $\epsilon$  die Tiefe der Potentialmulde und  $\sigma$  der Atomabstand, bei dem das Potential eine Nullstelle besitzt. Innerhalb der elektronischen Zustände existieren Vibrations- und Rotationszustände als Lösungen der Wellenfunktionen. Analog zur Born-Oppenheimer Näherung besagt das Franck-Condon Prinzip, dass die Zustandsänderung eines Elektrons so rasch abläuft, dass die deutlich schwereren Kerne aufgrund ihrer Trägheit als stationär angenommen werden können<sup>[123,124]</sup>. Demzufolge können vibronische Übergänge, also Übergänge bei gleichzeitiger Änderung des Vibrations- und elektronischen Zustands, z.B. durch die Absorption eines Photons (1PA) mit der Energie  $E_{1\text{PA}} = \hbar\omega_{\text{UV}} \geq \Delta E_{S_0 \rightarrow S_1} \approx 3,1 \text{ eV}$ <sup>[125]</sup>, als senkrechter Pfeil in Abbildung 3.5 b dargestellt werden. Dabei beschreibt  $\hbar = h/(2\pi)$  das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum,  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum und  $\omega_{\text{UV}} = 2\pi f$  die Kreisfrequenz der absorbierten Strahlung mit der Frequenz  $f$  als Quotient aus Lichtgeschwindigkeit  $c$  und Wellenlänge  $\lambda_{\text{UV}} = 390 \text{ nm}$ <sup>[126]</sup>. Von den angeregten Vibrationszuständen in  $S_1$  ausgehend existieren für das Molekül verschiedene Energiedissipationsmöglichkeiten von denen die prominentesten in Abbildung 3.5 b schematisch gezeigt sind: Durch Stöße mit umgebenden Teilchen kann zunächst ein strahlungsloser Übergang in den Vibrationsgrundzustand von  $S_1$  erfolgen (Schwingungsrelaxation). Über die innere Umwandlung (*internal conversion*, IC) kann das Molekül daraufhin isoenergetisch und damit ebenfalls strahlungsfrei in den elektronischen Grundzustand  $S_0$  und über anschließende Schwingungsrelaxationen in den energetisch günstigsten Vibrationszustand zurückgelangen. Die Bezeichnung innere Umwandlung folgt dabei aus dem Erhalt der Multiplizität  $2S + 1$  des Moleküls, mit der Gesamtspin-Quantenzahl  $S = |\sum_i m_{s_i}|$  als Summe aller im Molekül vorhandenen Spinquantenzahlen<sup>[130]</sup>. Gleiches gilt auf der Zeitskala von  $10^{-11} \text{ s}$  bis  $10^{-13} \text{ s}$



**Abbildung 3.5: Zwei-Photonen Absorption.** (a) Absorptionsspektrum des Photoinitiators 7-Diethylamino-3-Thenoylcoumarin (DETC) in Pentaerythritol Triacrylat (PETA, Monomer), modifiziert nach Referenz [127] und als *inset* entsprechende Fluoreszenzerscheinungen nach 1PA bzw. 2PA von Rhodamin B in Methanol, rekonstruiert nach Referenz [128]. (b) Beispielhafte Illustration der DETC Energieniveauschemata nach dem Prinzip von Franck-Condon<sup>[123,124,129]</sup>. Blau/rot durchgezogener Pfeil: vibronischer Übergang *via* 1PA/2PA, grün/blau/orange gestrichelter Pfeil: Fluoreszenz/Phosphoreszenz/Quenchen, grauer Doppelpfeil: Vibrationsübergang.

für höhere elektronische Zustände ( $S_2$ ,  $S_3$ , ...), wobei die Wahrscheinlichkeit der inneren Umwandlung umgekehrt proportional zur Energiedifferenz der elektronischen Zustände ist<sup>[131]</sup>. Alternativ kann der Grundzustand auch über die lichtemittierende Fluoreszenz auf Zeitskalen von  $10^{-6}$  s bis  $10^{-9}$  s erfolgen. Außerdem kann die Energie des angeregten Photoinitiatormoleküls auch auf andere Moleküle im Photolack übertragen werden<sup>[131]</sup>. Bei der Zwei-Photonen Laserlithographie wird dieses vorzeitige Abstoppen der angestrebten Verfestigungsreaktion durch einen anderen Reaktionspartner, wie z.B. Sauerstoff, als Quenchen bezeichnet<sup>[132]</sup>. Der für die 3D Strukturierung entscheidende Energiedissipationsweg ist jedoch der strahlungsfreie Übergang von dem angeregten Singulettzustand  $S_1$  in den Triplettzustand  $T_1$  im Bereich von  $10^{-7}$  s bis  $10^{-10}$  s. Da sich die Multiplizität  $M$  bei diesem Übergang ändert ( $M = 1$  für Singulett- und  $M = 3$  für Triplettzustände) wird dieser Prozess als Interkombination (*inter system crossing*, ISC) bezeichnet<sup>[131]</sup>. Ausgehend von diesem Triplettzustand werden Radikale generiert, die die gewünschte Verfestigung des Photolacks bei der Zwei-Photonen Laserlithographie initiieren (s. Abschnitt 3.2.4 zur Polymerisation). Zusätzlich kann das in den Triplettzustand angeregte Molekül in seinen elektronischen Grundzustand ebenfalls über das Quenchen oder alternativ über die lichtemittierende Phosphoreszenz auf der Zeitskala von Minuten bis Millisekunden mit vor- und nachgeschalteten Schwingungsrelaxationen gelangen.

Im Alltag wird Licht nahezu ausschließlich über die bisher beschriebene Ein-Photonen Absorption aufgenommen. Die Wahrscheinlichkeit der Absorption ist dabei proportional zur Photonendichte, also zur lokalen Lichtintensität  $I$  an der Position des Absorbers<sup>[126]</sup>:

$$I = \langle |\vec{S}| \rangle = \langle |\vec{E} \times \vec{H}| \rangle = \frac{1}{2} c \epsilon_0 |\vec{E}|^2 \quad (3.2)$$

mit  $\langle |\vec{S}| \rangle$  als zeitlich gemittelter Betrag des Poynting Vektors,  $\vec{E}$  und  $\vec{H}$  als elektrische und magnetische Feldvektoren, der elektrischen Feldkonstante  $\epsilon_0$  und der Lichtgeschwindigkeit  $c$ . Somit ist die Wahrscheinlichkeit der 1PA proportional zum Betragsquadrat des

elektrischen Feldvektors. Die Belichtungs-dosis  $D$  eines entsprechenden Ein-Photonen Fertigungsprozesses, wie z.B. bei der UV-Stereolithographie, ist somit proportional zu  $|\vec{E}|^2 T$ , mit  $T$  als Belichtungszeit<sup>[28]</sup>. Da die 1PA entlang der gesamten Fokussierungsstrecke  $z$  stattfindet, erfährt die Intensität des Laserstrahls eine entsprechende Dämpfung, die letztlich auf das Lambert-Beersche Gesetz führt<sup>[28,133,134]</sup>:

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dz} &= -\sigma_{1PA} \cdot N \cdot I(z) \\ \Leftrightarrow I(z) &= I_0 \cdot \exp^{-\sigma_{1PA} \cdot N \cdot z}, \end{aligned} \quad (3.3)$$

mit  $I_0$  als Anfangsintensität,  $\sigma_{1PA}$  als linearer Absorptionsquerschnitt der Photoinitiatormoleküle und  $N$  als Anzahl der Photoinitiatormoleküle pro Volumeneinheit. Abbildung 3.5 zeigt im rechten oberen Ausschnitt die Ein-Photonen absorptionsbedingte Fluoreszenz von Rhodamin B in Methanol. Es kommt entlang der gesamten Propagationsstrecke durch das Medium zu Fluoreszenzerscheinungen, was z.B. bei der laserbasierten additiven Fertigung in erster Näherung einer Aushärtung des Photolacks entspräche. Diese Aushärtung hängt jedoch stark vom jeweiligen photosensitiven Material ab: Aus der oben genannten Proportionalität der Belichtungs-dosis zum Produkt aus Lichtintensität und Belichtungs-dauer folgt, dass die benötigte Intensität für eine konstante Strukturierung umgekehrt proportional zur Belichtungs-dauer sein muss. Etablierte Photolacke weichen jedoch meist von diesem Verhalten ab. Für Intensitäten unterhalb eines bestimmten Schwellenwertes kommt es trotz langer Belichtung nicht zur Aushärtung des Materials. Diese Abweichung wurde im Jahre 1900 im Zusammenhang mit der Belichtung von Photoplaten von dem Astrophysiker Karl Schwarzschild publiziert<sup>[135]</sup> und ist heute unter dem Begriff Schwarzschildeffekt bekannt. In der Lithographie wird diese nichtlineare Schwellenwertcharakteristik durch die Diffusion von Sauerstoff erklärt: Bei geringen Intensitäten überwiegt das vorzeitige Abstoppen des Aushärtungsprozesses durch die Bindung der aushärtungsinitiierenden Radikale (s. Abschnitt 3.2.4 zur Polymerisation) an vorhandene und in den Laserfokus diffundierende Sauerstoffmoleküle, genannt quenchen. Erst ab einer ausreichend hohen Belichtungsintensität dominiert die Erzeugung von Radikalen gegenüber dem Quenchen. Aufgrund dieser Nichtlinearität der Photolacke ist auch ein dreidimensionales Strukturieren *via* Ein-Photonen Absorption grundsätzlich möglich<sup>[136]</sup>. In Kombination mit lokal gezielten thermischen Prozessen und sehr geringen Fabrikationsgeschwindigkeiten ( $< 5 \mu\text{m/s}$ ) sogar mit Strukturgrößen unterhalb eines Mikrometers<sup>[137]</sup>.

Bei der nichtlinearen Zwei-Photonen Absorption (2PA) hingegen müssen zwei Photonen mit der Energie  $2 \cdot E_{2PA} = 2 \cdot \hbar\omega_{\text{NIR}} \geq \Delta E_{S_0 \rightarrow S_1} \approx 3,1 \text{ eV}$ <sup>[125]</sup> quasi gleichzeitig absorbiert werden, um den angeregten  $S_1$ -Zustand zu erreichen. Aus der Energie-Zeit-Unschärferelation<sup>[138]</sup>  $\Delta E_{S_0 \rightarrow S_1} \cdot \Delta t \geq \hbar/2$  folgt für die Lebensdauer des in Abb. 3.5 b mit  $|v\rangle$  gekennzeichneten virtuellen Zwischenniveaus eine Zeit im Bereich von  $10^{-16} \text{ s}$  in der die 2PA erfolgen muss. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Prozess skaliert entsprechend mit der quadrierten Laserintensität<sup>[28]</sup>:

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dz} &= -\sigma_{2PA} \cdot N \cdot I(z)^2, \\ \Leftrightarrow I(z) &= \frac{I_0}{1 + I_0 \cdot \sigma_{2PA} \cdot N \cdot z}, \end{aligned} \quad (3.4)$$

sodass die Belichtungs-dosis  $D$  zur additiven Fertigung proportional zu  $|\vec{E}|^4 T$  ist. Analog zur Belichtung *via* 1PA kommt es auch bei der Zwei-Photonen Laserlithographie zu dem o.g. nichtlinearen Antwortverhalten der Photolacke. Je nach Lackzusammensetzung können dabei unterschiedliche Regime für die Belichtungszeit definiert werden, in denen entweder der reziproke Zusammenhang von quadrierter Intensität und Belichtungszeit oder

der Schwarzschildeffekt zur Beschreibung des Fertigungsprozesses Gültigkeit besitzt<sup>[139]</sup>. Die notwendigen hohen lokalen Lichtintensitäten werden im Allgemeinen durch femtosekundengepulste Laserstrahlen mit hoher Spitzenintensität und einer starken Fokussierung mit hoher numerischer Apertur (NA) erreicht, sodass die Photonendichte lediglich im Laserfokus ausreichend hoch ist. Dies ist durch den in Abbildung 3.5 a unten rechts gezeigten sehr viel kleineren Fluoreszenzbereich (rot dargestellt) verdeutlicht und erlaubt i.d.R. eine höher aufgelöste dreidimensionale Strukturierung als auf Basis der 1PA.

### 3.2.2 Nichtlineare Optik

Während die 1PA als linearer Prozess bezeichnet wird, handelt es sich bei der 2PA um einen nichtlinearen Vorgang. Die Bezeichnungen basieren auf der sogenannten dielektrischen Suszeptibilität  $\chi = \epsilon_r - 1$ , mit  $\epsilon_r$  als materialabhängiger, relativer Permittivität, die multipliziert mit der o.g. elektrischen Feldkonstante  $\epsilon_0$  die Durchlässigkeit des Materials für elektrische Felder  $\epsilon$  ergibt<sup>[126]</sup>. Die Ausbreitung von Licht als elektromagnetische Welle durch Materialien wird durch die makroskopischen Maxwell Gleichungen beschrieben<sup>[140,141]</sup>:

$$\text{Gaußsches Gesetz: } \vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho_{\text{frei}}, \quad (3.5)$$

$$\text{Gaußsches Gesetz f. Magnetfelder: } \vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0, \quad (3.6)$$

$$\text{Induktionsgesetz: } \vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (3.7)$$

$$\text{erweitertes Durchflutungsgesetz: } \vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{j}_{\text{frei}} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}. \quad (3.8)$$

Dabei ist  $\rho_{\text{frei}}$  die freie Raumladungs- und  $\vec{j}_{\text{frei}}$  die freie Stromdichte,  $\vec{D}$  und  $\vec{B}$  die elektrische und magnetische Flussdichte sowie  $\vec{E}$  und  $\vec{H}$  die elektrische und magnetische Feldstärke. Die elektrische Flussdichte, auch dielektrische Verschiebung genannt, ist dabei definiert als<sup>[126]</sup>:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}, \quad (3.9)$$

mit  $\vec{P}$  als elektrischer Polarisation. Diese ist für niedrige Intensitäten, wie bei der 1PA, sowie für lineare, nicht magnetische und nicht dispersive, homogene Materialien proportional zum elektrischen Feldvektor und der bereits genannten dielektrischen Suszeptibilität<sup>[141]</sup>:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}. \quad (3.10)$$

Für sehr hohe Intensitäten oder nichtlineare Materialien gilt diese Linearität jedoch nicht mehr und es müssen die höheren Terme der Taylorentwicklung berücksichtigt werden<sup>[141]</sup>:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \sum_n \chi^{(n)} : \vec{E}^n = \epsilon_0 \left[ \chi^{(1)} : \vec{E} + \chi^{(2)} : \vec{E}^2 + \chi^{(3)} : \vec{E}^3 + \dots \right], \quad (3.11)$$

wobei  $\chi^{(n)}$  hier ein Tensor höherer Stufe ist und „:“ das Skalarprodukt zwischen Matrizen repräsentiert. Daraus resultiert die Wellengleichung

$$\left( \Delta - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \vec{E} = \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{P}^{\text{nl}} \quad (3.12)$$

mit  $\Delta = \sum_{i=1}^n \partial^2 / \partial x_i^2$  als Laplace-Operator,  $n = \sqrt{\epsilon / \epsilon_0} = \sqrt{1 + \chi}$  als Brechungsindex,  $\mu_0$  als magnetischer Feldkonstante und  $\vec{P}^{\text{nl}}$  als Summe aller nichtlinearen Polarisationsterme. Das sogenannte optische Theorem<sup>[142]</sup> verbindet den Imaginärteil eines optischen Prozesses der Störungsordnung  $m$  mit einem ladungsträgerbeinhaltenen Prozess der halben

Störungsordnung  $m/2$ <sup>[143]</sup>. Die Wahrscheinlichkeitsamplitude eines solchen optischen Prozesses  $\chi^{(n)}$  berechnet sich nach der Störungstheorie durch  $m = n - 1$  und da bei der 2PA über das virtuelle Zwischenniveau elektronische Übergänge zweiter Ordnung stattfinden, ist  $m/2 = 2$  und somit  $n = m - 1 = 3$ . Aus diesem Grund werden die Polarisationssterme aus Gleichung (3.11) bis zum dritten Glied berücksichtigt, sodass bei der nichtlinearen Zwei-Photonen Laserlithographie auch von einem  $\chi^{(3)}$ -Prozess gesprochen wird. Mithilfe des Imaginärteils von  $\chi^{(3)}$  lässt sich der Zwei-Photonen Absorptionsquerschnitt des vorherigen Abschnittes  $\sigma_{2PA}$  in Abhängigkeit der quadrierten Intensität  $I^2$  gemäß<sup>[144]</sup>

$$\sigma_{2PA} = \frac{8\pi^2 h\nu^2}{c^2 n^2 N} I^2 g_m \left[ \chi^{(3)} \right] \quad (3.13)$$

berechnen, wobei  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $\nu$  die Lichtfrequenz,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $n$  der Brechungsindex und  $N$  die Anzahl der absorbierenden Moleküle normiert auf das Volumen sind.

### 3.2.3 Die Punktspreizfunktion

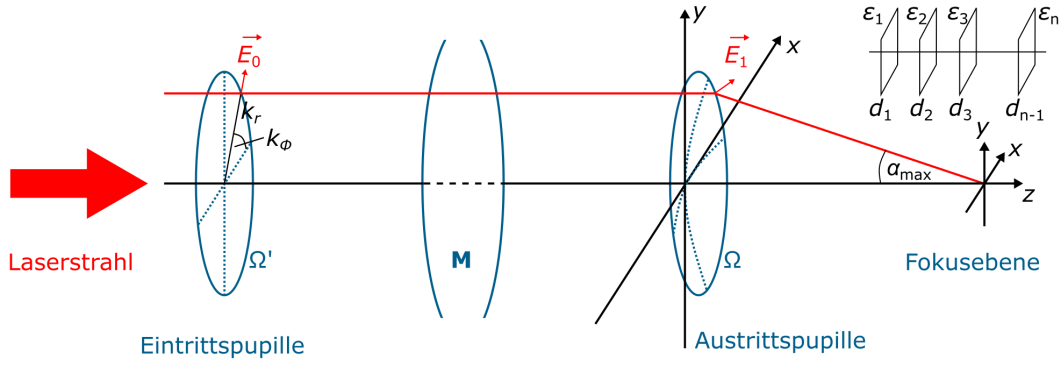
Bei der Zwei-Photonen Laserlithographie wird der einfallende Laserstrahl in der Regel durch ein Objektiv hoher numerischer Apertur (NA) fokussiert. Die Punktspreizfunktion (*point spread function*, PSF) eines solchen fokussierenden Systems gibt an, wie ein ideal-punktförmiges Objekt durch dieses abgebildet wird. Sie beschreibt somit die Beziehung zwischen den Intensitäten in der Eingangs- und Ausgangsebene und wird daher auch (Impuls-) Antwortfunktion genannt<sup>[141]</sup>. Da die Aushärtung des Photolacks während des Fertigungsprozesses in erster Näherung auf den räumlichen Bereich des Laserfokus beschränkt ist (s. Abschnitt 3.2.1), ist die räumliche Ausdehnung der PSF für die Strukturierung von essentieller Bedeutung.

Um die in dieser Arbeit experimentell ermittelten fokalen Intensitätsverteilungen (s. Abschnitt 5.3.3) u.a. für die STED inspirierte Laserlithographie bewerten zu können, werden diese mit den theoretischen Erwartungen verglichen. Bei den hier verwendeten hohen numerischen Aperturen lässt sich die PSF jedoch nicht mehr analytisch berechnen, da die Polarisation des Lichts berücksichtigt werden muss. Eine entsprechende numerische Lösungsmethode wurde im Jahre 2004 von van de Nes *et al.* veröffentlicht<sup>[145]</sup> und dient dieser Arbeit als Grundlage zur Berechnung aller relevanten theoretischen fokalen Intensitätsverteilungen. Der Ansatz basiert auf den Beugungsintegralen nach Richards und Wolf<sup>[146,147]</sup> und erlaubt die Implementierung nahezu beliebiger elektrischer Feldverteilungen (hier betragsmäßig)

$$E(k_r, k_\phi) = A(k_r, k_\phi) \cdot \exp^{i2\pi P(k_r, k_\phi)} \quad (3.14)$$

in der hinteren Brennebene des Objektivs und damit voneinander unabhängiger räumlicher Phasen- ( $P$ ) und Amplitudenverteilungen ( $\vec{A}$ ). Auch die Polarisation der einfallenden Welle kann durch die vektorielle Herangehensweise variiert werden. So gilt beispielsweise für eine lineare Polarisation  $E_x \neq 0$  und  $E_y = 0$  (oder umgekehrt) und für zirkuläre Polarisation  $E_x \neq 0$  und  $E_y = i \cdot E_x$ <sup>[126]</sup>. Zusätzlich kann das Fokussieren in Schichtsysteme mit verschiedenen Brechungsindizes berechnet werden, sodass neben dem gängigen Photolack-Glas Grenzflächensystem auch andere Substrate, wie z.B. Titan simuliert werden können.

Ein schematischer Überblick zur Berechnung der fokalen Intensitätsverteilung ist in Abbildung 3.6 gegeben. Für monochromatische und zeitharmonische elektromagnetische Wellen ist das elektrische Feld durch  $\vec{E}(\vec{r}, t) = \mathcal{R}e[\vec{E}(\vec{r}, t) \cdot \exp(-i\omega t)]$  und die magnetische Flussdichte durch  $\vec{B}(\vec{r}, t) = \mathcal{R}e[\vec{B}(\vec{r}, t) \cdot \exp(-i\omega t)]$  gegeben<sup>[147]</sup>. Weiter gilt für nicht magnetische Wellen  $\mu = \mu_0$  und für den Betrag des Wellenvektors im Vakuum



**Abbildung 3.6: Wellenpropagation.** Schematische Illustration zur Berechnung der fokalen Intensitätsverteilung bei der Fokussierung durch ein Objektiv mit Ein- und Austrittspupille, rekonstruiert nach Referenz [145]. Das gesamte Objektiv fungiert als Linsenoperator  $\mathbf{M}$ . Es können mehrere Materialien mit den Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_n$  und unterschiedlichen Schichtdicken  $d_n$  hinter der Austrittspupille simuliert werden.

$k_0^2 = |\vec{k}_0|^2 = \mu_0 \epsilon_0 \omega^2$  mit der Vakuumwellenlänge  $\lambda = 2\pi/k_0$ <sup>[126]</sup>. Nach Richards *et al.* berechnet sich die Feldverteilung im Bereich des Fokus in einem homogenen Medium nach<sup>[147]</sup>:

$$\vec{E}(\vec{r}) = -\frac{i}{2\pi} \iint_{\Omega} \frac{\vec{a}(k_x, k_y)}{k_z} \exp^{i\vec{k}\vec{r}} dk_x dk_y, \quad (3.15)$$

bzw. in Zylinderkoordinaten auf der Austrittspupille  $\vec{k} = (k_r, k_\phi, k_z)$  und im Fokusbereich  $\vec{r} = (r, \phi, z)$ <sup>[145]</sup>:

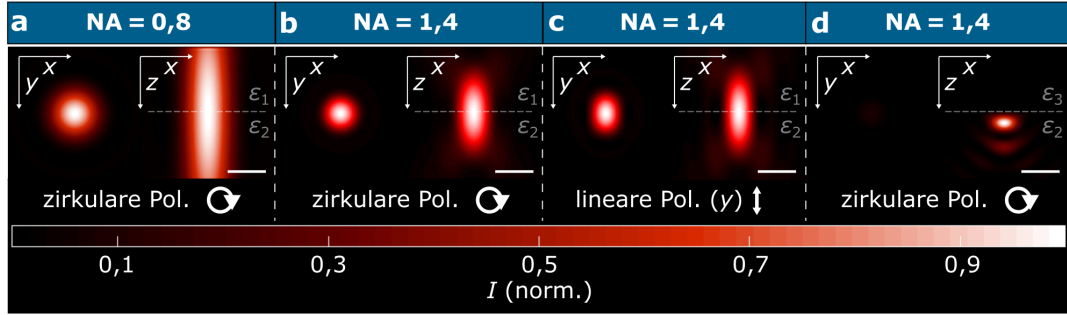
$$\vec{E}(\vec{r}) = -\frac{i}{2\pi} \iint_{\Omega} \frac{\vec{a}(k_r, k_\phi)}{k_z} \exp^{ik_r r \cos(k_\phi - \phi) + ik_z z} k_r dk_r dk_\phi, \quad (3.16)$$

mit  $\vec{a}$  als sog. Verstärkungsfaktor der ungestörten elektromagnetischen Welle<sup>[146,147]</sup> und  $k_z(k_x, k_y) = \sqrt{k^2 - k_r^2} = \sqrt{k^2 - k_x^2 - k_y^2}$ . Dabei ist der Integrationsbereich  $\Omega$  auf die Austrittspupille des Systems beschränkt. Die Übertragung der Welleninformation von der planaren Eintrittspupille des Objektivs, definiert durch  $\Omega'$ , zur mit dem Radius  $R$  gekrümmten Austrittspupille ( $\Omega$ ) entspricht einer Rotation der Feldverteilung um die Winkelachse  $\phi$  und wird durch die Propagationsmatrix  $\mathbf{M}$  beschrieben<sup>[145]</sup>. Unter zusätzlicher Berücksichtigung des Faktors  $\sqrt{k_z/k}$  durch die Abbesche Sinusbedingung (s. Referenz [148]) lässt sich das Integral schreiben als:

$$\vec{E}(\vec{r}) = -\frac{iR}{2\pi} \iint_{\Omega'} \frac{\mathbf{M} \cdot \vec{E}_0(k_r, k_\phi)}{\sqrt{k_z k}} \exp^{ik_r r \cos(k_\phi - \phi) + ik_z z} k_r dk_r dk_\phi, \quad (3.17)$$

wobei der Integrationsbereich  $\Omega'$  auf  $0 \leq k_\phi < 2\pi$  und  $0 \leq k_r < \text{NA} \cdot k_0$  beschränkt ist. Somit entspricht das Skalarprodukt der Feldverteilung auf der Eintrittspupille  $\vec{E}_0(k_r, k_\phi)$  mit der Propagationsmatrix  $\mathbf{M}$ , hier auch Linsenoperator genannt, der Feldverteilung auf der Austrittspupille  $\vec{E}_1(k_r, k_\phi) = \mathbf{M} \cdot \vec{E}_0(k_r, k_\phi)$ .

Werden nun verschiedene dielektrische Medien  $\epsilon_j$  während der Fokussierung durchdrungen, spaltet die Propagationsmatrix in entsprechend viele Teile  $\mathbf{M}_j^\pm$  auf, wobei  $j$  für die jeweilige Schicht mit der Dicke  $d$  und  $\pm$  jeweils für vorwärts- bzw. rückwärts propagierende Wellen



**Abbildung 3.7: PSF-Simulationen.** Beispielhafte Berechnung der fokalen Intensitätsverteilung für Objektive verschiedener numerischer Apertur (NA), verschiedener Materialgrenzflächen ( $\epsilon_1 \hat{=}$  Glas,  $\epsilon_2 \hat{=}$  Photolack und  $\epsilon_3 \hat{=}$  Titan) sowie linearer und zirkularer Polarisation. Die Maßstäbe entsprechen jeweils 500 nm.

steht. Die elektrische Feldverteilung im jeweiligen Medium ist somit<sup>[145]</sup>:

$$\vec{E}_j(\vec{r}) = -\frac{iR}{2\pi} \iint_{\Omega'} \frac{\exp^{irk_r \cos(k_\phi - \phi)}}{\sqrt{k_{z1} k_1}} \left[ \exp^{ik_{zj}z} \mathbf{M}_j^+ + \exp^{-ik_{zj}z} \mathbf{M}_j^- \right] \cdot \vec{E}_0(k_r, k_\phi) k_r dk_r dk_\phi, \quad (3.18)$$

mit der Propagationsmatrix<sup>[145]</sup>:

$$\mathbf{M}_j^\pm = \begin{pmatrix} g_j^{0\pm} - g_j^{2\pm} \cos(2k_\phi) & -g_j^{2\pm} \sin(2k_\phi) & 0 \\ -g_j^{2\pm} \sin(2k_\phi) & g_j^{0\pm} + g_j^{2\pm} \cos(2k_\phi) & 0 \\ -g_j^{1\pm} \cos(k_\phi) & -g_j^{1\pm} \sin(k_\phi) & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.19)$$

Dabei sind  $g_j^{i\pm}$  die effektiven Transmission- und Reflektionskoeffizienten im Medium  $j$  (vollständige Herleitung in Referenz [145]). Zur Lösung von Gleichung (3.18) wird das Doppelintegral ( $\iint_{\Omega} \dots := \iint_{\Omega} Y_{l,s}$ ) als inverse diskrete Fouriertransformation interpretiert und über den schnellen inversen Fouriertransformationalgorithmus (*inverse fast Fourier transform*, ifft) berechnet<sup>[149]</sup>:

$$\vec{E}_j(\vec{r}) := X_{p,q} = -\frac{iR}{2\pi} \frac{1}{m} \frac{1}{u} \sum_{l=1}^m \sum_{s=1}^u \beta_m^{(l-1)(p-1)} \beta_u^{(s-1)(q-1)} Y_{l,s}, \quad (3.20)$$

mit  $\beta_m = \exp^{2\pi i/m}$  und  $\beta_u = \exp^{2\pi i/u}$  als komplexe Einheitswurzel und  $p, q, l, s$  als Indizes der entsprechenden 2D Matrixeinträge. Dadurch muss nicht mehr jeder Punkt im Fokusbereich separat integriert werden, was unter Umständen einige Stunden Rechenzeit in Anspruch nimmt, sondern es werden direkt vollständige  $xy$ -Ebenen mit nur einer mathematischen Operation pro  $z$ -Koordinate berechnet. Somit reduziert sich die Gesamtrechenzeit der in dieser Dissertation gezeigten Simulationen von Stunden auf einige wenige Minuten.

Einige beispielhaft berechnete Punktspreizfunktionen sind in Abbildung 3.7 gezeigt. Dabei wurden zunächst unterschiedliche numerische Aperturen (0,8 und 1,4) für die bei der Zwei-Photonen Laserlithographie übliche zirkulare Polarisation eines Glas-Photolack Grenzflächensystems simuliert (a und b). Die erhöhte räumliche Ausdehnung der fokalen Intensitätsverteilung bei der kleineren NA ist deutlich zu erkennen, was im Fabrikationsprozess bei gleicher relativer Laserleistung, bezogen auf den Schwellenwert (vgl. Abschnitt 3.2.1), in entsprechend größeren Strukturdetails resultiert. Umgekehrt formuliert, führt eine hohe numerische Apertur zu kleineren Strukturdetails, was in einer ersten, naiven Näherung einer verbesserten Strukturierungsauflösung entspricht (s. Abschnitt 3.2.5 für die



exakte Unterscheidung zwischen Strukturdetails und Auflösung).

Der Einfluss der Polarisation der einfallenden Welle ist in Abb. 3.7 c gezeigt. Zwar ist die Intensität als zeitlich gemittelter Poynting Vektor (s. Abschnitt 3.2.1) auch bei linearer Polarisation rotationssymmetrisch um die optische Achse, jedoch trifft dies nicht auf die für die Photonenabsorption entscheidende Größe  $\langle |\vec{E}|^2 \rangle$  zu. Dementsprechend ist auch die fokale Feldverteilung nicht mehr rotationssymmetrisch, sondern in diesem Fall entlang der  $y$ -Achse elongiert und entlang der  $x$ -Achse gestaucht, sodass auch der Polymerisationsvoxel und damit die Fabrikationscharakteristik eine räumliche Anisotropie aufweist. Im Allgemeinen ist dies bei der additiven Fertigung von Nachteil und wird durch die Implementierung einer  $\lambda/4$ -Platte zur Umwandlung der linearen Polarisation in zirkuläre Polarisation umgangen (s. Abschnitt 4.1.1.2).

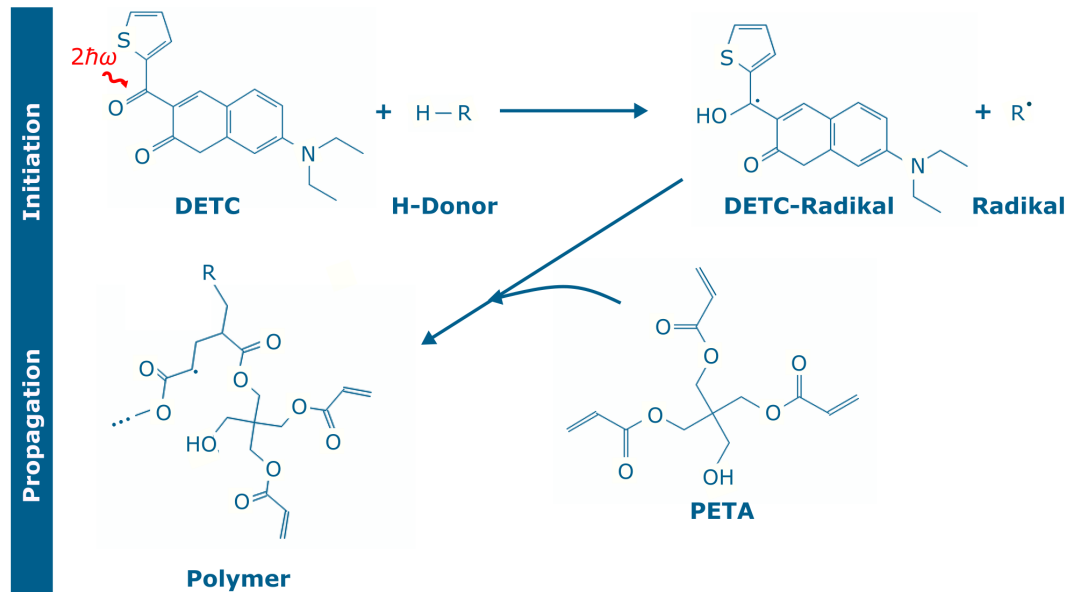
Abbildung 3.7 d zeigt die fokale Intensitätsverteilung an der Grenzfläche zwischen dem Photolack IP-Dip (Nanoscribe GmbH, Brechungsindex  $n_{\text{IP-Dip}} = 1,51$ <sup>[150]</sup>) und einem Titansubstrat ( $n_{\text{Ti}} = 3,08 + i4,01$ )<sup>[151]</sup>. Im Gegensatz zu den Glassubstraten ( $n_{\text{Glas}} = 1,52$ )<sup>[151]</sup> in Abb. 3.7 a-c kommt es aufgrund des hohen Brechzahlkontrastes zur Reflexion an der Grenzfläche, sodass die PSF mit sich selbst interferiert und sich eine gedämpfte stehende Welle am festem Ende bildet. Dies führt am Ort der Grenzfläche aufgrund des Phasensprungs von  $180^\circ$  stets zu einem Intensitätsminimum<sup>[126]</sup>. Bei der Fabrikation von Mikrostrukturen auf solchen reflektiven Oberflächen kann somit keine Haftung der ausgehärteten Harze mit den Substraten garantiert werden, was eine entsprechende Anpassung der Herstellungsstrategie erfordert.

### 3.2.4 Die Polymerisation

Nachdem in den vorherigen Abschnitten sowohl die generelle Wechselwirkung von Licht und Photolack, als auch die für den Fabrikationsprozess entscheidende fokale Intensitätsverteilung diskutiert wurden, behandelt dieser Abschnitt die resultierende photo-chemische Quervernetzung des Photolacks am Beispiel des bereits erwähnten IP-L 780 (Nanoscribe GmbH), was im Folgenden auch als Polymerisation bezeichnet wird.

Der im Lack enthaltene Photoinitiator 7-Diethylamino-3-Thenoylcoumarin (DETC)<sup>[120]</sup> ist ein sogenannter Typ-II Photoinitiator<sup>[152]</sup>, welcher über einen bimolekularen Prozess Radikale generiert<sup>[153]</sup>. Entsprechend ist ein Typ-I Photoinitiator, wie z.B. der weit verbreitete Irgacure 369, durch den photoinduzierten Zerfall in Radikale ohne die Beteiligung eines weiteren Moleküls charakterisiert, genannt Norrish-Typ-I-Reaktion<sup>[154]</sup>.

Für den IP-L780 Photolack gilt der in Abbildung 3.8 schematisch gezeigte Typ-II basierte Polymerisationsprozess. Zunächst wird die Energie des einfallenden Lichtimpulses  $2\hbar\omega$  via 2PA von der Ketoncarbonylgruppe ( $\text{C}=\text{O}$ ) zwischen dem Thiolphen und Naphthalingerüst aufgenommen<sup>[131]</sup> und das Photoinitiatormolekül somit in einen elektronisch angeregten Zustand gehoben (vgl. Abschnitt 3.2.1). Ein direkter Bindungsbruch wie beim Typ-I Photoinitiator wird dadurch jedoch noch nicht hervorgerufen, da die umliegenden CO-Arylbindungsenergien mit ca. 335-377 kJ/mol<sup>[155]</sup> zu stark sind. Aus diesem Grund wird für Typ-II Photoinitiatoren ein Coinitiator als Wasserstoffdonor benötigt, meist tertiäre Amine<sup>[155]</sup>. Dieser Coinitiator reagiert mit dem angeregten Photoinitiatormolekül und es entsteht ein reaktives Radikal ( $\text{R}^\cdot$ ), das die darauffolgende Polymerisation initiiert. Dabei bindet das Radikal an die Vinylgruppe ( $\text{CH}_2$ ) des ebenfalls im Photolack vorhandenen Monomers Pentaerythritol Triacrylat (PETA), sodass die Schale des Kohlenstoffatoms der resultierenden CH-Gruppe unvollständig besetzt ist<sup>[156]</sup>. An dieser Stelle kann daraufhin das nächste PETA-Molekül binden, das in diesem Zuge wieder ein reaktives Kohlenstoffatom generiert (Propagation in Abb. 3.8). Folglich entsteht durch diesen schrittweise ablaufenden Polymerisationsprozess ein stark quervernetztes Polymernetzwerk. Die Quervernetzung



**Abbildung 3.8: Polymerisation.** Typ-II Photoinitiator basierte Quervernetzung von Triacrylatmonomeren<sup>[155,157]</sup> zur Mikrostrukturierung beim direkten Laserschreiben. DETC: 7-Diethylamino-3-thenoylcoumarin, PETA: Pentaerythritol Triacrylat.

propagiert so lange, bis dem aktiven Teil der Kette bzw. dem Netzwerk keine weiteren Monomere zur Verfügung stehen, genannt *trapping*, oder bis sie durch ein weiteres Radikal terminiert werden. Dies kann entweder ein zweites angeregtes Photoinitiatormolekül oder eine zweite propagierende Polymerkette sein. Zusätzlich können inhibitorische oder retardierende Moleküle, wie z.B. Sauerstoff, die Polymerisation stoppen oder verzögern<sup>[157]</sup>. Insbesondere das Terminieren der Polymerisation z.B. durch ein Sauerstoffmolekül, wurde in Abschnitt 3.2.1 bereits als Quenchen eingeführt, jedoch gilt es diesen allgemeinen Effekt von der Inhibierung zu unterscheiden: Letzteres geschieht in den meisten kommerziellen Photolacken vorsätzlich durch die gezielte Hinzugabe von Inhibitoren, um die Haltbarkeit des Produktes zu erhöhen. Beim Quenchen hingegen handelt es sich um zusätzliche, zum Teil unerwünschte Terminierungen, die oft den jeweiligen Laborbedingungen (Temperatur, Luftfeuchtigkeit, etc.) geschuldet sind.

Nach Referenz [157] lässt sich der bisher beschriebene Polymerisationsprozess unter Vernachlässigung der 1PA, der direkten Wechselwirkung zwischen Licht und Monomer sowie der Diffusionseffekte auch über entsprechende Ratengleichungen beschreiben. Dabei wird das DETC-Photoinitiatormolekül  $P_{\text{DETC}}$  nach der 2PA mit der Ratenkonstante  $k_a$  zunächst in den angeregten Zustand  $P_{\text{DETC}}^*$  gehoben:



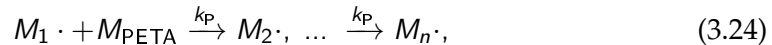
Mithilfe des Wasserstoffdonors ( $H-R$ ) entsteht daraufhin mit der Ratenkonstante  $k_R$  ein Initiierungsradikal  $R^\cdot$  und ein Radikal, das nicht zur Polymerisationspropagation beiträgt  $R'$ :



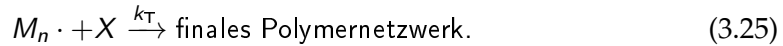
Das Initiierungsradikal startet die Polymerisation, indem es ein PETA-Monomer  $M_{\text{PETA}}$  mit der Ratenkonstante  $k_i$  bindet:



Daraufhin folgt die Polymerisationspropagation mit der Ratenkonstante  $k_P$ :



die letztlich mit der Ratenkonstante  $k_T$  terminiert wird:



Dabei beschreibt  $X$  entweder ein anderes Radikal (z.B. eine zweite Polymerkette), die Abwesenheit weiterer Monomerbausteine im reaktiven Volumen oder ein inhibierendes Molekül mit  $k_T$  als entsprechend summierte Ratenkonstante.

Alle in Abschnitt 3.2.1 genannten An- und Abregungsmöglichkeiten der Photoinitiator-moleküle (s. Abb. 3.5 b) werden bei dieser Betrachtung durch die Ratenkonstanten  $k_a$  und  $k_R$  berücksichtigt, sodass sich der Verbrauch von Monomeren und damit die allgemeine Polymerisationsrate als Summe der Initiations- und Propagationsraten berechnen lässt<sup>[157]</sup>:

$$-\frac{dM_{\text{PETA}}}{dt} = R_I + R_P. \quad (3.26)$$

Da ein einzelnes Initiierungsradikal zu einer Vernetzung von mehreren tausend Monomeren führt<sup>[158]</sup>, spielt die Initiationsrate eine entsprechend untergeordnete Rolle. Außerdem gilt für die Polymerisationsrate aufgrund der identischen Ratenkonstante aller einzelnen Propagationsschritte:

$$R_P = k_P [M \cdot] [M_{\text{PETA}}], \quad (3.27)$$

mit  $[M \cdot]$  bzw.  $[M_{\text{PETA}}]$  als jeweilige Radikal- bzw. Monomerkonzentrationen. In dieser Form ist die Gleichung jedoch nur bedingt nutzbar, da Radikalkonzentrationen sehr gering ( $\approx 10^{-8}$  molar<sup>[157]</sup>) und daher kaum messbar sind. Aus diesem Grund wird folgende Annahme getroffen<sup>[157]</sup>: Die Radikalkonzentration steigt bei der Initiierung rasant an, erreicht jedoch nahezu simultan einen konstanten Gleichgewichtszustand. Dadurch ist die Konzentrationsänderung während der Polymerisation null und es gilt für die Initiierungs- und Terminierungsraten<sup>[157]</sup>:

$$R_I = R_T = 2k_T [M \cdot]^2. \quad (3.28)$$

Der Faktor zwei folgt dabei der generellen Konvention zur paarweisen Radikalvernichtung<sup>[157]</sup>. Umformen und einsetzen in Gleichung (3.28) liefert schließlich einen sinnvollen Ausdruck für die Polymerisationsrate bei der Zwei-Photonen Laserlithographie<sup>[157]</sup>:

$$R_P = k_P [M_{\text{PETA}}] \left( \frac{R_I}{2k_T} \right)^{1/2} \quad (3.29)$$

und erlaubt die zeitabhängige Simulation der Polymerisation bzw. der zeitabhängigen Molekülkonzentrationen z.B. mithilfe von Monte-Carlo (s. Referenz [129] für entsprechende Ergebnisse).

### 3.2.5 Optische Auflösung und minimale Strukturdetails

Bei der additiven Fertigung und somit auch bei der Zwei-Photonen Laserlithographie handelt es sich in der Regel um sequentielle Fertigungsprozesse. Demnach werden einzelne Punkte oder Linien einer (Mikro-) Struktur seriell generiert. In diesem Zusammenhang ist die Unterscheidung zwischen der minimalen Strukturgröße, wie z.B. die Breite einer einzelnen Linie, und der Auflösung des Herstellungsprozesses von grundlegender Bedeutung. Die optische Auflösung ist als das Inverse des minimalen Abstands zweier einzelner Objekte definiert, den diese Objekte haben müssen, um als getrennt voneinander detektiert werden

zu können<sup>[55]</sup>. In analoger Weise kann die Auflösung bei der Zwei-Photonen Laserlithographie als inverser minimaler Abstand zweier gefertigter Strukturen definiert werden, die gerade noch räumlich voneinander getrennt sind<sup>[28]</sup>. Dies ist nicht zwingend an die minimale Strukturierungsgröße gekoppelt, da verschiedene Nebeneffekte einen reduzierenden Einfluss auf die Auflösung haben (s. Abschnitt 5.4).

Die bekannteste Formel zur Determinierung der Auflösung eines optisch abbildenden Systems geht auf die Publikation von Ernst Abbe aus dem Jahre 1883 zurück<sup>[16]</sup>. Er postulierte, dass zur Übertragung der lateralen Periodizität  $d_{\text{Abbe}}$  eines Gitters im Fokus einer Linse oder eines Objektivs mindestens die nullte und die beiden ersten Beugungsordnungen für den Betrachter benötigt werden. Wird das Beugungsbild wie in diesem Beispiel im Fokus oder in großer Entfernung vom Gitter betrachtet, gilt das Fraunhofer Beugungsintegral zur Berechnung der komplexen Amplitude der gebeugten Welle  $U(x, y, z)$  am Ort des Betrachters<sup>[126]</sup>:

$$U(x, y, z) \propto \iint_{\text{Apertur}} A(x', y') \exp^{-i\frac{2\pi}{\lambda}(lx' + my')} dx' dy'. \quad (3.30)$$

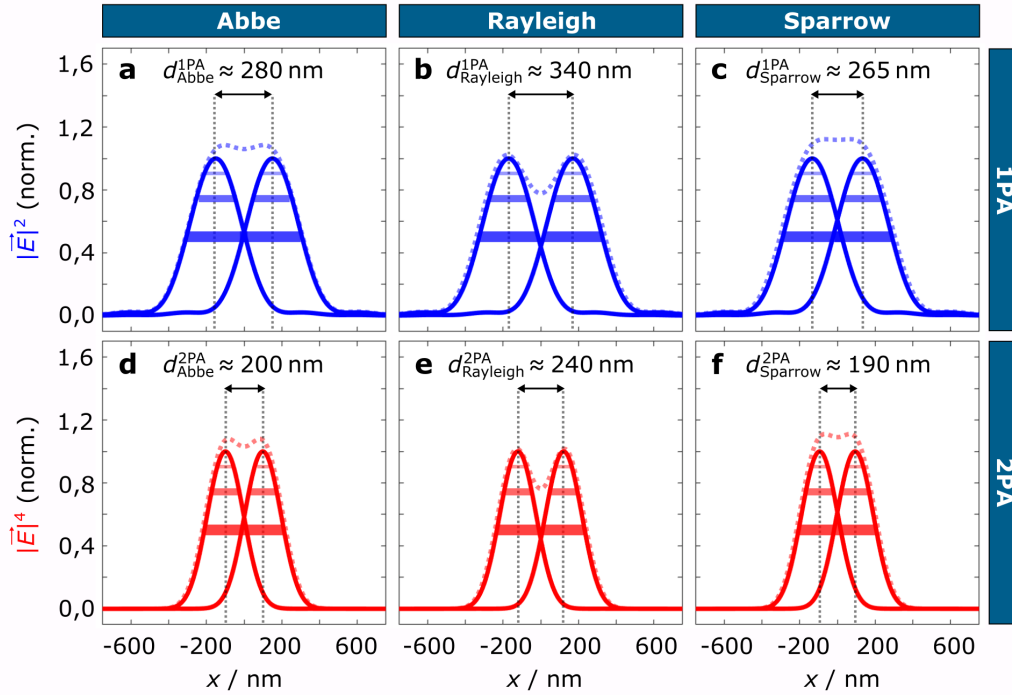
Dabei beschreibt  $A(x', y')$  die komplexe Amplitude der auf das Objektiv einfallenden Welle mit der Wellenlänge  $\lambda$ . Die Variablen  $l$  und  $m$  stehen für die Richtungskosinus des Punktes  $(x, y)$ . Daraus folgt die heute weit verbreitete und von der ISO genormte Abbe Bedingung für die minimal auflösbare Gitterperiodizität<sup>[16,17]</sup>:

$$d_{\text{Abbe}} \geq \frac{\lambda}{2n \sin(\alpha)} = \frac{\lambda}{2 \text{NA}}, \quad (3.31)$$

mit  $n$  als Brechungsindex des Materials (meist Luft oder Öl),  $\alpha$  als halber Öffnungswinkel des Objektivs und  $\text{NA} := n \sin(\alpha)$  als numerischer Apertur.

In dieser Dissertation wurde stets eine nominelle Wellenlänge von  $\lambda = 780 \text{ nm}$  und ein Objektiv mit  $\text{NA} = 1,4$  verwendet (s. Abschnitt 4.1.1), sodass sich  $d_{\text{Abbe}} = 280 \text{ nm}$  als theoretischer Minimalabstand ergibt.

Abbes Ansatz lässt sich näherungsweise auf die Laserlithographie übertragen: Bei entsprechender Zeitumkehr des Gedankenexperimentes propagieren nun die nullte und die beiden ersten Beugungsordnungen rückwärts durch das Objektiv in die fokale Ebene und interferieren zu einem Intensitätsgitter derselben kritischen Periodizität. Dieses Intensitätsgitter kann als parallele, „*single shot*“ Belichtung des Photolacks interpretiert werden, sodass das resultierende additiv gefertigte Gitter dem minimal möglichen Abstand zweier (oder mehrerer) Strukturen entspricht. Diese Herangehensweise berücksichtigt jedoch keinerlei Materialantwort, wie z.B. die Diffusion der Moleküle im Photolack. Außerdem wird bei der Zwei-Photonen Laserlithographie meist seriell und nicht in der parallelen *single shot* Konfiguration gefertigt, sodass die Auflösung nach Abbe lediglich als grober Richtwert aufzufassen ist. Die Aushärtung des Photolacks wird durch die Belichtungs-dosis  $D$  bestimmt und ist für die Ein-Photonen Absorption proportional zur fokalen Intensitätsverteilung  $|\vec{E}|^2$  und der Belichtungsdauer  $T$ . Somit kann Gleichung (3.31) auch als minimaler Abstand zweier Fokusse aufgefasst werden und ist in Abbildung 3.9 a dargestellt. Die Daten basieren auf der Simulation der PSF nach Abschnitt 3.2.3 und zeigen jeweils zwei laterale PSF-Querschnitte in der Fokusebene (durchgezogene Verläufe). Die Summe beider Querschnitte ist zusätzlich als gestrichelte Linie angedeutet. Zudem ist die in Abschnitt 3.2.1 eingeführte nichtlineare Schwellenwertcharakteristik der Photolacke durch die horizontal verlaufenden Balken eines jeden Intensitätsquerschnittes illustriert. Liegt die Polymerisationsschwelle z.B. bei 50 % des in Abb. 3.9 a genormten lateralen Intensitätsquerschnittes (unterster Querbalken), so entspricht die resultierende Linien- bzw. Strukturbreite der Halbwertbreite (*full width at half maximum*, FWHM) dieses Querschnittes. Um bei dem



**Abbildung 3.9: Laterale Auflösung.** Simulation der Auflösungskriterien nach (a, d) Abbe<sup>[16,17]</sup>, (b, e) Rayleigh<sup>[17,18]</sup> und (c, f) Sparrow<sup>[17,19]</sup> für die fokale Intensitätsverteilung bei der Ein-Photonen (erste Zeile) und Zwei-Photonen Absorption (zweite Zeile). Alle Fokussabstände wurden jeweils um zusätzliche 20 nm räumlich voneinander getrennt, um die Minima der summierten Intensitäten (farblich gestrichelte Kurven) besser erkennen zu können. Die horizontalen Balken stellen beispielhafte Polymerisationsschwellenwerte beim direkten Laserschreiben dar und entsprechen in grober Näherung der minimalen Strukturbreite in x-Richtung.

simplen Gittermodell von Abbe zu bleiben, folgt die Intensität des Interferenzgitters im Fokus einer  $\cos^2(\pi x/d_{\text{Abbe}})$  Abhängigkeit, sodass sich die jeweils maximale FWHM zweier Strukturen im Abstand  $d_{\text{Abbe}}$  nach<sup>[28]</sup>:

$$\text{FWHM} = d_{\text{Abbe}} \cdot \frac{2 \cdot \arccos(\sqrt{0,5})}{\pi} = \frac{d_{\text{Abbe}}}{2} = \frac{\lambda}{4 \text{NA}} \quad (3.32)$$

zu ungefähr 140 nm berechnet. Die Breite der auf  $N$ -Photonen-Absorption basierenden Polymerisationslinien, bzw. die entsprechende minimale Strukturgröße (hier entlang  $x$ ) skaliert jedoch mit der Belichtungs dosis des Laserpulses gemäß<sup>[125]</sup>:

$$D(x) \propto \int_{\text{Puls}} I(x, t)^N dt = (I_0 \cdot f(x))^N \int_{\text{Puls}} g(t)^N dt, \quad (3.33)$$

wobei  $I(x, t) = I_0 \cdot f(x) \cdot g(t)$  die Intensitätsverteilung des Laserfokus während des Pulses,  $I_0$  die Spitzenintensität und  $f(x)$  bzw.  $g(t)$  einheitslose Funktionen für das Raum- bzw. Zeitprofil des Pulses sind und zwischen 0 und 1 variieren. Daraus ergibt sich durch Integrieren<sup>[125]</sup>:

$$D(x) \propto (I_0 \cdot f(x))^N \cdot c_N, \quad (3.34)$$

mit  $c_N$  als Integrationskonstante. Das räumliche Profil des Pulses entspricht bei der Laserlithographie (und auch in Abbildung 3.9) typischerweise einem Gaußprofil mit dem

Strahltaillenradius  $\omega_0$  und der Halbwertsbreite  $\sqrt{2 \ln 2} \omega_0$ , sodass sich für die Belichtungs dosis<sup>[125]</sup>

$$D(x) \propto \left( I_0 \exp \left( -\frac{2x^2}{\omega_0^2} \right) \right)^N \cdot c_N \quad (3.35)$$

ergibt. Die oben genannte Schwellenwertintensität kann nach Gleichung (3.33) in eine Schwellenwertdosis überführt werden:  $D_{\text{Schwelle}} \propto I_{\text{Schwelle}}^N \cdot c_N$ , sodass sich mit  $D_{\text{Schwelle}} = D(x)$ <sup>[125]</sup>

$$I_{\text{Schwelle}}^N \cdot c_N = \left( I_0 \exp \left( -\frac{2x^2}{\omega_0^2} \right) \right)^N \cdot c_N \quad (3.36)$$

und damit

$$w(l_0) = 2x = \omega_0 \sqrt{2 \ln \left( \frac{I_0}{I_{\text{Schwelle}}} \right)} \quad (3.37)$$

für die Linienbreite  $w$  ergibt<sup>[125]</sup>. Eine Reduzierung der Spitzenintensität führt demnach zu einer Verschiebung der horizontalen Balken in Abb. 3.9 zu beispielsweise 75 % (zweiter Querbalken), 90 % (oberster Querbalken) oder höher, sodass theoretisch unbegrenzt kleine Linienbreiten bzw. Strukturdetails erzeugt werden können. Im Gegensatz dazu bleibt die Auflösung des Fertigungsprozesses aufgrund der optischen Beugungsgrenze jedoch stets limitiert.

Basierend auf den Intensitätsquerschnitten der Fokusse haben sich neben Abbe noch zwei weitere Auflösungskriterien etabliert und finden sich in der heutigen ISO-Normung<sup>[17]</sup>. So besagt das in Abb. 3.9 b aufgeführte Rayleigh Kriterium aus dem Jahre 1879, dass das Maximum eines zweiten Fokus räumlich mindestens so weit vom ersten Fokus entfernt sein muss, dass das Maximum mit dem Minimum des ersten zusammenfällt<sup>[17,18]</sup>:

$$d_{\text{Rayleigh}} \geq \frac{1,22 \lambda}{2n \sin(\alpha)} = \frac{1,22 \lambda}{2 \text{NA}} \approx 340 \text{ nm}. \quad (3.38)$$

Beim sogenannten Sparrow Kriterium von 1916 müssen die Fokusse mindestens so weit voneinander entfernt sein, dass ihre Summe ein lokales Minimum zwischen den Einzelfokussen aufweist (s. Abb. 3.9, c)<sup>[17,19]</sup>:

$$d_{\text{Sparrow}} \geq \frac{0,95 \lambda}{2n \sin(\alpha)} = \frac{0,95 \lambda}{2 \text{NA}} \approx 265 \text{ nm}. \quad (3.39)$$

Im Gegensatz zur 2D Mikroskopie, auf der die Herleitung dieser Kriterien beruht, handelt es sich bei der Zwei-Photonen Laserlithographie jedoch um eine 3D Fertigungstechnologie. Demzufolge muss in diesem Zusammenhang zusätzlich zwischen der bisher betrachteten lateralen Auflösung und der axialen Auflösung entlang der z-Richtung unterschieden werden. Wie aus der numerischen Simulation aus Abschnitt 3.2.3 bereits hervorgeht, ist der Fokus und damit auch der Polymerisationsvoxel während des Herstellungsprozesses keine Kugel, sondern ein entlang der optischen Achse elongiertes Ellipsoid (s. Abb. 3.7). Aufgrund der Apertur des Systems ist die Bandbreite der  $k_z$  Komponenten durch das Objektiv begrenzt, sodass auch die axiale Auflösung entsprechend stärker limitiert ist, als die laterale. Bei einem sogenannten  $4\pi$ -Aufbau wird diese Limitierung umgangen, indem zwei Objektive gegenüber positioniert werden. Dadurch können sowohl positive als auch negative  $k_z$  Komponenten zur Abbildung verwendet werden, sodass sich die namensgebende Bandbreite zu  $\Delta k_z = 2|\vec{k}| = 4\pi n/\lambda$  berechnet. Dieser Aufbau ist jedoch bei der Zwei-Photonen Laserlithographie aus experimenteller Sicht sehr unwahrscheinlich, sodass sich die Bandbreite hier zu  $\Delta k_z^{\text{DLW}} = |\vec{k}| - |\vec{k}| \cdot \cos \alpha = (1 - \cos \alpha) \cdot 2\pi n/\lambda$  ergibt. Daraus folgt für den

minimalen Abstand zweier aufgelöster Fokusse entlang der optischen Achse<sup>[28]</sup>:

$$d_z \geq \frac{2\pi}{\Delta k_z} = \frac{\lambda}{n(1 - \cos \alpha)} = \frac{\lambda}{n - \sqrt{n^2 - \text{NA}^2}} \approx 810 \text{ nm}. \quad (3.40)$$

Ein idealisiertes Objektiv, das den ganzen Halbraum fokussiert oder ein adäquater Brechungsindex für den  $n = \text{NA}$  gilt, führt folglich zu einem axialen Minimalabstand von  $d_z = 2 \cdot d_{xy}$ . In den meisten Fällen, so auch bei den Lithographie-Aufbauten in dieser Dissertation, ergibt sich jedoch aufgrund der leicht unterschiedlichen Brechzahlen von Glas, Photolack und Immersionsöl sowie nicht idealisierter Systeme ein experimentelles Aspektverhältnis von ungefähr  $d_z/d_{xy}^{\text{Abbe}} \approx 2,9$ .

Sowohl das Auflösungskriterium nach Rayleigh, als auch das nach Sparrow setzen analog zu Abbe eine parallele *single shot* Belichtung voraus und berücksichtigen keinerlei Materialantwort der Photolacke. Daher sind diese Definitionen ebenfalls lediglich als Näherung für die Zwei-Photonen Laserlithographie zu verstehen, können diesem Fertigungsprozess jedoch noch weiter angenähert werden: Unter Berücksichtigung der nichtlinearen Zwei-Photonen Absorption ändern sich die Definitionen der Auflösung und Halbwertsbreiten, da die Polymerisationsdosis  $D$  nun mit  $I^2$  skaliert. Die Intensität des Interferenzgitters in der Fokusebene wird demnach nicht mehr durch das Kosinusquadrat, sondern durch  $\cos^4(\pi x/d_{xy})$  beschrieben, was in der zweiten Zeile in Abb. 3.9 an den steiler an- und abfallenden Intensitätsverläufen zu erkennen ist. Dementsprechend verkleinert sich die maximale Halbwertsbreite der gerade noch aufgelösten Strukturen um den Faktor  $1/\sqrt{2}$  zu<sup>[159]</sup>:

$$\text{FWHM}_{2\text{PA}} = d_{xy} \cdot \frac{2 \cdot \text{acos}(\sqrt[4]{0,5})}{\pi} \approx \frac{d_{xy}}{2,75} = \frac{\lambda}{5,5 \text{ NA}} \approx 100 \text{ nm}. \quad (3.41)$$

In der Folge ergeben sich für die drei Auflösungskriterien ebenfalls um den Faktor  $1/\sqrt{2}$  verbesserte Werte:

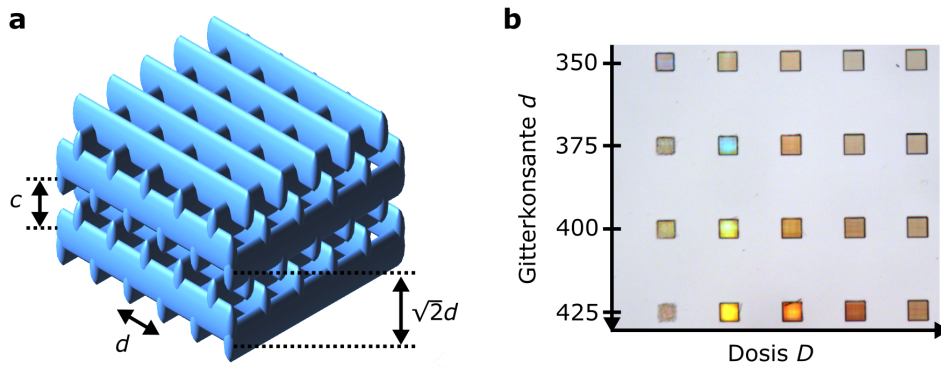
$$d_{xy,\text{Abbe}}^{2\text{PA}} \geq \frac{\lambda}{\sqrt{2} \cdot 2 \text{ NA}} \approx 200 \text{ nm}, \quad (3.42)$$

$$d_{xy,\text{Rayleigh}}^{2\text{PA}} \geq \frac{1,22 \lambda}{\sqrt{2} \cdot 2 \text{ NA}} \approx 240 \text{ nm}, \quad (3.43)$$

$$d_{xy,\text{Sparrow}}^{2\text{PA}} \geq \frac{0,95 \lambda}{\sqrt{2} \cdot 2 \text{ NA}} \approx 190 \text{ nm}. \quad (3.44)$$

Da es bisher keine von der ISO genormte Auflösungsdefinition für dreidimensionale Fertigungstechnologien gibt, die zusätzlich die Materialantwort berücksichtigt, dienen die Gleichungen (3.42), (3.43) und (3.44) als verbesserte Richtwerte zur Bestimmung der lateralen Fabrikationsauflösung der Zwei-Photonen Laserlithographie. Ein entsprechender Vorschlag zur Schließung dieser mit der industriellen Entwicklung an Relevanz zunehmender Definitionslücke, wird im Rahmen dieser Dissertation in Kooperation mit der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) in Abschnitt 6.3.3 diskutiert.

Die laserlithographische Herstellung von 2D Gittern gestaltet sich prinzipiell einfach, wohingegen die Herstellung von Strukturen zur Bestimmung der axialen Auflösung (Gl. (3.40)) nur mit Stützstrukturen möglich ist. Aus diesem Grund hat sich in den letzten Jahren mit dem sogenannten *woodpile* ein photonischer Kristall als Indikator für die axiale Auflösung und die generelle Strukturqualität etabliert. Grundsätzlich handelt es sich bei photonischen Kristallen um Strukturen mit einer periodischen Variation der Permittivität  $\epsilon$ <sup>[160]</sup>, was in Abbildung 3.10a schematisch dargestellt ist. Die Propagation einer elektromagnetischen



**Abbildung 3.10: Woodpiles.** (a) Schematischer Aufbau eines photonischen Kristalls, genannt *woodpile*. Die Gitterkonstante  $d$  entspricht dem lateralen Abstand zweier benachbarter Linien, die Höhe einer Einheitszelle ist mit  $c$  gekennzeichnet. Aufgrund der kubisch-flächenzentrierten Anordnung berechnet sich der axiale Abstand zweier benachbarter Ebenen nach  $d_z = \sqrt{2}d/4$ . Eine Variation der Gitterkonstante  $d$  oder eine Änderung der Polymerisationsdosis  $D$  führt zu einer Verschiebung der Periodizität im Kristall und resultiert in entsprechend verschobenen optischen Eigenschaften, die in (b) in der Form reflektiver, lichtmikroskopischer Aufnahmen additiv gefertigter *woodpiles* visualisiert sind.

Welle der Form  $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}) \exp^{-i\omega t}$  und  $\vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{H}(\vec{r}) \exp^{-i\omega t}$  mit der Frequenz  $\omega$  durch einen solchen photonischen Kristall kann unter Verwendung der dritten und vierten Maxwell Gleichung (Gl. (3.7) und Gl. (3.8)) und der Definitionen  $\vec{B} = \mu_0 \mu \vec{H}$  mit  $\mu = 1$  und  $\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E}$  durch die Wellengleichungen

$$\frac{1}{\epsilon} \nabla \times (\nabla \times \vec{E}) = \frac{\omega^2}{c_0^2} \vec{E}, \quad (3.45)$$

$$\nabla \times \left( \frac{1}{\epsilon} \nabla \times \vec{H} \right) = \frac{\omega^2}{c_0^2} \vec{H} \quad (3.46)$$

beschrieben werden<sup>[160]</sup>. Für die translationssymmetrische Periodizität  $\epsilon(\vec{r}) = \epsilon(\vec{r} + \vec{R})$  des photonischen Kristalls in Abb. 3.10 a mit  $\vec{R}$  als Gittervektor, löst ein Ansatz periodischer Bloch-Funktionen der Form

$$\vec{H}(\vec{r}) = \vec{h}_k(\vec{r}) \cdot \exp^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (3.47)$$

mit  $\vec{h}_k(\vec{r}) = \vec{h}_k(\vec{r} + \vec{R})$  das Eigenwertproblem in Gleichung (3.46)<sup>[160]</sup>. Eine Auftragung der berechneten Eigenfrequenzen  $\omega(\vec{k})$  gegen  $\vec{k}$  für die erste Brillouinzone zeigt die entsprechenden photonischen Bänder des Kristalls. Analoges Vorgehen löst die Gleichung für das elektrische Feld (Gl. (3.45)), jedoch ist die Matrix zur Lösung dieses Eigenwertproblems im Gegensatz zur Lösung über das Magnetfeld nicht hermitisch und dadurch deutlich schwerer zu lösen<sup>[161]</sup>. Mithilfe der photonischen Bänder können z.B. spektrale Bereiche berechnet werden, in denen bestimmte Lichtfrequenzen in bestimmte Richtungen nicht propagieren können. Man spricht von sogenannten Bandlücken oder Stoppbändern, deren Auswirkung beispielhaft in Abbildung 3.10 b gezeigt ist. In diesem Fall ist die Transmission der Frequenzen für blaues, gelbes, bzw. oranges Licht durch den *woodpile* aufgrund des jeweiligen Stoppbandes nicht möglich, sodass bei Bestrahlung mit Weißlicht ebendiese Frequenzen reflektiert werden müssen (Absorption vernachlässigt). Ist eine Propagation des Lichtes in alle Raumrichtungen nicht möglich, spricht man von einer vollständigen Bandlücke<sup>[141]</sup>. Bezogen auf die Zwei-Photonen Laserlithographie wird die oben genannte Strukturperiodizität durch die Fabrikation selbst bestimmt. Einzelne Balken werden mit einem lateralen Abstand von  $d$  (Gitterkonstante) additiv gefertigt, sodass die finale Struktur periodisch



zwischen der Permittivität des ausgehärteten Photolacks und der von Luft variiert. Die axiale Periodizität berechnet sich aufgrund der kubisch-flächenzentrierten Geometrie in Abhängigkeit des lateralen Gitterabstandes gemäß  $d_z = \sqrt{2} \cdot d/4$ . Sofern die in Reflexion betrachtete Farberscheinung keiner Beugung an der (den) obersten Lage(n) des Kristalls zugeordnet werden kann und mit den theoretischen Erwartungen der Bandlücke(n) im Rahmen der Fabrikationsgenauigkeit übereinstimmt, gilt die Farberscheinung als erster Indikator eines aufgelösten *woodpiles*. Zeigt das zugehörige Spektrum in Reflexion ein passendes Maximum und in Transmission ein passendes Minimum, kann die Struktur definitiv als aufgelöst betrachtet werden. Je nach Gitterkonstante, Linienbreite und -elongation ändert sich jedoch die Periodizität und folglich der spektrale Bereich des Stoppbandes und somit die reflektierte Farbe. Wird die Gitterkonstante zu klein gewählt, sind die einzelnen Linien entweder lateral oder axial nicht mehr voneinander getrennt, sodass folglich kein Stoppband mehr entsteht und der *woodpile* als nicht aufgelöst zu interpretieren ist. Zudem kann die farbliche Homogenität der Reflexion über die gesamte Querschnittsfläche des *woodpiles* als Maß für die generelle Strukturqualität aufgefasst werden<sup>[28]</sup>.

### 3.3 STED inspirierte Zwei-Photonen Laserlithographie

In diesem Abschnitt sollen die physikalischen und chemischen Grundlagen des nobelpreisgekürnten Prinzips der gezielten Abregung von Molekülen durch stimulierte Emission (*stimulated emission depletion*, STED) zunächst zur Verbesserung der Auflösung in der Mikroskopie erläutert werden. Dies soll daraufhin als Inspiration und Motivation für den Transfer dieses Prinzips in die Zwei-Photonen Laserlithographie dienen. Da dieser Transfer bereits von anderen Forschungsgruppen gezeigt wurde, soll im Anschluss ein Überblick der bisher veröffentlichten Ergebnisse gegeben werden. Darauf aufbauend werden die bis dato existierenden Schwierigkeiten und Probleme identifiziert, welche im Rahmen dieser Dissertation angegangen werden. Da auch bei der STED inspirierten Zwei-Photonen Laserlithographie die fokalen Intensitätsverteilungen von hoher Relevanz sind, wird abschließend die Algorithmik zur numerischen Berechnung von Phasenmasken für die experimentelle Realisierung verschiedener Punktspreizfunktionen eingeführt.

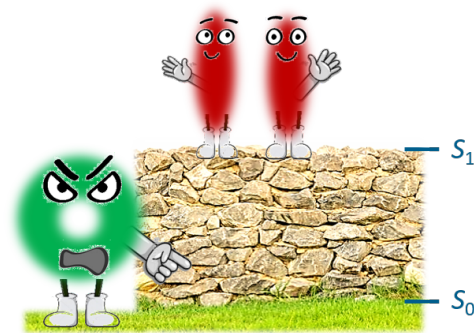


Abbildung 3.11: Gimmick zur Abregung durch stimulierte Emission (STED).

#### 3.3.1 Von der Mikroskopie...

Stefan W. Hell und Jan Wichmann legten im Jahre 1994 die theoretischen Grundlagen für die hochauflösende STED Mikroskopie<sup>[162]</sup>. Der Name STED ist dabei ein Akronym für *stimulated emission depletion* und beschreibt die (gezielte) Abregung bzw. Deaktivierung angeregter Moleküle durch stimulierte Emission. Fünf Jahre später wurde die Theorie von Stefan W. Hell und Thomas Klar experimentell belegt<sup>[22]</sup>, wofür Hell im Jahre 2014 mit dem Nobelpreis für Chemie „for the development of super-resolved fluorescence microscopy“<sup>[20]</sup> ausgezeichnet wurde<sup>1</sup>. Ebenfalls Preisträger waren die Wissenschaftler William E.

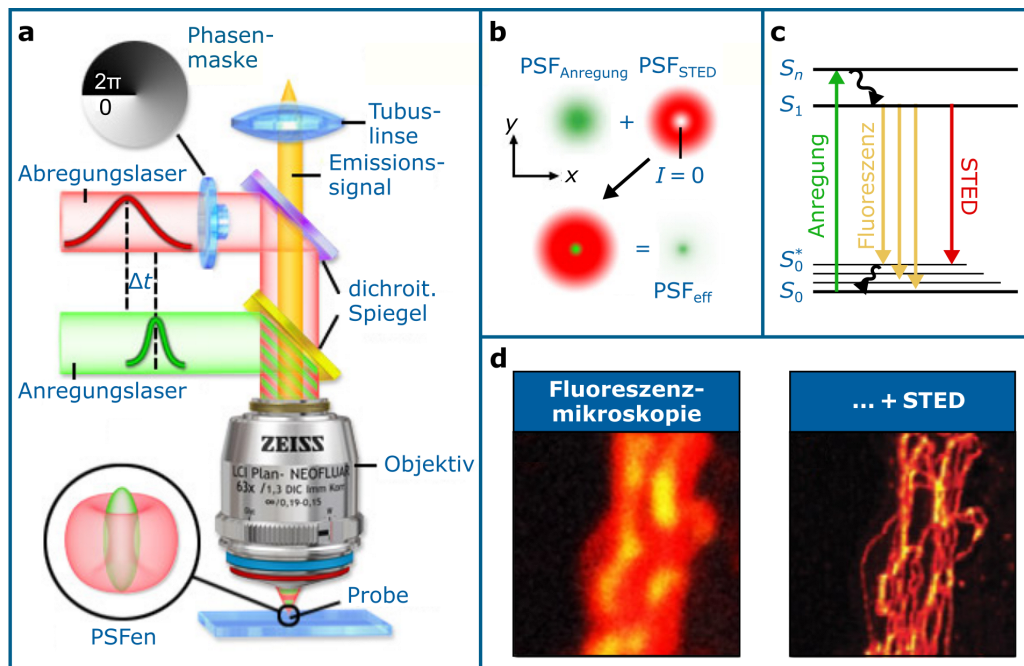
1 Dabei wird jedoch meist übersehen, dass der Chemiker Victor Okhonin vom Institute of Biophysics (USSR Academy of Sciences, Siberian Branch, Krasnoyarsk) bereits im Jahre 1986 die STED Idee in der Sowjetunion patentiert hatte<sup>[163]</sup>.

Moerner und Eric Betzig, die die optische Auflösungsgrenze mithilfe der Einzelmolekülmikroskopie überwinden konnten. Moerner entdeckte die Möglichkeit der gezielten Ein- und Ausschaltung der Fluoreszenz bei einer bestimmten Variante des *green fluorescence proteins*: Bei einer Anregung mit Licht der Wellenlänge 488 nm fluoresziert das Protein. Diese Fluoreszenz erlischt jedoch nach einiger Zeit und das Protein kann unabhängig von der Belichtungsdauer und -intensität zu keiner erneuten Fluoreszenz gebracht werden. Erst durch einer Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 405 nm wird das Protein wieder in seinen anfänglichen, Fluoreszenz erlaubenden Zustand gebracht. Darauf aufbauend entwickelte Betzig ein Mikroskopieverfahren, bei dem diese Art der Moleküle die entscheidende Rolle spielt: Durch eine schwache Belichtung wird lediglich ein Teil der in der zu untersuchenden Probe eingebrachten Fluoreszenzmoleküle zur Fluoreszenz angeregt. Aufgrund der geringen Anzahl angeregter Moleküle sind ihre lateralen Abstände mit hoher Wahrscheinlichkeit größer als der minimal auflösbare Abstand. Da diese Moleküle bei einer darauffolgenden erneuten schwachen Belichtung nicht mehr fluoreszieren können, fluoreszieren stattdessen andere, noch nicht „ausgeschaltete“ Moleküle. Eine Überlagerung der dadurch gewonnenen Einzelbilder erlaubt die Überwindung der optischen Auflösungsgrenze und führt zu einer sehr hoch aufgelösten Abbildung der Probe<sup>[20]</sup>.

Die Polymerisation bei der Zwei-Photonen Laserlithographie ist jedoch nicht durch die genannten Fluoreszenzmoleküle zu initiiert und die notwendige Mehrfachbelichtung würde den Fertigungsprozess massiv verlangsamen. Daher wird das Konzept der Einzelmolekülmikroskopie von Moerner und Betzig zur Auflösungsverbesserung in der Laserlithographie als ungeeignet erachtet, wohingegen das Prinzip der stimulierten Emission von Hell deutlich vielversprechender ist.

Das Grundprinzip der STED Mikroskopie ist in Abbildung 3.12 dargestellt und kann in erster Näherung als Erweiterung der Fluoreszenzmikroskopie aufgefasst werden. Ein STED Mikroskop kennzeichnet sich meist durch einen gepulsten Anregungslaserstrahl mit Pulslängen im Bereich von Picosekunden sowie einer Wellenlänge, die typischerweise im grünen Spektralbereich liegt<sup>[164]</sup>. Der schematische Aufbau ist in Abb. 3.12 a skizziert, wobei der Strahlengang des roten Anregungslasers zunächst in einem Gedankenexperiment ignoriert wird. Das grüne Anregungslicht wird aufgrund der Wellenlänge von den gängigsten Fluoreszenzmolekülen in der zu untersuchenden Probe meist *via* Ein-Photonen Absorption (1PA) absorbiert (vgl. Abb. 3.5 in Abschnitt 3.2.1), sodass Elektronen vom Grundzustand  $S_0$  in einen elektronisch angeregten Zustand  $S_1$  oder  $S_n$  gehoben werden (Abb. 3.12 c). Von dort relaxieren diese strahlungsfrei binnen  $\approx 1$  ps<sup>[22]</sup> in das niedrigste Vibrationsniveau des  $S_1$ -Zustandes (Schwingsrelaxation, s. Abschnitt 3.2.1). Dieser Zustand stellt den eigentlichen Ausgangszustand für die Fluoreszenz dar und ermöglicht die Relaxation in ein Vibrationsniveau des Grundzustands  $S_0^*$  binnen  $2$  ns<sup>[162]</sup> unter Aussendung von Photonen<sup>[165]</sup>. Je schärfer der Anregungslaser auf die Probe fokussiert wird, desto kleiner ist das Fluoreszenzvolumen, was bei einer Abrasterung der Probe zu einer entsprechend hohen, jedoch beugungslimitierten Auflösung führt. Eine solche fluoreszenzmikroskopische Aufnahme ist beispielhaft von röhrenförmigen Proteinkomplexen (Mikrotubuli) in Abb. 3.12 d links gezeigt, die mit weiteren Filamenten das Cytoskelett eukaryotischer Zellen bilden.

Um die Auflösung zu verbessern und die optische Auflösungsgrenze zu durchbrechen, kombinierten Hell und Klar die Fluoreszenzmikroskopie mit einem Abregungslaser (Abb. 3.12 a). Die Wellenlänge dieses Lasers wird dabei so gewählt, dass sie der Energiedifferenz zwischen dem Vibrationsgrundniveau des  $S_1$ -Zustandes und einem Vibrationsniveau des  $S_0$ -Zustandes entspricht (rot dargestellt in Abb. 3.12). Die abregenden Laserpulse werden in Bezug auf die Anregungspulse zeitlich versetzt ( $\Delta t$ ), sodass die oben genannte Relaxationszeit in den Fluoreszenzzustand von einigen Pikosekunden gewährleistet werden kann. Daraufhin werden die angeregten Moleküle in einem bestimmten lokalen Bereich über



**Abbildung 3.12: STED Prinzip.** Schematischer, experimenteller Aufbau eines STED Mikroskops (a) mit einem  $TEM_{00}$  Fokus zur Molekülanregung und einem *doughnut* Fokus zur Abregung (b). Das entsprechende, vereinfachte Energieniveauschema (Jablonski Diagramm<sup>[166]</sup>) ist in (c) gezeigt. Im Vergleich zu einem mikroskopischen Fernfeldbild (d) ist die Aufnahme durch das STED Mikroskop deutlich besser aufgelöst (e), rekonstruiert nach den Referenzen [28, 164].

stimulierte Emission in den Grundzustand befördert, bevor sie den Fluoreszenzrelaxationsprozess durchlaufen (Abb. 3.12 c). Weist der abregende Laserfokus eine Intensitätsverteilung mit einer räumlich begrenzten Nullstelle auf, kann das effektive Anregungsvolumen in Abhängigkeit der Abregungslaserleistung so weit verkleinert werden (Abb. 3.12 b), dass das optische Beugungslimit durchbrochen wird<sup>[22,162]</sup>. Abbildung 3.12 d zeigt rechts die entsprechend höher aufgelöste Aufnahme derselben Mikrotubuli unter Verwendung des sogenannten *doughnut* Fokus als abregende Intensitätsverteilung.

Das Abbesche Auflösungs-gesetz lässt sich nach Hell folgendermaßen für die STED Mikroskopie modifizieren<sup>[167]</sup>:

$$d_{\text{Abbe}}^{\text{STED}} = \frac{\lambda}{2 \text{NA} \sqrt{1 + \frac{I}{I_{\text{sätt}}}}}, \quad (3.48)$$

wobei  $I$  die maximale Intensität des STED Fokus und  $I_{\text{sätt}}$  die Sättigungsintensität ist. Letztere ist als diejenige STED Intensität definiert, bei der das Maß der Fluoreszenz auf die Hälfte abfällt und skaliert linear mit dem inversen Absorptionsquerschnitt. Es handelt sich aufgrund der Einzelphotonenabsorption zur Abregung der Moleküle um einen linearen optischen Effekt<sup>[167]</sup>: Analog zu der in Abschnitt 3.2.2 beschriebenen Bestimmung der Zwei-Photonen Absorptionsstreuordnung, ist  $m/2$  bei der  $1PA = 1$ , folglich die Ordnung  $n = m - 1 = 1$  und somit die Abregung *via* stimulierter Emission ein  $\chi^{(1)}$  Prozess<sup>[143]</sup>.

Mithilfe des STED Konzeptes wurden laterale Auflösungen von bis zu  $1/2,4 \text{ nm}^{-1}$  mit sichtbarem Licht erreicht, was gegenüber der entsprechenden nicht-STED Konfiguration einer Verbesserung um den Faktor 67 entspricht<sup>[32]</sup>. Physikalisch wird die STED Mikroskopie neben der Wellenlänge aktuell durch die materialabhängige Sättigungsintensität für die verwendeten Fluoreszenzmoleküle (vgl. Gl. (3.48)) sowie durch die maximal mögliche Intensität des STED Lasers limitiert. Außerdem minimiert das sogenannte *photobleaching*

die Effektivität des STED Lasers (kein *photobleaching* bei der genannten 67-fachen Auflösung, s. Kapitel Einleitung und Motivation). Dabei werden die angeregten Moleküle durch den Abregungsfokus in noch höhere Singulett- oder sogar Triplett-Zustände angeregt aus denen sie nicht mehr gezielt abgeregt werden können. Stattdessen ist ihre fluoreszierende Eigenschaft aufgrund eines Übergangs in einen nicht fluoreszierenden Zustand meist irreversibel unterbunden (eine Ausnahme dieser Irreversibilität stellt z.B. die eingangs beschriebene Variante des *green fluorescence proteins* dar.) Zudem sind die fokalen Intensitätsverteilungen des An- und Abregungslasers für die räumliche Ausdehnung der effektiven Punktspreizfunktion verantwortlich: Je geringer die Abweichungen der PSF von der idealen Feldverteilung, desto definierter erfolgt die Fluoreszenz. Letztlich limitiert auch die Größe der Fluoreszenzmoleküle von typischerweise einigen Nanometern das minimale Anregungsvolumen.

Es lässt sich somit festhalten, dass trotz einiger physiko-chemischer Limitierungen die Auflösung durch das Konzept der stimulierten Emission zur Abregung von Molekülen um mehrere Größenordnungen verbessert werden konnte. Dies dient grundsätzlich als Motivation zum Transfer und zur Etablierung des STED Prinzips in der Zwei-Photonen Laserlithographie.

### 3.3.2 ...zur Lithographie

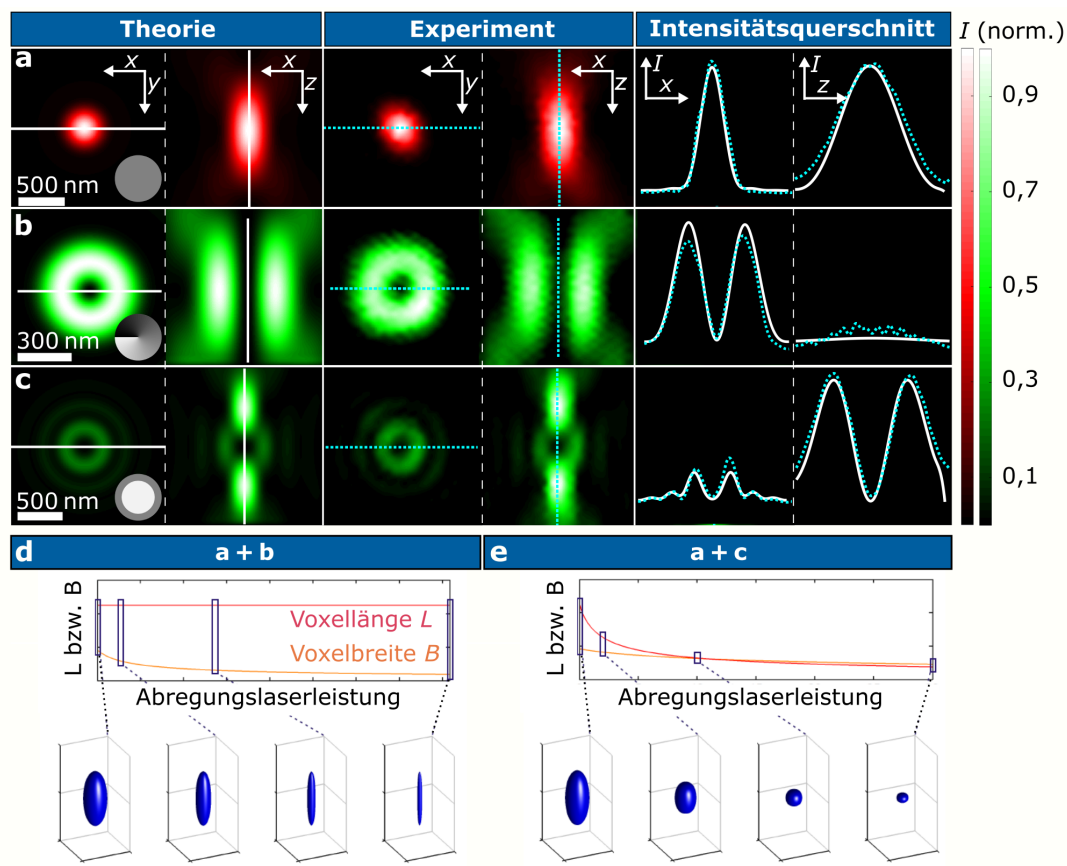
Grundsätzlich lässt sich das Konzept der STED Mikroskopie von den Fluoreszenzmolekülen auf die Photoinitiatormoleküle bei der Zwei-Photonen Laserlithographie übertragen: Wie in Abschnitt 3.2.1 und 3.2.4 beschrieben, werden die Photoinitiatormoleküle durch die quasi-simultane Absorption von zwei Photonen ebenfalls von ihrem Grundzustand  $S_0$  in einen angeregten Zustand  $S_1$  gehoben. Verglichen mit der Mikroskopie durchlaufen jedoch weniger Elektronen die fluoreszierende Relaxation zurück in den Grundzustand, sondern gelangen über das *inter system crossing* in den Triplett-Zustand  $T_1$  und generieren letztlich die polymerisationsstartenden Radikale. Werden die Photoinitiatormoleküle jedoch vor dem *inter system crossing* durch einen anderen Laserfokus räumlich gezielt *via* stimulierter Emission in den Grundzustand  $S_0$  befördert, ist die Generierung der Radikale und damit die Polymerisation lokal unterbunden. Dadurch kann die resultierende, effektive lokale Anregungsdosis  $D_{\text{eff}}$  reduziert werden, was bei der seriellen Fertigung der Zwei-Photonen Laserlithographie zu kleineren Strukturdetails und einer verbesserten Auflösung führt.

#### 3.3.2.1 Punktspreizfunktionen für die STED inspirierte Zwei-Photonen Laserlithographie

Die typischen fokalen Intensitätsverteilungen für die STED inspirierte Zwei-Photonen Laserlithographie unterscheiden sich prinzipiell nicht von denen der STED Mikroskopie, welche ebenfalls von der Hell Gruppe z.B. in Referenz [168] diskutiert wurden. Etabliert haben sich die in Abbildung 3.13 gezeigten Punktspreizfunktionen. Zur Anregung der Photoinitiatormoleküle wird meist die fokussierte transversalelektromagnetischen  $TEM_{00}$  Mode des Anregungslasers verwendet, im Folgenden  $TEM_{00}$  Fokus genannt. Basierend auf der in Abschnitt 3.2.3 eingeführten Numerik lässt sich die entsprechende fokale Intensitätsverteilung berechnen und ist in Abb. 3.13a links dargestellt. Zur Erzeugung dieser PSF wird eine homogene Phasenverteilung  $P$  über der gesamten Eintrittspupille des Objektivs benötigt (als *inset* in der linken Spalte dargestellt). Experimentell (mittlere Spalte) werden die Phasenverteilungen in der vorliegenden Dissertation durch einen räumlichen Lichtmodulator (*spatial light modulator*, SLM) realisiert, der entsprechend dieser Phasenverteilung eine pixelweise Phasenverzögerung der einfallenden Welle erlaubt (s. Abschnitt 4.1.1.2). Im Falle des  $TEM_{00}$  Fokus muss die Phasenverzögerung demnach für alle Pixel des SLMs

gleich sein.

Beim sogenannten *doughnut* Fokus in Abb. 3.13 b hingegen muss die Phasenverzögerung dem dargestellten Vortex entsprechen. Reicht dieser Phasenvortex entlang des Azimutalwinkels von null bis  $2\pi$ , ergibt sich für zirkular polarisiertes Licht derselben Orientierung die gezeigte Punktspreizfunktion, die theoretisch entlang der optischen Achse in ihrem Zentrum keine Intensität aufweist. Sind die Drehsinne von Phasenvortex und Polarisation jedoch gegenläufig, kommt es nicht zu der angestrebten Intensitätsnullstelle, sodass der Fokus für die STED inspirierte Zwei-Photonen Laserlithographie meist uninteressant ist. Eine räumliche Überlagerung des korrekt erzeugten *doughnut* Fokus mit dem Anregungsfokus führt jedoch zu einer Verkleinerung der effektiven Anregungsdosis in der  $xy$ -Ebene, folglich zu einer entsprechenden lateralen Verkleinerung des effektiven Anregungsvolumens und somit auch zu einer lateralen Voxelverkleinerung mit zunehmender Abregungslaserleistung (schematisch gezeigt in Abb. 3.13 d). Da jedoch entlang der optischen Achse keine Reduzierung der effektiven Dosis erfolgt, verschlechtert sich das Aspektverhältnis des Voxels ebenfalls mit zunehmender Abregungslaserleistung, sodass die Verwendung des *doughnut* Fokus in der Regel nur für die lateral hochaufgelöste Strukturierung sinnvoll ist.



**Abbildung 3.13: Typische Punktspreizfunktionen für die STED inspirierte Zwei-Photonen Laserlithographie.** Gegenüberstellung der simulierten (vgl. Abschnitt 3.2.3) und gemessenen (vgl. Abschnitt 5.2.2) Punktspreizfunktionen bei der STED inspirierten Zwei-Photonen Laserlithographie. (a) zeigt den  $TEM_{00}$  Fokus als Anregungsfokus, (b) und (c) die *doughnut* und *bottlebeam* Fokusse zur stimulierte Emission. Die entsprechend zugehörigen Phasenmasken sind auf  $2\pi$  normiert jeweils als *insets* dargestellt. In (d) ist die theoretisch resultierende Voxelgröße in Abhängigkeit der Intensität des *doughnut* und in (e) des *bottlebeam* Fokus gezeigt. (d) und (e) wurden nach Referenz [29] modifiziert.

Um die Analogie zur STED Mikroskopie in Bezug auf die Auflösung erneut zu unterstreichen, wird der Intensitätsquerschnitt des *doughnut* Fokus entlang der  $x$ -Achse als Parabel betrachtet:  $I_{\text{STED}} = c \cdot P_{\text{STED}} \cdot x^2$ , wobei  $c$  eine Proportionalitätskonstante darstellt. Übersteigt diese Intensitätsparabel einen bestimmten Wert  $I_0$ , bei dem die initiale Anregungsdosis  $D_x = D_0 = \text{konst.}$  unter die Polymerisationsschwellenwertdosis fällt (s. Abschnitt 3.2.5), so endet die Polymerisation an dieser lateralen Stelle und beschränkt die Strukturbreite. Nach trivialer Umformung ergibt sich für die Auflösung entlang dieser lateralen Achse dieselbe Proportionalität wie von Hell *et al.* für die STED Mikroskopie definiert (Gl. (3.48))<sup>[28]</sup>:

$$d_{xy} = 2x_0 \propto \frac{1}{\sqrt{P_{\text{STED}}}}. \quad (3.49)$$

Gleiches gilt für den in Abbildung 3.13 c gezeigten, sogenannten *bottlebeam* Fokus. Dieser wird durch einen ringförmigen Phasensprung von  $\pi$  mit einem Durchmesser von  $1/\sqrt{2}$  des Durchmessers der Objektiv Eintrittspupille erzeugt. Im Gegensatz zum *doughnut* Fokus beschränkt der *bottlebeam* Fokus den Voxel primär entlang der optischen Achse, sodass mit zunehmender Abregungslaserleistung ein abnehmendes Aspektverhältnis erreicht wird (Abb. 3.13 e). Die laterale Reduzierung der Voxelgröße fällt dabei aufgrund der verhältnismäßig geringeren Intensität in der  $xy$ -Ebene des *bottlebeam* Fokus schwächer aus, sodass sich diese PSF primär für die Auflösungsverbesserung entlang der  $z$ -Achse eignet.

Es zeigt sich jedoch insbesondere für Systeme hoher numerischer Apertur, dass sich die experimentelle Realisierung dieser Punktspreizfunktionen als aufwendig und fehleranfällig gestaltet (s. Kapitel 5). Nicht perfekte Strahlqualitäten der Laserquellen, Ungenauigkeiten bei der Justage der Strahlengänge sowie nicht perfekte optische Elemente führen zu deutlichen Verzerrung der fokalen Feldverteilungen, was unter dem Begriff der Aberrationen zusammengefasst wird (s. Abschnitt 5.3). Abbildung 3.13 zeigt in der mittleren Spalte beispielhaft die in dieser Arbeit bestmöglich erreichten Punktspreizfunktionen, mit dem Intensitätsquerschnittsvergleich zur Theorie in der rechten Spalte. Wie bei der STED Mikroskopie ist auch bei der STED inspirierten Lithographie die Qualität dieser Fokusse ein entscheidender Faktor für die Leistungsfähigkeit des Prozesses, sodass der PSF-Optimierung ein großer Anteil dieser Dissertation gewidmet wird (s. Abschnitt 5.3.2 und 5.3.3).

### 3.3.2.2 Der Abregungsmechanismus STED

Wie bereits in den voranstehenden Abschnitten beschrieben, basiert die STED inspirierte Auflösungsverbesserung bei der Zwei-Photonen Laserlithographie auf der „rechtzeitigen“ Abregung der zuvor angeregten Photoinitiatormoleküle, sodass diese nicht über das *inter system crossing* in den Triplet-Zustand gelangen (vgl. Abb. 3.5). Geschieht die Abregung mithilfe des zweiten Laserstrahls nicht rechtzeitig, so werden von dem Triplet-Zustand ausgehend Radikale generiert, die eine entsprechende irreversible Polymerisation initiieren. Der Begriff rechtzeitig beschreibt in diesem Zusammenhang eine Abregung innerhalb der Lebensdauer  $\tau$  des angeregten  $S_1$ -Zustandes. Bei der additiven Fertigung von Linien stellt dies jedoch z.B. bei der Verwendung des *doughnut* Fokus eine zusätzliche Limitierung für die Schreibgeschwindigkeit dar: Die Polymerisation an der Position  $x_0$  kann unter Umständen durch den *doughnut* Fokus vollständig unterdrückt werden, wenn die zweite Position der Linie, z.B.  $x_1 = x_0 + w$  innerhalb der Lebensdauer  $\tau$  erreicht wird. Der Abregungsfokus würde die angeregten Photoinitiatormoleküle an der vorherigen Stelle  $x_0$  wieder in den Grundzustand befördern, bevor die Polymerisation initiiert wird. Erst nachdem die Lebensdauer verstrichen ist, kann die nächste Koordinate einer Linie angesteuert werden,

sodass sich für die Schreibgeschwindigkeit  $v \leq w / (\tau + \tau_{\text{Relax}})$  ergibt. Dabei ist  $w$  die laterale Voxelgröße und  $\tau_{\text{Relax}}$  die Anregungszeit in einen höheren Vibrationszustand von  $S_1$  ( $\approx 1$  fs) sowie die darauffolgende Relaxationszeit in den  $S_1$ -Zustand ( $\approx 1$  ps)<sup>[131]</sup>. Beide Zeiten sind jedoch im Vergleich mit der Lebensdauer des  $S_1$ -Zustandes im Bereich von 0,1 ns bis 4 ns<sup>[162,167]</sup> vernachlässigbar, sodass bei einer lateralen Voxelgröße und damit ungefährender Linienbreite von 100 nm eine prinzipielle Schreibgeschwindigkeit von einigen Metern pro Sekunde möglich ist.

Die Effizienz der Abregung durch die entsprechende Intensität kann dabei analog zu Abschnitt 3.2.4 über Ratengleichungen bestimmt werden. Zunächst berechnet sich die Ratenkonstante zur vollständigen Depopulation des  $S_1$ -Zustandes ohne einen abregenden STED Fokus nach<sup>[29]</sup>:

$$k_{\text{voll},0} = \frac{1}{\tau} = k_{\text{Fluor.}} + k_{\text{ISC}} + k_{\text{sf}}, \quad (3.50)$$

mit  $k_{\text{Fluor.}}$ ,  $k_{\text{ISC}}$  und  $k_{\text{sf}}$  als Fluoreszenz-, *inter system crossing*- und strahlungsfreie Zerfallskonstanten. Die entsprechende ISC-Quantenausbeute ohne STED wird durch das Ratenkonstanteverhältnis beschrieben<sup>[29]</sup>:

$$\Phi_{\text{ISC},0} = \frac{k_{\text{ISC}}}{k_{\text{voll},0}} = \frac{k_{\text{ISC}}}{k_{\text{Fluor.}} + k_{\text{ISC}} + k_{\text{sf}}}. \quad (3.51)$$

Da die Polymerisation nach dem *inter system crossing* vom Triplett-Zustand ausgehend startet, muss die effektive lokale Anregungsdosis  $D_{\text{eff}}$  proportional zu  $\Phi_{\text{ISC},0}$  sein. Sobald der STED Fokus hinzugeschaltet wird, gilt für die Depopulationsrate<sup>[29]</sup>:

$$k_{\text{voll}} = \frac{1}{\tau} = k_{\text{Fluor.}} + k_{\text{ISC}} + k_{\text{sf}} + k_{\text{STED}} \quad (3.52)$$

und für die Quantenausbeute<sup>[29]</sup>:

$$\Phi_{\text{ISC}} = \frac{k_{\text{ISC}}}{k_{\text{voll}}} = \frac{\Phi_{\text{ISC},0}}{1 + \frac{k_{\text{STED}}}{k_{\text{voll},0}}} = \frac{\Phi_{\text{ISC},0}}{1 + \gamma \cdot I_{\text{STED}}}, \quad (3.53)$$

wobei  $\gamma$  eine photoinitiatorspezifische Konstante ist,  $I_{\text{STED}}$  die Intensität des Abregungslasers und die Proportionalität  $k_{\text{STED}} \propto I_{\text{STED}}$  genutzt wurde. Letztlich ergibt sich für die effektive lokale Anregungsdosis bei der STED inspirierten Zwei-Photonen Laserlithographie<sup>[29]</sup>

$$D_{\text{eff}} = D_0 \cdot \frac{\Phi_{\text{ISC}}}{\Phi_{\text{ISC},0}} = D_0 \cdot \frac{1}{1 + \gamma \cdot I_{\text{STED}}}, \quad (3.54)$$

mit  $D_0$  als Anregungsdosis bei  $I_{\text{STED}} = 0$ . Zudem wird das in Abschnitt 3.2.5 angenommene gaußförmige Anregungsprofil in Abhängigkeit der Intensität des STED Fokus geschmälert ( $\omega_0 > \omega_0^{\text{STED}}$ ), sodass sich ein entsprechend verkleinerter Wert für die effektive Linienbreite ergibt.

### 3.3.3 Aktueller Stand der Forschung

Neben der STED inspirierten Zwei-Photonen Laserlithographie wurde insbesondere in den Anfängen der Technologieweiterentwicklung von anderen vorteilhaften Mechanismen berichtet. Die ersten beiden Veröffentlichungen auf dem Gebiet erschienen im Jahr 2009: Li *et al.* konnten unter Ausnutzung der *resolution augmentation through photo-induced deactivation* (RAPID), also der Deaktivierung angeregter Photoinitiatormoleküle durch den Anregungslaser, axiale Voxelabmessungen von 40 nm erreichen<sup>[24]</sup> (s. Tabelle 3.2). Dabei wurden die Moleküle über einen Zwei-Photonen Absorptionsprozess (hier bei  $\lambda = 800$  nm) angeregt und verweilten daraufhin für die gesamte Belichtungsdauer in einem aktivierten,

langlebigen Zustand. Eine entsprechend passende Punktspreizfunktion (z.B. ein *doughnut* Fokus) konnte die Polymerisation somit gezielt unterdrücken und die minimalen Strukturdetails weiter verringern.

Scott *et al.* erreichten je nach verwendeter numerischer Apertur mithilfe der sogenannten Einzelphotoinitiation, -inhibition (1PII) laterale Voxelabmessungen von 200 nm (NA = 0,45) bzw. 110 nm (NA = 1,3) sowie Linienbreiten von 150 nm (ebenfalls NA = 1,3)<sup>[23]</sup>. Ein Anregungsfokus generiert dabei analog zur Zwei-Photonen Absorption aus Abschnitt 3.2.1 *via* 1PA polymerisationsinitiierende Radikale. Ein zweiter Laserfokus generiert ebenfalls *via* 1PA inhibierende Radikale, sodass die Polymerisationsketten gezielt terminiert werden können.

Der dritte Alternativweg wurde von Fischer *et al.* 2010<sup>[25]</sup> zwar zunächst als STED interpretiert, entpuppte sich jedoch später als *excited state absorption* (ESA). Nach dem *inter system crossing* wurden die Photoinitiator-moleküle durch den zweiten Laserfokus vom  $T_1$ -Zustand in noch höhere Zustände  $T_n$  befördert. Anschließend konnten sowohl eine strahlungsfreie Relaxation in den Grundzustand  $S_0$ , als auch zurück in den  $T_1$ -Zustand erfolgen, von dem erneut eine Anregung in  $T_n$  stattfinden konnte. Dabei heizt sich der Photolack jedoch auf, sodass sich die Eigenschaften des Lackes meist unerwünscht ändern<sup>[29]</sup>. Dennoch konnten auf diese Weise laterale Linienbreiten von 65 nm erzielt werden<sup>[25]</sup>.

Ein Jahr später publizierten Fischer *et al.* zweifelsfrei auf STED basierende Auflösungen von 175 nm lateral und 375 nm axial sowie axiale Linienabmessungen von 170 nm. Dabei wurde außerdem mit 100  $\mu\text{m/s}$  ein für die „*super resolution* Fertigungstechnologie“ bis dato neuer Fabrikationsgeschwindigkeitsrekord aufgestellt<sup>[27]</sup>, der bis heute nur marginal erhöht wurde.

**Tabelle 3.2: Chronologische Übersicht der auf Abregung basierenden Lithographieprozesse.** Neben STED kam dabei auch die Abregung der Photoinitiator-moleküle *via resolution augmentation through photo-induced deactivation* (RAPID), Photoinitiation-Photoinhibition (PII) sowie *excited-state absorption* (ESA) zum Einsatz. Bei den Strukturdetails und der Auflösung wird zwischen einzelnen Voxel- (Vox), Gitter- (G), Linien- (L), und *woodpile*-Abmessungen (W) unterschieden. Die ausgegrauten Publikationen beruhen auf keinem Abregungsmechanismus.

Publi- kation	Parameter in nm bzw. $\mu\text{m/s}$			Auflösung in nm		Strukturde- tails in nm		Mecha- nismus
	$\lambda$	NA	Geschw.	lateral	axial	lateral	axial	
2009 <sup>[24]</sup>	800	1,45	-	-	-	-	40(Vox)	RAPID
2009 <sup>[23]</sup>	473	0,45	-	-	-	200(Vox)	-	1PII
	473	1,3	-	-	-	110(Vox)	-	1PII
	473	1,3	0,125	-	-	150(L)	-	1PII
2010 <sup>[25]</sup>	810	1,4	100	-	-	65(L)	-	ESA
2011 <sup>[27]</sup>	810	1,4	100	175(G)	-	-	-	STED
	810	1,4	100	275(W)	375(W)	120(W)	230(W)	STED
2011 <sup>[26]</sup>	488	1,4	-	-	-	40(Vox)	-	1PII
	488	1,4	3	-	-	130(L)	-	1PII
2013 <sup>[169]</sup>	800	1,4	$\leq 160$	52(G)	80(G)	9(L)	-	2PII
2013 <sup>[30]</sup>	780	1,46	90	120(G)	-	55(L)	-	STED
2013 <sup>[125]</sup>	800	1,4	100	350(W)	475(W)	-	-	DLW
2014 <sup>[31]</sup>	780	1,46	-	-	-	50(L)	50(L)	STED
2014 <sup>[170]</sup>	405	1,4	100	110(L)	-	50(Vox)	-	DLW
	405	1,4	100	250(W)	355(W)	80(L)	-	DLW
2019 <sup>[171]</sup>	820	1,4	150	207(G)	-	50(L)	-	STED



Die aktuellen Rekorde bezüglich der Auflösung werden mit 52 nm lateral und 80 nm axial von Gan *et al.* gehalten<sup>[169]</sup>. Auch die kleinsten lateralen Strukturdetails werden mit 9 nm in derselben Publikation gezeigt und sind auffallenderweise bis heute mindestens um den Faktor fünf besser als die Ergebnisse aller anderen Arbeitsgruppen weltweit (vgl. Tab. 3.2). Die Auswertung und Interpretation der qualitativ suboptimalen Bildqualität von Gan *et al.* lässt diese Rekordwerte daher zumindest mit Vorsicht genießen. Experimentell beruhen die Ergebnisse ebenfalls auf dem Prinzip der Photoneninitiation, -inhibition, jedoch im Gegensatz zu der oben genannten Veröffentlichung von Scott *et al.* hier *via* zwei Photonen (2PII).

Der auf STED basierende Rekord wird von der Gruppe um Thomas Klar gehalten: Laterale Auflösungen von 120 nm sowie minimale Strukturdetails von 55 nm lateral<sup>[30]</sup> und 53 nm axial<sup>[31]</sup> aus den Jahren 2013 und 2014 sind bis heute unübertroffen. Die Verwendung eines Objektivs mit  $NA = 1,46$  ist hier vermutlich als einer der ausschlaggebenden Gründe zu nennen.

Auch ohne einen expliziten Abregungsmechanismus (graue Zeilen in Tab. 3.2) konnten ähnliche und sogar bessere Werte für die Auflösung und minimalen Strukturdetails erreicht werden: So hat die Gruppe um Wegener durch Variation der Repititionsrate des Anregungslasers und Optimierung der Photoinitiator- zu Monomer- und Lösemittelkonzentrationen im Photolack *woodpiles* mit einer lateralen Gitterkonstante von  $d = 350$  nm und somit einer axialen Auflösung von  $d_z = \sqrt{2} \cdot d \cdot 3/4 \cdot 1,28 = 475$  nm erreicht, wobei der Faktor 1,28 der axialen Vorstreckung entspricht<sup>[125]</sup>. Die Verwendung eines 405 nm quasi-Dauerstrich Diodenlasers erlaubte bei einem Photolack ohne Photoinitiator sogar die Fertigung von  $d = 250$  nm *woodpiles*, was einer axialen Auflösung von  $d_z = 355$  nm entspricht. Dies übertrifft zumindest in Bezug auf die Auflösung alle bisherigen STED Ergebnisse, jedoch auf Kosten der Breite des Fabrikationsfensters: Beträgt der sogenannte dynamische Bereich eines DETC-PETA Photolacks (z.B. IP-L 780) mit  $I_{zu\ viel} / I_{Schwelle} - 1$  über 200 %<sup>[125]</sup>, in Kombination mit anderen Photoinitiatoren (z.B. Irgacure 369) sogar über 400 %<sup>[125]</sup>, so beschränkt sich dieser bei der o.g. Fabrikation mit der 405 nm Laserdiode auf lediglich ca. 150 %<sup>[170]</sup>. Dabei beschreibt  $I_{zu\ viel}$  diejenige Anregungsintensität, ab der eine Mikrostrukturierung aufgrund des zu hohen Wärmeeintrags, der *excited state absorption* oder der Ionisation der Moleküle nicht mehr möglich ist. Zudem könnte sich die Überwindung des Beugungslimits als kompliziert herausstellen, da durch die Abwesenheit der Photoinitiator-moleküle keine stimulierte Emission ebendieser möglich ist. Spekulativ wäre eventuell die Abregung der Monomere selbst *via* STED möglich. Die Quervernetzung erfolgt jedoch höchstwahrscheinlich direkt durch den Anregungsfokus ohne Zwischenschritt<sup>[170]</sup>. Hier wäre eine potenzielle Verbesserung durch einen gepulsten Laserstrahl im UV-Bereich möglich. Dies könnte aufgrund des geringeren Wärmeeintrages die Hinzugabe eines Photoinitiators ermöglichen und somit sowohl das Fabrikationsfenster erweitern, als auch die bekannte Kombination mit einem STED Laser ermöglichen.

Die physikalischen Möglichkeiten der Auflösungs- und Detailverbesserungen gelten seitdem als weitestgehend erschöpft, sodass sich der Forschungsschwerpunkt zunehmend auf die Photolackentwicklung fokussiert hat. So wurde beispielsweise von Müller *et al.* im Jahr 2019 ein Spirothiopyran-basierter Photolack vorgestellt, dessen Quervernetzungspotential durch verschiedene Wellenlängen geschaltet werden kann. Ein solches Molekül wird als Chromophor bezeichnet. Ein 2PA-Prozess bringt das Molekül in einen Zustand, der eine Quervernetzung der Chromophore und dadurch das 3D Strukturieren durch supra-molekulare Interaktionen ermöglicht. Letzteres bezeichnet die Assoziation von Molekülen zu übergeordneten (Supra-) Strukturen. Der STED Fokus hingegen schaltet das Molekül reversibel in einen nicht quervernetzbaaren Zustand. Trotz aktueller chemischer Herausforderungen wie z.B. die massive Verschlechterung durch unerwünschte Schwellungen der Strukturen, konnten laterale Linienbreiten im Bereich von ca. 50 nm erreicht werden.

Auffallend sind in Tabelle 3.2 jedoch in erster Linie die Fabriaktionsgeschwindigkeiten: Alle gezeigten Publikationen basieren auf dem Verfahren des Probenstisches mithilfe eines präzisen Piezos bei konstanter Position der Laserfokuse. Dies limitiert die Schreibgeschwindigkeit typischerweise auf unter  $200 \mu\text{m/s}$  und ist somit sehr weit von den heute etablierten Geschwindigkeiten von einigen zehn bis hundert Millimetern pro Sekunde entfernt. In Anbetracht der stetig wachsenden Anforderungen an Qualität und Effektivität in der additiven Fertigung gilt die Geschwindigkeitssteigerung der STED inspirierten Zwei-Photonen Laserlithographie als ein Kernziel dieser Dissertation.

### 3.3.4 Fokusdesign

Zur Erzeugung verschiedener Punktspreizfunktionen wie z.B. lateraler und axialer Multifokuse für die STED inspirierte Zwei-Photonen Laserlithographie, wird in dieser Dissertation der von Waller *et al.* veröffentlichte Algorithmus zur Berechnung der zugehörigen Phasen- und Amplitudenverteilungen verwendet<sup>[172]</sup>. Dabei wird die auf das Objektiv einfallende elektrische Feldverteilung  $E = A_{\text{Start}} \exp^{i2\pi P_{\text{Start}}}$  von einer zufälligen Phasen- und Amplitudenverteilung ausgehend zunächst auf die Eintrittspupille des Objektivs limitiert:  $E \cdot F_{\text{Aper}}$ . Die Aperturfunktion ist innerhalb der Eintrittspupille gleich eins und außerhalb gleich null. Um dem dreidimensionalen Charakter der einzelnen Fokuse Rechnung zu tragen erfolgt daraufhin nach Hanser *et al.*<sup>[173,174]</sup> eine Multiplikation mit dem Defokusfaktor  $\exp^{ik_z z}$ , wobei  $z$  und  $k_z$  die Realraum- bzw. Fourierraumkoordinaten darstellen. Nach der anschließenden Fouriertransformation findet eine Gewichtung der Amplitudenverteilung statt: Die mit dem Faktor  $w$  multiplizierte Soll-Amplitude ersetzt die errechnete fokale Amplitude, sodass nach einer inversen Fouriertransformation, Refokussierung ( $\exp^{-ik_z z}$ ) und Mittelung der erste Zyklus zur Erzeugung der benötigten Phasen- und Amplitudenverteilungen des gewünschten Multifokus abgeschlossen wurde. Der Gewichtungsfaktor des  $m$ -ten Fokus nach  $k$  Iterationen sowie die entsprechende Amplitude berechnen sich nach Di Leonardo *et al.* gemäß<sup>[175]</sup>:

$$w_m^0 = 1; \quad w_m^k = w_m^{k-1} \cdot \frac{|A_{\text{Fok},m}^{k-1}|}{|A_{\text{Fok},m}^k|}; \quad A_{\text{Soll},m}^k = w_m^k \cdot A_{\text{Soll},m}^{k-1}. \quad (3.55)$$

Nach maximal  $k = 100$  Iterationen ist der Algorithmus i.d.R. konvergiert und somit die benötigten Phasen- und Amplitudenverteilungen, auch -masken genannt, gefunden. Diese werden auf einem räumlichen Lichtmodulator dargestellt und generieren im Fokus des Objektivs entsprechende multifokale Intensitätsverteilung (s. Abschnitt 4.1.1.2 und 5.3.3). Das auf der iterativen Fouriertransformation basierende Grundprinzip geht auf die Publikation von Ralph W. Gerchberg und Owen W. Saxton von 1972 zurück<sup>[176]</sup> und wird als sogenannter Gerchberg-Saxton Algorithmus (GSA) in Abschnitt 5.3.3 ausführlich betrachtet. Waller *et al.* konnten zeigen, dass diese amplitudengewichtete Version des GSA zu der größten Übereinstimmung zwischen Soll- und Ist-Multifokus führt, was sich insbesondere bei Fokusabständen nahe des Beugungslimits von Vorteil erweist. Daher fällt die Wahl zur Erzeugung verschiedener potenzieller STED Fokuse sowie weiterer beispielhafter fokalen Intensitätsverteilungen auch in dieser Arbeit auf den oben vorgestellten Algorithmus.

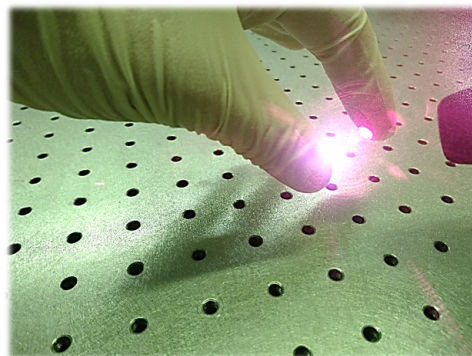
## Kapitel 4

# Material und Methodik

In diesem Kapitel wird auf die in dieser Arbeit verwendeten Methoden, Technologien und Materialien zur Herstellung und Charakterisierung von Mikrostrukturen eingegangen. Abhängig von der gewünschten Zielstruktur kommen unterschiedliche Photolacke, Fertigungsstrategien und Lithographiesysteme aufgrund ihrer jeweiligen Vor- und Nachteile zum Einsatz. Analog wird auch die Wahl der Prozessierungs- und Charakterisierungstechnologie(n) durch die jeweilige Mikrostruktur und ihrer entsprechenden Anwendung maßgeblich bedingt. Dementsprechend gliedert sich dieses Kapitel in die beiden Unterpunkte 4.1 Probenherstellung und 4.2 Probenanalyse, wobei sich die inhaltliche Reihenfolge an einer vollständigen Probenprozessierungskette orientiert.

### 4.1 Probenherstellung

Bei der im folgenden Abschnitt 4.1.1 beschriebenen Zwei-Photonen Laserlithographie ist eine hohe Reinlichkeit aufgrund der Größenskalen im Mikrometerbereich und der Feinheiten von z.T.  $< 100$  nm der Zielstrukturen unabdingbar. Daher werden alle Strukturierungsprozesse bei klimatisierter und gefilterter Luft von nominell  $22^\circ\text{C}$  sowie konstant niedriger Luftfeuchtigkeit von  $< 40\%$  unter Gelblicht durchgeführt. Dadurch werden zum einen Verunreinigungen und ungewollte Polymerisationen der photosensitiven La-



**Abbildung 4.1: Gimmick zur laserbasierten Probenherstellung.**

cke und zum anderen temperaturabhängige Veränderungen der Spiegel- und Linsenpositionen im Strahlengang verhindert. Der gesamte Strukturierungsprozess läuft somit unter konstanten Bedingungen ab und generiert entsprechend reproduzierbare Resultate.

Als Trägersubstrate werden in der Regel runde ( $\varnothing 30$  mm) oder quadratische ( $22 \times 22$  mm<sup>2</sup>) Deckgläser (BK7, Gerhard Menzel GmbH) mit einer selektierten Dicke von  $(170 \pm 10)$   $\mu\text{m}$  verwendet. Diese werden aufgrund der Reinlichkeitsanforderungen im Vorfeld jeweils für zehn Minuten in Aceton und Isopropanol im Ultraschallbad (Transsonic TI-H-10, Elma Schmidtbauer GmbH) bei  $30^\circ\text{C}$  und einer Frequenz von 45 kHz gereinigt und anschließend mit Stickstoff getrocknet. Zur Verbesserung der Strukturhaftungseigenschaften werden die gereinigten Substrate zusätzlich im Plasmaverascher (PICO-UHP, Diener electronic GmbH & Co. KG) behandelt und anschließend für eine Stunde in eine Toluolsilanlösung (150 ml

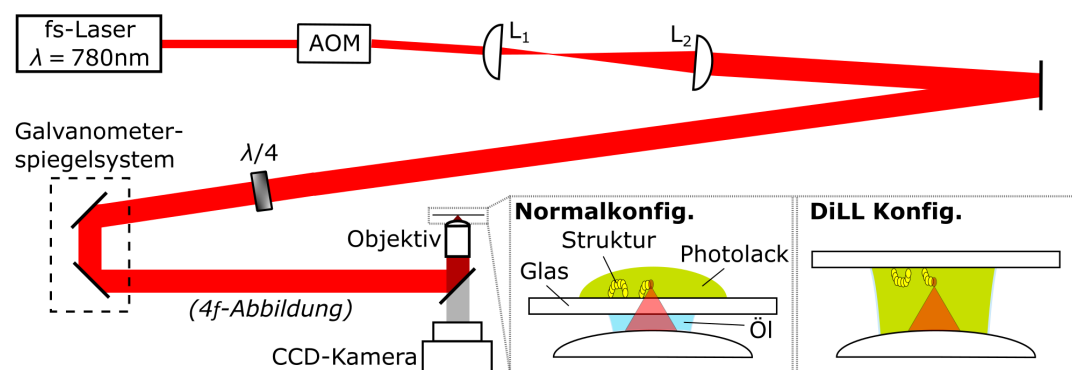
Toluol + 50  $\mu$ l 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan) gelegt. Die im darauffolgenden Wasserbad ablaufende, selbstlimitierende Hydrolyse führt zu einer monolagigen Silanschicht auf der Substratoberfläche, die wiederum beim späteren Strukturierungsprozess die Bindung der Polymerstrukturen verstärkt<sup>[150,177]</sup>. Je nach verwendetem Photolack ist diesem Silanisierungsprozess eine Beschichtung mit wenigen Nanometern Aluminiumoxid vorangestellt, um die Substrat-Photolack Grenzfläche präziser detektieren zu können. Im Anschluss an den Strukturierungsprozess werden die Proben für ca. 20 Minuten in einem Propylenglycolmonomethyletheracetat- (PGMEA-) Bad entwickelt, für erneut ca. 20 Minuten in Isopropanol gereinigt und schließlich an Luft getrocknet.

#### 4.1.1 Zwei-Photonen Laserlithographie

In dieser Arbeit werden je nach zielstrukturbedingten Anforderungen drei verschiedene Zwei-Photonen Laserlithographiesysteme verwendet: (i) ein kommerzielles System der Firma Nanoscribe GmbH, (ii) ein innerhalb des Lehrstuhls etabliertes, auf einem räumlichen Lichtmodulator basierendes System und (iii) eine Erweiterung des zweiten Systems zur STED inspirierten Lithographie. Da das zuletzt genannte System im Rahmen dieser Dissertation konzipiert, aufgebaut und charakterisiert wurde, findet sich die entsprechende Thematisierung im Ergebnisteil (Abschnitt 5.2.1). Auf die beiden anderen Systeme wird im Folgenden eingegangen.

##### 4.1.1.1 Konventionelles Lithographiesystem

Das kommerziell erhältliche  $\mu$ -Druckgerät Photonic Professional GT der Firma Nanoscribe GmbH<sup>[101]</sup> stellt das grundlegendste aller drei verwendeten Lithographiesysteme dar und ist schematisch in Abb. 4.2 dargestellt. Die Leistung eines femtosekunden gepulsten Faserlasers (< 180 mW mittlere Leistung, 80 MHz Repetitionsrate bei ca. 100 fs Pulsdauer und damit ca. 25 kW Peakleistung) mit einer zentralen Wellenlänge von 780 nm wird mithilfe eines akustooptischen Modulators (AOM) reguliert. Über ein anschließendes Keplerteleskop mit den Linsen  $L_1$  und  $L_2$  wird der Laserstrahl auf den benötigten Durchmesser für die Galvanometerspiegeleinheit zur schnellen Fokauslenkung vergrößert und zuletzt von der Austrittsebene dieser Spiegeleinheit über eine sogenannte 4f-Anordnung (s. Abschnitt 4.1.1.2) auf die Eintrittspupille eines Objektivs (Plan-Apochromat 63x/1,4 Oil DIC oder



**Abbildung 4.2: Konventionelles System.** Ein femtosekundengepulster Nahinfrarotlaser, dessen Intensität durch einen akustooptischen Modulator (AOM) variiert werden kann, wird in einen photosensitiven Lack fokussiert und erlaubt durch eine Relativbewegung von Lack und Fokus das dreidimensionale Strukturieren. Dabei kann sowohl durch ein Substrat hindurch in Normalkonfiguration, als auch invertiert in der *dip in* Laserlithographiekonfiguration (DiLL) strukturiert werden, was mithilfe einer CCD Kamera *live* beobachtet werden kann.

**Tabelle 4.1: Spezifikationen der verwendeten Photolacke**<sup>[101,120,150,178–181]</sup>. Je nach Anforderung der Zielstruktur können verschiedene kommerzielle Photolacke verwendet werden, die durch ihre jeweiligen Vor- und Nachteile gekennzeichnet sind.

	IP-L 780	IP-Dip	IP-S
Phase	flüssig	flüssig	flüssig
DiLL	bedingt	ja	ja
Auflösung	exzellent	sehr gut	gut
Schrumpfung	hoch	hoch	gering
Photoinitiator	7-Diethylamino-3-thenoylcoumarin <sup>1</sup>	7-Diethylamino-3-thenoylcoumarin	4,4'-Bis(diethylamino)benzophenon
STED Option	ja	ja	möglicherweise
E-Modul / GPa	3,9	4,5	4,6
Brechungsindex <sup>2</sup>	1,477 (flüssig) 1,512 (polym.)	1,512 (flüssig) 1,543 (polym.)	1,479 (flüssig) 1,507 (polym.)
Anwendung	Mikro-/Nanoskala: kleine, feine Strukt.	Mikro-/Nanoskala: hohe, feine Strukt.	Mesoskala: große, glatte Strukt.

LCI Plan-Neofluar 25x/0,8 Imm Korr DIC, Carl Zeiss Microscopy GmbH) abgebildet. Das Objektiv dient der Fokussierung des Laserstrahls in einen photosensitiven Lack, wobei zwei verschiedene Fabrikationskonfigurationen möglich sind: (i) die Normalkonfiguration und (ii) die *dip in* Laserlithographie (DiLL) Konfiguration. Letztere nutzt den Photolack zusätzlich als Immersionsmedium und generiert die gewünschten Strukturen kopfüber auf der Unterseite eines Substrates (Abb. 4.2 rechts unten). Bei der Normalkonfiguration hingegen findet die Fokussierung mithilfe von Immersionsöl durch das Glassubstrat hindurch auf dessen Oberseite statt und die Strukturierung erfolgt aufrecht. Dies hat den entscheidenden Vorteil, dass der aktuell hochauflösendste kommerziell erhältliche Photolack IP-L 780 (Nanoscribe GmbH, vgl. Tabelle 4.1) verwendet werden kann. Die Kehrseite ist jedoch die Verzerrung des Anregungsfokus entlang der optischen Achse mit zunehmender Strukturhöhe aufgrund des Brechungsindexkontrastes zwischen bereits polymerisierter Struktur, flüssigem Photolack (s. Tab. 4.1) und Glas ( $n_{\text{Glas}} = 1,511$ )<sup>[151]</sup>. Bedingt durch diese meist asymmetrischen Fokusverzerrungen, genannt Aberrationen (ausführliche Betrachtung in Abschnitt 5.3), ändern sich die Polymerisationseigenschaften während der Fertigung. Die resultierenden Geometrien weichen in Abhängigkeit der bereits polymerisierten Bereiche und mit zunehmender Strukturhöhe immer stärker von ihrem Design ab. Aus dem Arbeitsabstand des Objektivs von typischerweise 300  $\mu\text{m}$  abzüglich der 170  $\mu\text{m}$  starken Substrate ergibt sich zudem für die Normalkonfiguration eine technisch maximale Strukturierungshöhe von 130  $\mu\text{m}$ . Diese Limitierung existiert in der DiLL Konfiguration nicht. Die maximale Strukturierungshöhe wird stattdessen durch den meist deutlich größeren maximalen Verfahrenweg der verwendeten Bühnen oder Objektive beschränkt. Außerdem ergeben sich bei geschickter Programmierung der Lasertrajektorien keine in Abhängigkeit der Struktur(höhe) variierenden Aberrationen. Zwar wird die Stärke der Aberrationen durch brechzahlangepasste Photolacke, wie den IP-Dip und den IP-S (Nanoscribe GmbH) für die DiLL Konfiguration auf ein Minimum reduziert, jedoch wird die hohe Auflösungscharakteristik des IP-L 780 Photolacks in Normalkonfiguration für sehr kleine Strukturen dadurch bisher nicht erreicht. Beide Schreibkonfigurationen haben daher ihre jeweiligen Vor- und Nachteile, die es in Abhängigkeit der Zielstruktur abzuwägen gilt. Generell wird der Fertigungsprozess in Reflexion auf eine CCD Kamera abgebildet und kann jederzeit *live* verfolgt

1 Abk.: DETC

2 für 780 nm bei 20 °C

werden.

Die Herstellerangaben und Einzelspezifikationen der genannten Komponenten sowie deren jeweilige Funktionsweisen unterliegen zum Teil dem Firmengeheimnis der Nanoscribe GmbH. Aus diesem Grund wird auf die technologisch detaillierte Beschreibung der Hauptkomponenten erst bei der nun folgenden Beschreibung des nicht kommerziellen, SLM basierten Zwei-Photonen Laserlithographiesystems näher eingegangen.

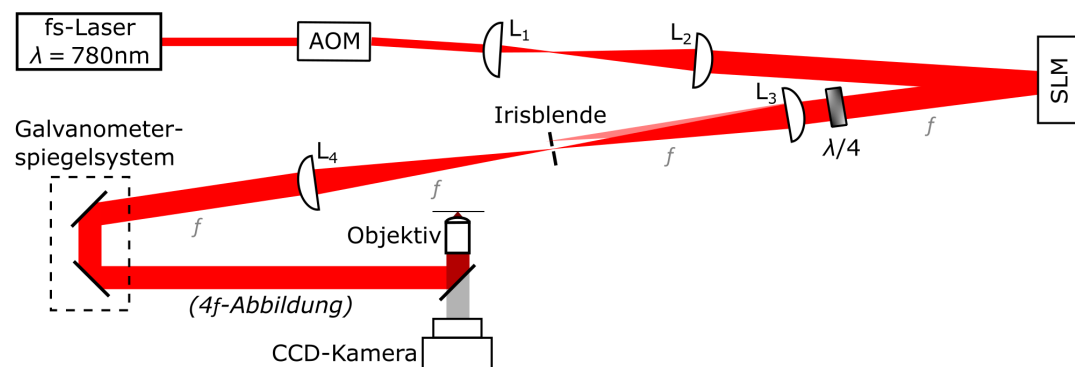
#### 4.1.1.2 SLM basiertes Lithographiesystem

Dieser Aufbau wurde von Dr. rer. nat. Erik H. Waller im Rahmen seiner Dissertation bis zum Jahre 2015<sup>[129]</sup> konzipiert und aufgebaut und dient als zu erweiterndes System für diese Arbeit. Es basiert mit einigen entscheidenden Ausnahmen auf dem bereits geschilderten kommerziellen Lithographieaufbau, ist in Abb. 4.3 dargestellt und wird im Folgenden anhand der einzelnen Komponenten betrachtet.

##### Laserquelle

Photonenquelle ist hier ein gepulster Titan:Saphir Laser (Ti:Sa, Chameleon Ultra 2, Coherent Inc.) mit einer Repetitionsrate von 80 MHz, 140 fs langen Pulsen und einer zentralen Wellenlänge von 780 nm bei einer mittleren Leistung von ca. 3,5 W<sup>[182]</sup>. Rein rechnerisch stehen bei diesem Aufbau für die Photopolymerisation demnach Pulsenergien von ungefähr 44 nJ bei einer Peakleistung von 310 kW zur Verfügung. Die Erzeugung dieser hochenergetischen, kurzen Pulse wird dabei durch die sogenannte Kerrlinsen-Modenkopplung ermöglicht<sup>[182]</sup>. Grundsätzlich schwingen in einem Laserresonator der Länge  $L$  meist mehrere longitudinale Moden mit unterschiedlichen Wellenlängen gemäß der Resonatorbedingung  $2L = N\lambda$  an, wobei  $N$  die  $N$ -te Mode bezeichnet. Das Aufsummieren aller einzelnen Wellen ergibt die Strahlungsintensität im Resonator und führt bei einer festen Phasenbeziehung der Moden zur Vielstrahlinterferenz und somit durch konstruktives Interferieren zur Ausbildung einzelner Pulse mit dem zeitlichen Abstand  $t = 2L/c$ <sup>[183]</sup>. Der namensgebende Titan-Saphir Kristall dient nicht nur als aktives Medium des Lasers, sondern aufgrund seines optisch nichtlinearen Verhaltens auch als sogenannte Kerrlinse: Der Brechungsindex  $n$  eines Kerrmediums, wie dem Titan-Saphir Kristalls, skaliert linear mit der Lichtintensität und ist damit proportional zum Betragsquadrat des elektrischen Feldvektors<sup>[184,185]</sup>:

$$n = n_0 + \frac{3\chi^{(3)}}{8n_0} |E|^2 = n_0 + n_2 I, \quad (4.1)$$



**Abbildung 4.3: SLM basiertes Lithographiesystem.** Das zuvor beschriebene kommerzielle System ist um einen räumlichen Lichtmodulator (SLM) und die entsprechend notwendige 4f-Abbildung erweitert. Dies erlaubt die gezielte Korrektur von Aberrationen im Strahlengang und kann somit die Strukturierungsqualität verbessern.

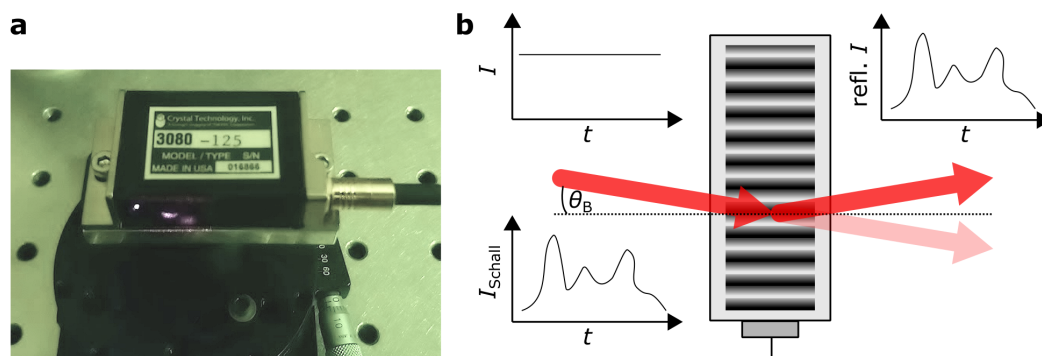
mit  $n_0$  als Linearanteil des Brechungsindex,  $n_2$  als nichtlinearer Brechungsindex zweiter Ordnung und  $\chi^{(3)}$  als dritter Ordnung der elektrischen Suszeptibilität (vgl. Abschnitt 3.2.2). Dementsprechend werden die durch Interferenz zunächst zufällig entstandenen Pulse aufgrund der hohen Pulsintensität stärker fokussiert als das zeitlich konstante *continuous wave* Licht. Eine hinter dem Kerrmedium befindliche Lochblende im Resonator lässt das stärker fokussierte, gepulste Licht größtenteils passieren, wohingegen das nicht gepulste Licht aufgrund der schwachen Fokussierung deutlich höhere Verluste erfährt. Der Pulszustand wird somit energetisch begünstigt, sodass die oben genannte Moden- oder auch Phasenkopplung entsteht. Beim Passieren der Lochblende werden die Flanken des Laserpulses abgeschnitten und der Puls wird kürzer. Dies wiederholt sich beim darauffolgenden Durchgang, da sich die Fokusebene des Kerrmediums mit zunehmender Intensität verschiebt (vgl. Gl. (4.1)). Diese sogenannte Selbstfokussierung des Pulses erfolgt so lange, bis sie durch Verbreiterungseffekte, wie z.B. die Dispersion an den Resonatorspiegeln, kompensiert wird<sup>[183]</sup>. Die dadurch erzeugten kurzen Pulse sorgen bei der Zwei-Photonen Laserlithographie für einen geringen Wärmeeintrag bei gleichzeitig hoher lokaler Intensität, sodass das Lasersystem sehr gut für die 3D Strukturierung geeignet ist.

### Akustooptischer Modulator

Der im Strahlengang folgende akustooptische Modulator (AOM, 3080-125, Crystal Technology Inc.) dient der Modulation der Laserleistung während des additiven Fertigungsprozesses auf der Nanosekundenskala. Ein Tellurdioxidkristall ( $\text{TeO}_2$ ) wird mittels Piezo von einer 80 MHz Schallwelle durchlaufen und induziert entsprechend der Schallwellenlänge  $\lambda_{\text{Schall}}$  lokale Dichteschwankungen mit der Periodizität  $\Lambda$  im Kristall<sup>[186]</sup>. Die dadurch entstehende Brechungsindexmodulation fungiert als transientes Gitter und dient der Beugung des einfallenden Laserstrahls gemäß der Bragg-Bedingung<sup>[187]</sup>:

$$2\Lambda \sin(\theta) = m\lambda = m \frac{\lambda_0}{n}, \quad (4.2)$$

wobei  $\theta$  den Einfallswinkel,  $\lambda(\lambda_0)$  die Wellenlänge (im Vakuum),  $n$  den Brechungsindex und  $m$  die Beugungsordnung beschreibt. Grundsätzlich wird die maximale Beugungseffizienz unter dem sogenannten Braggwinkel  $\theta_B = \lambda/(2\Lambda)$  erreicht. Im Anschluss kann die gewünschte Laserintensität durch den o.g. Brechungsindexkontrast, also durch die Schallwellenamplitude, eingestellt werden (Abb. 4.4). Diese wird durch die angelegte Spannung definiert und ermöglicht somit die gewünschten Intensitätsänderungen des Laserstrahls auf elektrischem Wege.



**Abbildung 4.4: Akustooptischer Modulator (AOM).** (a) Verwendetes kommerzielles Gerät und (b) dessen schematische Funktionsweise, teilweise rekonstruiert nach Referenz [141].

### Räumlicher Lichtmodulator

Das sich an den AOM anschließende plankonvexe Linsensystem aus  $L_1$  und  $L_2$  dient der Strahlaufweitung, um das aktive Fenster des räumlichen Lichtmodulators (*spatial light modulator*, SLM, X10468-02, Hamamatsu Photonics K.K.) vollständig auszuleuchten. Dieses Bauteil ist die erste Schlüsselkomponente, wenn es um die Verbesserung von Strukturqualität und -auflösung geht<sup>[129,188]</sup>. Initiale Aberrationen durch die Laserquelle, Linsen- und Optikfehler sowie Justiergenauigkeiten können durch die Möglichkeit der Wellenfrontkorrektur mittels pixelweiser Phasenverzögerung weitestgehend kompensiert werden. Dadurch eignet sich der Einsatz von SLMs zur Optimierung der bei der STED inspirierten Zwei-Photonen Laserlithographie verwendeten Punktspreizfunktionen und deren räumliche Überlagerung.

Grundsätzlich unterscheidet man bei räumlichen Lichtmodulatoren zwischen optisch und elektronisch adressierbaren SLMs. Aufgrund der in dieser Arbeit verwendeten elektronisch adressierten Modulatoren auf Flüssigkristallbasis (Abb. 4.5 a links), wird sich im Folgenden auf die Betrachtung ebendieser beschränkt. Bei den Flüssigkristallen handelt es sich meist um anisotrope, organische Fluide, die aus elliptischen Molekülen bestehen<sup>[189]</sup>. Hinsichtlich der molekularen Anordnung bzw. der Anordnungsmöglichkeiten der Flüssigkristalle wird zwischen drei verschiedenen Arten unterschieden: (i) nematisch, (ii) smektisch und (iii) cholesterisch (Abb. 4.5 b). Nematisch angeordnete Flüssigkristalle sind im gesamten Volumen zufällig verteilt und richten sich bevorzugt parallel zueinander aus, wohingegen sich eine smektische Anordnung durch einzelne, parallel angeordnete Zentrumsschichten kennzeichnet. Innerhalb dieser Schichten ist die Anordnung ebenfalls zufällig, bei wiederum bevorzugt paralleler Orientierung. Eine cholesterische Anordnung entspricht einer parallelen Orientierung der Flüssigkristalle, die zusätzlich schichtweise um eine Achse rotieren<sup>[190]</sup>. In dieser Arbeit kommen ausschließlich nematische SLMs zum Einsatz, die die einfallende Lichtwelle an einem der Flüssigkristallschicht nachgeschalteten Siliziumsubstrat reflektieren, genannt *liquid crystal on silicon* (LCOS). Ihre Funktionsweise ist schematisch in Abb. 4.5 a (rechts) illustriert. Die einfallende Wellenfront durchdringt ein transparentes Glassubstrat sowie eine transparente Elektrodenschicht und wird daraufhin entsprechend der Orientierung der Flüssigkristalle phasenverzögert. Aufgrund der Flüssigkristallorientierung und ihrer elliptischen Form besitzen die Flüssigkristalle dielektrische Eigenschaften mit einachsiger Symmetrie<sup>[141]</sup>:

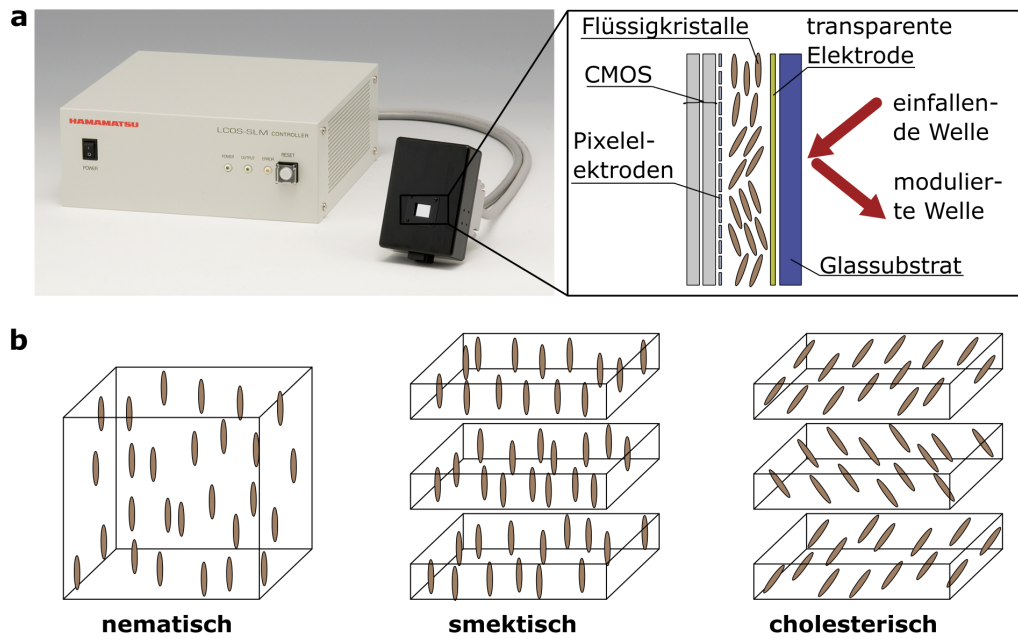
$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\parallel} \end{pmatrix}, \quad (4.3)$$

wobei  $\epsilon_{\perp}$  und  $\epsilon_{\parallel}$  ihre elektrische Permittivitäten für elektrische Felder senkrecht und parallel zu ihrer Molekülachse beschreiben. Über die Elektroden des SLMs können elektrische Felder pixelweise angelegt werden, sodass in den Flüssigkristallen pixelabhängig elektrische Dipole induziert werden. Mit den resultierenden elektrischen Kräften entstehen Drehmomente, die zur Ausrichtung der Moleküle zwecks Energieminimierung führen. Mit der dielektrischen Verschiebung  $\vec{D} = \epsilon \vec{E}$  beträgt die freie elektrostatische Energie  $E_{el}$ <sup>[141]</sup>:

$$-\frac{1}{2} \vec{E} \cdot \vec{D} = -\frac{1}{2} [\epsilon_{\perp} E_1^2 + \epsilon_{\perp} E_2^2 + \epsilon_{\parallel} E_3^2] \quad (4.4)$$

und wird wegen  $\epsilon_{\parallel} > \epsilon_{\perp}$  minimal, wenn die Flüssigkristalle entlang des angelegten Feldes orientiert sind ( $E_1 = E_2 = 0$ ). Somit stellt sich entsprechend der pixelweise angelegten





**Abbildung 4.5: Räumlicher Lichtmodulator (SLM).** (a) Verwendetes kommerzielles Gerät (links) und dessen schematischer Aufbau (rechts), rekonstruiert nach Referenz [191], sowie eine Veranschaulichung der drei unterschiedlichen Anordnungsmöglichkeiten der enthaltenen Flüssigkristalle (b), rekonstruiert nach Referenz [190].

Spannung ein Gleichgewichtsneigungswinkel ein<sup>[141]</sup>:

$$\theta = \begin{cases} 0, & U \leq U_k \\ \frac{\pi}{2} - 2 \tan^{-1} \exp\left(-\frac{U-U_k}{U_0}\right), & U > U_k. \end{cases} \quad (4.5)$$

Dabei ist  $U$  die angelegte Effektivspannung,  $U_k$  die kritische Spannung, bei der die Rotation der Flüssigkristalle beginnt und  $U_0$  eine Konstante. In Abhängigkeit dieses Neigungswinkels ergibt sich folglich der resultierende effektive Brechungsindex  $n_{\text{eff}}^{\text{[141]}}$ :

$$\frac{1}{n_{\text{eff}}^2(\theta)} = \frac{\cos^2(\theta)}{n_a^2} + \frac{\sin^2(\theta)}{n_o^2}, \quad (4.6)$$

mit den außerordentlichen und ordentlichen Anteilen des Brechungsindex  $n_a$  und  $n_o$ . Letzteres beschreibt den Brechungsindex für Strahlen, dessen elektrischer Feldvektor senkrecht zur Flüssigkristallachse schwingt, wohingegen der außerordentliche Anteil für Strahlen mit paralleler Orientierung von E-Feldvektor und Kristallachse gilt<sup>[126]</sup>. Fällt nun die Lichtwellenfront unter kleinen Einfallswinkeln von weniger als  $5^\circ$ <sup>[191]</sup> auf den SLM und ist linear entlang der Flüssigkristallorientierung ohne angelegte Spannung polarisiert, ergibt sich letztlich eine gezielte, pixelweise Phasenverschiebung von<sup>[141]</sup>:

$$\Delta\phi = \frac{2\pi n_{\text{eff}}(\theta)d}{\lambda}, \quad (4.7)$$

mit  $d$  als Schichtdicke des Flüssigkristallvolumens. Diese kontrollierte Phasenverzögerung wird mithilfe von digitalen Hologramme als 8-Bit Graustufenbilder auf das SLM Display geladen, wobei jede Graustufe einem bestimmten Spannungswert entspricht. Sämtliche weiteren Spezifikationen des o.g. SLMs sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Der große Vorteil von räumlichen Lichtmodulatoren gegenüber starren Phasenmasken liegt

**Tabelle 4.2: Spezifikationen des LCOS SLM X10468-02<sup>[192,193]</sup>.** Zur räumlichen Modulation des Anregungsstrahlengangs kommt ein Phasenmodulator auf Flüssigkristallbasis zum Einsatz.

Phasenstufen	256 (8-Bit)
Pixel	792 x 600
Pixelgröße	20 $\mu\text{m}$
Apertur	(16 x 12) mm
Bildfrequenz	60 Hz
Schädigungsgrenze	> 50 GW/cm <sup>2</sup>
Ebenheit (p2v, ohne Kalibrierung)	1,575 $\lambda$ (bei 785 nm)
Ebenheit (p2v, mit Kalibrierung)	0,039 $\lambda$ (bei 785 nm)
spektraler Arbeitsbereich	(750 - 850) nm

in der resultierenden Dynamik des optischen Aufbaus. Es können nahezu beliebige fokale Intensitätsverteilungen erzielt werden, ohne den Aufbau zu verändern. Phasenfehler durch diverse Optiken und Justierungenauigkeiten können ebenso dynamisch korrigiert werden. Durch die Implementierung eines holographischen Sägezahngritters (*blazed grating*) wird das einfallende Licht anteilig in die erste Beugungsordnung gelenkt. Fehlerhaft moduliertes Licht verweilt in der nullten Beugungsordnung und ist räumlich von der ersten Ordnung getrennt. Dementsprechend wird letztere zur additiven Fertigung bei der Zwei-Photonen Laserlithographie verwendet. Die genannte räumliche Trennung der Beugungsordnungen  $\Delta$  wird für eine bestimmte Wellenlänge durch die Gitterperiodizität  $\Lambda$  und die Brennweite der entsprechend abbildenden Linse  $f$  bestimmt<sup>[141]</sup>:

$$\Delta = \frac{\lambda f}{\Lambda} = \lambda f \nu_{\max}, \quad (4.8)$$

mit  $\nu_{\max}$  als maximale transmittierte Raumfrequenz. Aufgrund der limitierten Anzahl an Pixel des SLMs ist auch die Anzahl der Pixel einer Sägezahngritterperiode  $N$  diskretisiert, sodass sich die Beugungseffizienz der ersten Ordnung zu

$$\eta_1(N) = \text{sinc}^2\left(\frac{1}{N}\right) = \text{sinc}^2\left(\frac{1}{5}\right) \approx 87,5\% \quad (4.9)$$

ergibt<sup>[194]</sup>. Die fünfstufige Periodizität des Gitters wurde dabei als Kompromiss zwischen Beugungseffizienz und die zur räumlichen Trennung der nullten und ersten Beugungsordnung notwendigen, maximal transmittierten Raumfrequenz bei der in Tabelle 4.2 angegebenen Pixelgröße von 20  $\mu\text{m}$  mit  $\Lambda = 100 \mu\text{m}$  gewählt. Das Sägezahnprofil erlaubt zudem eine gezielte Einstellung der Intensität der ersten Beugungsordnung: Die Beugungseffizienz der  $m$ -ten Ordnung kann über das Verhältnis der Intensitäten in den jeweiligen Ordnungen ausgedrückt werden<sup>[190]</sup>:

$$\eta_m = \text{sinc}^2\left(\frac{m}{5}\right) \frac{\text{sinc}^2\left(m - \frac{\Phi_0}{2\pi}\right)}{\text{sinc}^2\left(\frac{m - \Phi_0/2\pi}{5}\right)} \quad (4.10)$$

Somit lässt sich über lokale Variation des Maximum zu Minimum Verhältnisses (*peak to valley*, p2v) mit  $\Phi_0 = \Phi_0(x, y)$  die Lichtintensität der verwendeten ersten Beugungsordnung gezielt einstellen, was für die später folgende Adaptierung des STED Lasers relevant wird.

### 4f-Propagation

Im Anschluss wird die mittels SLM vorgegebene Phasen- und Amplitudenverteilung über eine 4f-Anordnung (Abb. 4.6) auf das Galvanometerspiegelsystem abgebildet. Die Bezeichnung 4f basiert dabei auf der Positionierung der optischen Elemente im relativen Abstand der Brennweiten zueinander: In der hinteren Brennebene der plankonvexen Linse 1 aus Abb. 4.6 ( $L_3$  in Abb. 4.3) befindet sich der räumliche Lichtmodulator und in der vorderen Brennebene eine Irisblende. Wenn  $a(x, y)$  die durch den SLM aufgeprägte komplexe Amplitudenverteilung ist, fungiert die erste Linse mathematisch als eine Fouriertransformation der einfallenden ebenen Welle. Dabei liegen die Fourierkomponenten von  $a(x, y)$  im Fokus mit den Ortsfrequenzen  $k_x, k_y$  an der Position  $x = \lambda f k_x$  und  $y = \lambda f k_y$ , sodass eine dort befindliche Maske (Irisblende) gezielt Komponenten, wie z.B. die nullte und höhere Beugungsordnungen durch das Sägezahnhologramm, blockieren kann<sup>[141]</sup>. Die Maske befindet sich gleichzeitig in der hinteren Brennebene der Linse 2 aus Abb. 4.6 ( $L_4$  in Abb. 4.3), welche den gefilterten Strahl wieder kollimiert. Bei einem Filter mit einer bestimmten Übertragungsfunktion  $H(k_x, k_y)$  im Fourierraum ist die zugehörige komplexe Amplitudentransmission der Maske  $p(x, y)$  im Realraum direkt proportional zu  $H$ <sup>[141]</sup>:

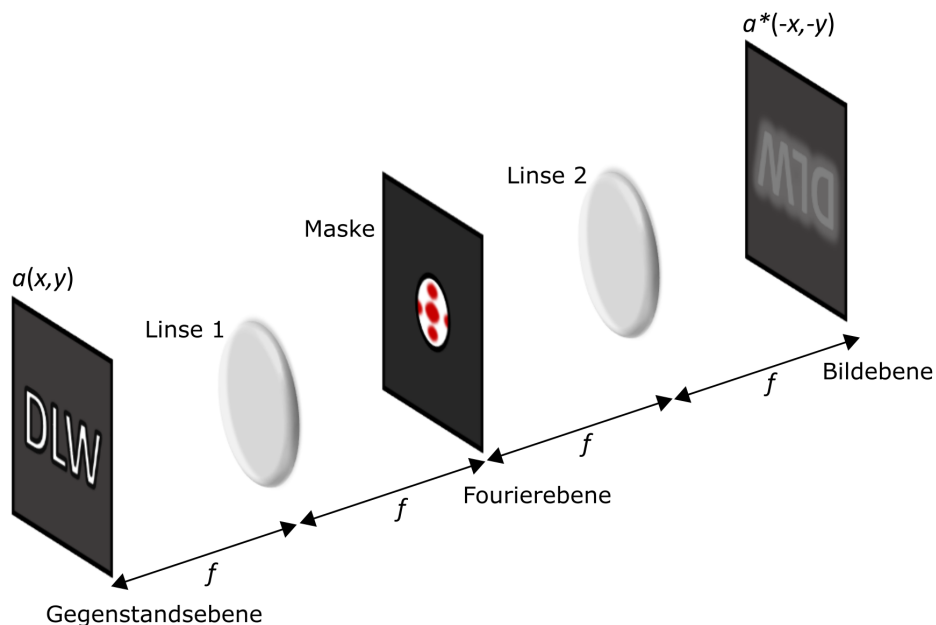
$$H(k_x, k_y) = p(\lambda f k_x, \lambda f k_y), \quad (4.11)$$

wobei der Phasenfaktor  $i \exp^{-i2kf}$  als konstanter Wert für alle  $(x, y)$  vernachlässigt wurde. Die zugehörige Impulsantwortfunktion des Systems, also die inverse Fouriertransformation der Übertragungsfunktion, ergibt sich zu<sup>[141]</sup>:

$$h(x, y) = \frac{1}{(\lambda f)^2} P\left(\frac{x}{\lambda f}, \frac{y}{\lambda f}\right), \quad (4.12)$$

mit  $P(k_x, k_y)$  als die Fouriertransformierte von  $p(x, y)$ . Somit ergibt sich letztlich für die gefilterte, messbare Intensitätsverteilung in der Bildebene<sup>[141]</sup>:

$$a^*(x, y) = h(x, y) \otimes a(x, y). \quad (4.13)$$



**Abbildung 4.6: Illustration eines Ortsfilters via 4f-Anordnung.** Die erste Linse fokussiert die einfallende ebene Welle, sodass durch eine im Fokus platzierte Maske gezielte Raumfrequenzen geblockt werden können, rekonstruiert nach Referenz [141].

Da der Strahlengang zwischen Galvanometerspiegeleinheit und Objektiv unzugänglich ist, erfolgt die für die finale Fokussierung notwendige Polarisationsänderung von linear zu zirkular nach der Linse  $L_4$  und somit vor Eintritt in die Galvanometerspiegeleinheit mithilfe einer  $\lambda/4$ -Platte. Diese besteht aus einem doppelbrechenden Material, meist Quarz, Glimmer oder organischem Polymer, und besitzt daher eine Achse hoher und eine Achse niedriger Symmetrie im Kristallgitter – eine schnelle und eine langsame Achse mit den entsprechenden Brechungsindizes  $n_{\text{langsam}}$  und  $n_{\text{schnell}}$ . Trifft die linear polarisierte Welle unter einem Winkel von  $45^\circ$  auf die Verzögerungsplatte, sind die Amplituden der beiden Hauptachsen identisch und die Welle kann in zwei linear polarisierte Komponenten senkrecht (ordentlich) und parallel (außerordentlich) zur kristaloptischen Achse aufgeteilt betrachtet werden. Unter diesen Umständen führt die eingebrachte Phasenverzögerung von<sup>[126]</sup>

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda_0} d (n_{\text{langsam}} - n_{\text{schnell}}) \quad (4.14)$$

der beiden Komponenten zu der gewünschten zirkularen Polarisation, wenn die Dicke  $d$  so gewählt wird, dass  $d (n_{\text{langsam}} - n_{\text{schnell}}) = \lambda_0/4$  und damit  $\Delta\phi = 90$  wird<sup>[195]</sup>.

### Positionierung und Strukturierung

Für die eigentliche Strukturierung müssen Laserfokus und Photolack relativ zueinander bewegt werden. Zu diesem Zweck stehen unterschiedliche Optionen zur Verfügung, die in Tabelle 4.3 gegenübergestellt sind. Alle Komponenten kennzeichnen sich durch bestimmte Vor- und Nachteile aus, sodass meist eine geschickte Kombination die idealen Ergebnisse liefert. Die motorisierte, spindelgetriebene Bühne (Scan IM 130x100, Märzhäuser Wetzlar GmbH & Co. KG) besitzt den mit Abstand größten Positionierungsbereich bei gleichzeitig schlechtester Präzision und dient daher primär der Grobpositionierung. Die exakteste Strukturierung ermöglicht die dreiachsige Piezobühne (P-563.3CD, Physik Instrumente (PI) GmbH & Co. KG), ist jedoch auf eine geringe Geschwindigkeit im Bereich von  $100 \mu\text{m/s}$  und einen maximalen Verfahrweg von  $(300 \times 300 \times 300) \mu\text{m}^3$  beschränkt. Letzteres kann durch das sogenannte *stitching* deutlich vergrößert werden. Dabei werden die einzelnen Strukturierungstrajektorien im Vorfeld in ausreichend kleine Volumina unterteilt. Diese Volumina werden daraufhin blockweise gefertigt und mithilfe der motorisierten Bühne und/oder durch das axiale Verfahren des Objektivs (*z-drive*) in korrekter Anordnung zueinander positioniert. Sofern keine allzu großen Anforderungen an die Positioniergenauigkeit gestellt werden, empfiehlt sich die Strukturierung mit der Galvanometerspiegeleinheit. Durch die Limitierung auf zwei Dimensionen muss die Zielstruktur im Vorfeld z.B. mithilfe der Software DeScribe (Nanoscribe GmbH) in einzelne Lagen diskretisiert werden, um diese in Kombination mit der z-Achse des Piezos oder dem *z-drive* herstellen zu können. Da diese Herangehensweise eine relativ hohe Präzision mit maximaler Geschwindigkeit vereint, findet sie auch in dieser Arbeit die prominenteste Anwendung. Der *z-drive* wird außerdem

**Tabelle 4.3: Positionierungs- und Strukturierungsoptionen bei der Zwei-Photonen Laserlithographie<sup>[101,129]</sup>.** Die Relativbewegung von Photolack und Laserfokus kann auf die vier aufgeführten, unterschiedlichen Wege realisiert werden, von denen jeder einen Kompromiss zwischen Geschwindigkeit, Schreibfeld und Präzision darstellt.

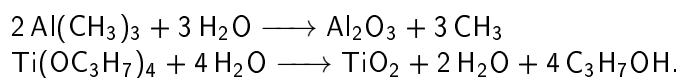
	<i>z-drive</i>	Bühne	Piezo	Galvo
Dimensionalität	1D (axial)	2D (lateral)	3D (axial + lateral)	2D (lateral)
typ. Geschw.	cm/s	cm/s	$\mu\text{m/s}$	cm/s
Genauigkeit	$< 0,1 \mu\text{m}$	$\approx 1 \mu\text{m}$	$< 0,03 \mu\text{m}$	$< 0,1 \mu\text{m}$
Verfahrweg	1,2 cm	$(13 \times 10) \text{cm}^2$	$(300 \times 300 \times 300) \mu\text{m}^3$	$\emptyset 400 \mu\text{m}$

von der Strukturierungssoftware NanoWrite (Nanoscribe GmbH) zur automatisierten Erkennung der Substrat-Lack Grenzfläche, dem sogenannten *definite focus*<sup>[196]</sup>, verwendet. Dabei wird mittels Infrarot-LED ( $\lambda = 835 \text{ nm}$ ) ein Gitter auf die Substratoberfläche projiziert. Dort wird aufgrund des Brechungsindexkontrastes zwischen Substrat und Luft, Öl oder Lack ein Teil der Welle reflektiert und auf einen geneigten Kamerachip gelenkt. Durch die Neigung kann lediglich ein kleiner Teil des Gitters scharf abgebildet und mit dem *z-drive* auf dem Chip positioniert werden. Somit korreliert jede Position auf dem Chip mit einer Position des Fokus entlang der optischen Achse und damit mit der gesuchten Grenzfläche.

#### 4.1.2 Atomlagendeposition

Sowohl vor als auch im Anschluss eines Strukturierungsvorgangs können je nach Anwendung additiv aufgebrauchte keramische Schichten von Vorteil sein: So erlaubt erst eine wenige Nanometer dicke Aluminiumoxid-Schicht ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dem in Abschnitt 4.1.1 beschriebenen *definite focus* die Erkennung der Substrat-Lack-Grenzfläche, wenn ein brechzahlangepasster Photolack verwendet wird. Weiterhin bedingen biologische Anwendungen von Mikrostrukturen einerseits Biokompatibilität und andererseits eine chemisch homogene Oberfläche. Beides ist beispielsweise mit einer definierten Titandioxid-Schicht ( $\text{TiO}_2$ ) gewährleistet.

Die aufgebrauchten Schichten müssen dabei überall chemisch identisch und topographiekonform sein, um weder die Mikrostruktur zu modifizieren, noch die Grenzfläche für den *definite focus* zu inhomogenisieren. Diese Ansprüche werden von einer Atomlagendeposition (ALD, R-200 Standard, Picosun Oy) erfüllt, welche eine monolagige Schichtdickenkontrolle im Angström- bzw. Atomlagenbereich ermöglicht<sup>[197–200]</sup>. Dabei bindet zunächst ein erster Reaktant, hier Trimethylaluminium oder Tetraisopropylorthotitanat, an die natürlich vorkommende OH-Gruppe der Probenoberfläche. Da der Reaktant, auch Prekursor genannt, weder mit sich selbst noch mit seinen Liganden reagieren kann, handelt es sich hierbei um einen selbstlimitierenden Prozess, sodass mit einem darauffolgenden  $\text{N}_2$ -Spülschritt sämtliche nicht reagierte Gasteilchen des Prekursors entfernt werden können. Im Anschluss wird Wasser als zweiter Reaktant hinzugegeben. Der im Wasser gebundene Sauerstoff bindet ebenfalls selbstlimitierend unter Abspaltung von Methan bzw. Wasser und Isopropanol an den ersten Prekursor. Ein zweiter  $\text{N}_2$ -Spülschritt finalisiert den ersten Depositionszyklus, sodass sich folgende Gesamtreaktionen für das monolagige Wachstum der hier verwendeten Keramiken formulieren lassen<sup>[198]</sup>:



Der große Vorteil dieser Technologie in Kombination mit der Zwei-Photonen Laserlithographie ist die Möglichkeit des kontrollierten Schichtwachstums, selbst bei strukturierten Überhängen oder langen tunnelartigen Geometrien. Das Verfahren ist räumlich ungerichtet und wird lediglich durch die Diffusion der verwendeten Moleküle limitiert.

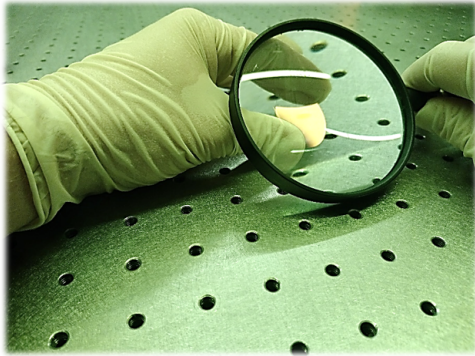
#### 4.1.3 Sputterdeposition

Im Gegensatz zur bereits beschriebenen Atomlagendeposition ist das additive Aufbringen von Schichten mittels Sputtertechnologie ein räumlich stärker gerichtetes Verfahren. Grundsätzlich werden dabei Atome aus einem Festkörper, genannt Target, herausgelöst, indem sie mit Edelgasionen beschossen werden, z.B. Argonplasma<sup>[201]</sup>. Diese müssen dafür eine bestimmte kinetische Energie besitzen, um eine Stoßkaskade im Target auszulösen. Oberflächennahe Atome können daraufhin bei hinreichend hohen Impulsen den Festkörper

verlassen und bewegen sich unter anderem in Richtung Probe. Wenn der Abstand zwischen Target und Probe kleiner ist als die mittlere freie Weglänge der Ionen, was meist ein Hochvakuum voraussetzt, gelangen diese an die Probenoberfläche. Dort diffundieren sie so lange, bis sie entweder desorbieren oder als stabiler Keim kondensieren. Anschließend wachsen sie zu einzelnen Inseln und letztlich zu einem zusammenhängenden Film zusammen<sup>[202]</sup>. Verglichen mit der Atomlagendeposition bietet die Sputterbeschichtung die Möglichkeit einer metallischen Schichtauftragung.

In dieser Arbeit kommen zwei verschiedene Sputteranlagen zum Einsatz: (i) Leica EM ACE600 (Leica Microsystems CMS GmbH), welches über ein Iridium- und ein Carbondar-target verfügt, sowie ein (ii) Univex 450C (Oerlikon GmbH), das Beschichtungen mit weiteren Materialien wie z.B. Gold und Chrom, jedoch kein Iridium ermöglicht.

## 4.2 Probenanalyse



In Abhängigkeit der gewünschten Zielstruktur und dessen Anwendung kommen im Rahmen dieser Arbeit unterschiedliche Analysetechnologien zum Einsatz: Ist zum Beispiel der Querschnitt einer einzelnen laserlithographisch gefertigten Polymerisationslinie von Bedeutung, wird eine gezielt abtragende Technologie mit gekoppelter Visualisierung benötigt. Spielt lediglich die oberflächige Topographie eine Rolle, kommen optische und/oder taktile (flächenhafte)

te) Messinstrumente zum Einsatz. Alle hier verwendeten Analysegeräte werden im Folgenden in ihrer Grundfunktionsweise beschrieben.

### 4.2.1 Rasterelektronenmikroskopie und Ionenfeinstrahlanlage

Um die generierten Strukturen hochaufgelöst zu visualisieren wird unter anderem ein Rasterelektronenmikroskop (REM, bzw. *scanning electron microscope* SEM, SU8000, Hitachi High-Technologies Corp.) verwendet. Dabei wird ein Elektronenstrahl erzeugt, der aufgrund einer anliegenden Spannung durch ein Hochvakuum beschleunigt und mittels Magnetspulen auf die Probe fokussiert wird. Durch Wechselwirkungen der Elektronen mit der Probenoberfläche werden die Elektronen zurückgestreut, abgelenkt oder lösen Sekundärelektronen aus und können mithilfe entsprechender Detektoren registriert werden. So wird schrittweise jeder Punkt auf der Oberfläche mit vorgegebener Auflösung abgerastert und aus der jeweiligen Intensität ein hochauflösendes topographisches Bild zusammengesetzt<sup>[203]</sup>.

Da es sich bei Polymerstrukturen um Nichtleiter handelt, kommt es beim Abrastern zu unerwünschten Aufladungseffekten, welche die Bildqualität drastisch verschlechtern. Aus diesem Grund wird die gesamte Probe im Vorfeld mit einer drei bis fünf Nanometer dicken Iridiumschicht besputtert (s. Abschnitt 4.1.3), um die notwendige Leitfähigkeit zur hochauflösenden Darstellung zu gewährleisten.

Mithilfe einer Ionenfeinstrahlanlage (*focused ion beam* FIB, Helios NanoLab 650, FEI Company, Operator: Dr. rer. nat. Thomas Löber) können die Strukturen zusätzlich durch einen stark fokussierten Ionenstrahl gezielt abgetragen werden. Dadurch lässt sich visuell das Innere einer Mikrostruktur freilegen und abbilden<sup>[204]</sup>.

### 4.2.2 Konfokalmikroskopie

Die konfokale Mikroskopie (KM,  $\mu$ Surf, NanoFokus AG) dient in dieser Arbeit insbesondere der sehr präzisen Topographiemessung additiv gefertigter Mikrostrukturen und basiert auf dem von H. Goldmann bereits im Jahre 1939 beschriebenen Prinzip<sup>[205]</sup>: Eine LED-Lichtquelle belichtet einen Teil einer multi-*pinhole* Scheibe, dessen einzelne Lochblenden wiederum als Punktquellen fungieren. Durch ein darauffolgendes Objektiv wird das Licht auf die Probenoberfläche fokussiert<sup>[206]</sup>. Die dort reflektierten Strahlen werden beim Passieren derselben Lochblenden gefiltert, sodass lediglich der Teil transmittiert und auf eine darauffolgende CCD Kamera abgebildet wird, der sich im Fokus befindet. Durch dieses gezielte Abschneiden der sogenannten Konfokalkurve können minimale axiale Abstände von einigen wenigen Nanometern aufgelöst werden. Lateral ist die Auflösung beugungsbegrenzt, sodass minimale Abstände im Bereich einiger weniger 100 Nanometer realisierbar sind. Durch eine spiralförmige Anordnung der einzelnen Lochblenden auf der Multilochblendscheibe kann durch eine entsprechende Rotation derselbigen das gesamte Objektivbildfeld nahtlos abgescannt und in Kombination mit einer geregelten axialen Piezobewegung des Objektivs mehrere Ebenen nacheinander detektiert werden. Diese werden im Anschluss zu einer 3D Abbildung, oder auch Punktwolke, für den Benutzer zusammengesetzt<sup>[206]</sup>.

### 4.2.3 Rasterkraftmikroskopie

Um mikrostrukturierte Topographien mit maximaler Auflösung detektieren zu können, kommen in dieser Arbeit drei unterschiedliche Rasterkraftmikroskope<sup>[207,208]</sup> (*atomic force/scanning force microscopy* AFM/SFM) zum Einsatz – in absteigender Präzision geordnet: (i) Met. LR-AFM, entwickelt von der PTB<sup>[209]</sup>, nicht kommerziell, (ii) JPK NanoWizard 3, JPK Instruments AG und (iii) NaniteAFM, Nanosurf AG.

Generell wird dabei eine sehr feine Spitze einer Blattfeder, genannt *cantilever*, über die entsprechende Probenoberfläche gerastert. Je nach Messmodus berühren sich Spitze und Probenoberfläche direkt oder der Abstand wird so gering gewählt, dass die atomaren Kräfte zur Auslenkung der Blattfeder ausreichen. Mithilfe eines Lasers, der an der Blattfederrückseite reflektiert und mithilfe einer Vier-Quadrantenphotodiode detektiert wird, können kleinste Verbiegungen der Blattfeder aufgrund der jeweiligen Topographie registriert und auf die entsprechende Oberfläche zurückgeführt werden<sup>[210]</sup>. Man unterscheidet zwischen drei Messmodi: (i) Kontaktmodus, (ii) nicht-Kontaktmodus und (iii) intermittierender Modus. Bei ersterem kann zusätzlich zwischen einer unregelmäßigen Messung mit konstanter Höhe und einer geregelten Messung mit konstanter Kraft unterschieden werden. Eine konstante Höhe erlaubt eine schnellere Abrasterung bei zugleich höherer Bruchgefahr des *cantilevers*, wohingegen eine konstante Kraft aufgrund der erhöhten Anforderungen an die Regelungstechnik zwar langsamer jedoch auch unkritisch für die Blattfeder ist. Im nicht-Kontaktmodus schwingt die Blattfeder mit ihrer Resonanzfrequenz. Frequenzverschiebungen aufgrund der Wechselwirkung mit der Oberfläche werden detektiert und können auf die entsprechende Topographie zurückgeführt werden. Unter Vakuum kann hier die beste Auflösung erzielt werden. Ähnlich verhält es sich beim intermittierenden Modus. Hier wird die Blattfeder nahe ihrer Resonanzfrequenz zur Schwingung angeregt und die Änderung der Schwingungsamplitude als Maß für die Topographie herangezogen. Da dieser Modus kein Vakuum erfordert hat er weite Verbreitung gefunden<sup>[210]</sup>.

### 4.2.4 Weißlichtinterferometrie

Die Grundlagen für das in dieser Arbeit verwendete Weißlichtinterferometer (WLI, Nexview 8000, Zygo Corp.) wurden bereits zwischen 1962 und 1985 von Denisyuk und Leith gelegt<sup>[211–217]</sup>. Mit der zunehmenden Rechenleistung von Computern sowie der wachsenden

Präzision der Positionierungsmöglichkeiten, entwickelten sich im Laufe der Jahre leistungsstarke 3D Messmaschinen.

Das Licht einer breitbandigen Quelle, meist Weißlicht (namensgebend), wird dabei zunächst in zwei Teilstrahlen aufgeteilt. Ein Teilstrahl wird auf die zu vermessende Probe geführt, der andere Teilstrahl auf einen internen Referenzspiegel. Die beiden Teilstrahlen werden nach der Reflexion an den jeweiligen Oberflächen wieder vereinigt und auf einen Detektor geleitet. Aufgrund der geringen Kohärenz des Weißlichts muss die optische Wegdifferenz der beiden Teilstrahlen sehr klein sein, um Interferenzerscheinungen beobachten zu können. Der optische Weg wird entlang der vertikalen Achse präzise variiert, sodass für jeden Pixel des Detektors das entsprechende Korrelogramm generiert werden kann. Dieses entspricht dem Interferenzsignal und wird maximal moduliert, wenn die optische Weglänge zwischen Mess- und Referenzarm exakt gleich ist. Somit kann allen lateralen Positionen (Pixel des Detektors) eine entsprechende Position entlang der vertikalen Achse des Gerätes und damit ein z-Wert der gemessenen Topographie zugeordnet werden<sup>[55]</sup>. Entsprechend der Positioniergenauigkeit können dadurch unabhängig vom verwendeten Objektiv axiale Abmessungen im Bereich einiger weniger Nanometer aufgelöst werden, was mit monochromatischem Licht aufgrund der sehr viel größeren Kohärenzlänge nicht möglich ist. Die laterale Auflösung hingegen bleibt beugungslimitiert und skaliert daher mit der entsprechenden numerischen Apertur des Objektivs<sup>[218]</sup>.



## Kapitel 5

# Weiterentwicklung der Laserlithographie

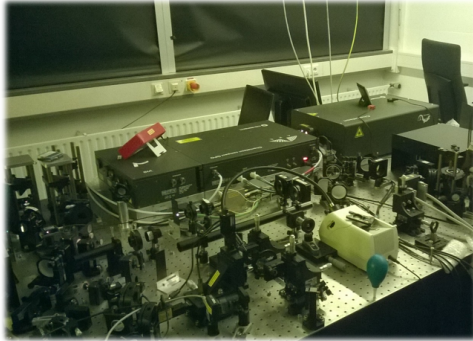
In diesem Kapitel wird auf die Weiterentwicklung der Zwei-Photonen Laserlithographie zur generellen Verbesserung der Strukturierungseigenschaften eingegangen. Die Korrektur der Aberrationen im optischen System wird dabei zunächst über die etablierte manuelle Korrektur durch die Phasenmodulation mittels gewichteter Zernike Polynome beschrieben. Darauf aufbauend wird ein Algorithmus zur Korrektur von Aberrationen in Systemen hoher numerischer Apertur entwickelt. Dadurch kann zum Beispiel die zur Polymerisation anregende fokale Intensitätsverteilung bei der Zwei-Photonen Laserlithographie automatisiert und reproduzierbar optimiert werden, ebenso wie die bei der STED inspirierten Konfiguration verwendeten molekülabregenden Intensitätsverteilungen. Die Auflösungsgrenze dieses SLM basierten, STED inspirierten Aufbaus wird zunächst lateral bestimmt und mit den bereits publizierten Ergebnissen eines vergleichbaren, jedoch SLM-losen Aufbaus grob verglichen. Um einen praktikablen Fortschritt dieser SLM basierten, STED inspirierten Lithographie zu erzielen, wird der Prozess daraufhin auf das Hochgeschwindigkeitsstrukturieren mittels Galvanometerspiegel erweitert. Auf die entsprechenden Vor- und Nachteile sowie die Grenzen dieser Technologie wird im zweiten Teil des Kapitels eingegangen. Sämtliche Daten und Inhalte dieses Kapitels, welche keine explizite Kennzeichnung aufweisen, sind der Veröffentlichung [219] entnommen bzw. wurden nach dieser modifiziert oder sind noch nicht publiziert.

### 5.1 Motivation

Die qualitativen und quantitativen Anforderungen an Mikrostrukturen unterliegen unter anderem mit der fortschreitenden Messtechnik einem stetigen Wachstum. So werden beispielsweise mit der technologischen und sensorischen Weiterentwicklung flächenhafter Topographiemessgeräte neuartige und besser aufgelöste Mikrostrukturen für deren Kalibrierung benötigt. Je nach verwendetem Objektiv können dabei bereits heute Kalibrierflächen von nahezu  $1 \text{ mm}^2$  bei einer gleichzeitigen Auflösung von über  $1 \mu\text{m}^{-1}$  erforderlich werden. Um den wachsenden Anforderungen auch in Zukunft gerecht zu werden, wird das Prinzip der hochauflösenden STED inspirierten Laserlithographie auf das Hochgeschwindigkeitsstrukturieren mithilfe von Galvanometerspiegeln übertragen. Dafür müssen die verschiedenen Punktspreizfunktionen regelmäßig und idealerweise automatisiert optimiert werden, um eine möglichst hohe Reproduzierbarkeit und Präzision der resultierenden Mikrostrukturen zu gewährleisten. In diesem Zusammenhang dient der in Abschnitt 4.1.1 beschriebene SLM basierte Aufbau als Weichensteller. Da sich die Prozesse der STED Mikroskopie nicht gänzlich in die Lithographie übertragen lassen, ist eine detaillierte Betrachtung der entsprechenden Licht-Materie-Wechselwirkungen die Grundlage, um die Grenzen dieser

Technologie auszuloten. So spielen z.B. optische Effekte wie die Linsendispersion für die Mikrostrukturierung mithilfe der Galvanometerspiegel eine entscheidende Rolle und finden in diesem Kapitel nähere Betrachtung.

## 5.2 Experimentelle Umsetzung



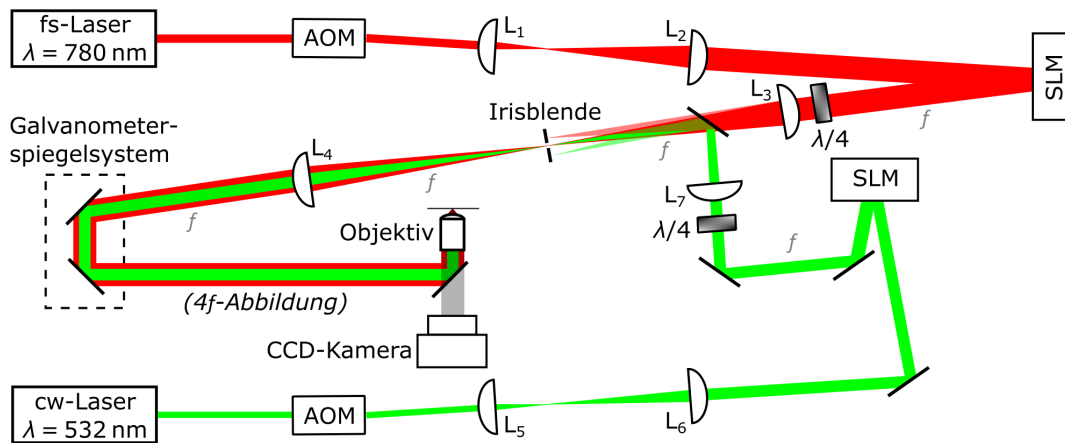
**Abbildung 5.1: Gimmick zum experimentellen Aufbau (Ausschnitt).**

Der experimentelle Aufbau zur SLM basierten, STED inspirierten Zwei-Photonen Laserlithographie stellt im Rahmen dieser Dissertation den ersten Schritt zur Verbesserung der bisher publizierten STED inspirierten Ansätze dar (vgl. Abschnitt 3.3.3) und wird im ersten Teil dieses Unterkapitels thematisiert. Sowohl initiale Aberrationen der verwendeten Laserquellen, als auch Aberrationen durch die optischen Elemente in den Strahlengängen führen zu Abweichungen der Punktspreizfunktionen von der Theorie und resultieren in einer entsprechend verschlechterten Strukturierungsqualität. Um diese Aberrationen mithilfe des SLMs ohne Modifikationen des experimentellen Aufbaus zu korrigieren, müssen die jeweiligen Punktspreizfunktionen zunächst gemessen und visualisiert werden. Die dafür entwickelte Methode wird im zweiten Teil dieses Unterkapitels behandelt.

### 5.2.1 SLM basierter, STED inspirierter Aufbau

Einen großen Anteil dieser Arbeit nimmt die Erweiterung des SLM basierten Systems durch einen abregenden Laserstrahl zur Etablierung der SLM basierten, STED inspirierten Laserlithographie ein. Der dafür konzipierte experimentelle Aufbau ist in Abbildung 5.2 gezeigt. Im Folgenden wird auf die bei der Beschreibung des SLM basierten Lithographiesystems (Abschnitt 4.1.1.2) noch nicht erwähnten Komponenten dieses erweiterten Aufbaus eingegangen.

Aufgrund des Absorptionsverhaltens des hier zumeist verwendeten Photoinitiators DETC (s. Abb. 3.5a in Abschnitt 3.2.1), bietet sich zu dessen Abregung *via* stimulierter Emission kohärentes Licht im Bereich von 500 nm an. Als Lichtquelle kommt dafür ein optisch gepumpter Halbleiterlaser (*optically pumped semiconductor laser*, Verdi G2, Coherent Inc.) mit einer zentralen Wellenlänge von 532 nm zum Einsatz. Dabei handelt es sich um einen Dauerstrichlaser mit einer maximalen Ausgangsleistung von ungefähr 2 W. Das aktive Medium bildet ein sogenannter monolithischer III-V Halbleiterchip, der aus periodisch angeordneten Indiumgalliumarsenid- und Galliumarsenid-Schichten besteht. Das von Pumpdioden ausgehende, nahinfrarote Pumplicht wird auf die Oberfläche des Chips fokussiert und von den Galliumarsenid-Schichten absorbiert. Da es sich bei Galliumarsenid um einen Halbleiter handelt, werden dabei Elektronen in das Leitungsband gehoben. Es entstehen Elektronen-Lochpaare, die aufgrund der sehr geringen Schichtdicken auf die Indiumgalliumarsenid-Schichten übertragen werden können. Eine ausreichend hohe Pumpleistung führt zu einer Besetzungsinversion. Bei der Relaxation der Elektronen zurück in das Valenzband (Rekombination) oder durch stimulierte Emission wird Licht mit einer ebenfalls nahinfraroten, jedoch etwas höheren Wellenlänge emittiert. Unterhalb der Halbleiterschichten befindet sich ein periodisch alternierendes Schichtsystem mit verschiedenen



**Abbildung 5.2: SLM basiertes, STED inspiriertes Lithographiesystem.** Das zuvor beschriebene SLM basierte System ist um einen Dauerstrichlaser und die entsprechend analogen Strahlführungskomponenten erweitert. Dieser zweite Strahl mit einer zentralen Wellenlänge von  $\lambda = 532 \text{ nm}$  dient der Abregung der Photoinitiator-moleküle durch stimulierte Emission. Eine geeignete Punktspreizfunktion kann das effektive Anregungsvolumen bei der Zwei-Photonen Laserlithographie verkleinern und somit die Strukturierungsqualität verbessern.

Brechungsindices<sup>[220,221]</sup>, welches als sogenannter Bragg-Spiegel<sup>[222]</sup> den ersten Resonatorspiegel für das emittierte Licht darstellt. Vor dem zweiten Resonatorspiegel befindet sich ein frequenzverdoppelnder Kristall, der die Wellenlänge des Lichts auf 532 nm halbiert. Ein ebenfalls im Resonator befindlicher dichroitischer Spiegel erlaubt das Auskoppeln des angestrebten 532 nm Laserlichts zur Verwendung für die STED inspirierte Zwei-Photonen Laserlithographie<sup>[220,221]</sup>.

Zur dynamischen Intensitätsmodulation des abregenden Laserstrahls soll ebenfalls ein akusto-optischer Modulator (AOM) dienen. Hierbei wurde das Modell MT110-A1,5-VIS der Firma AA Opto-Electronic verwendet, dessen Funktionsprinzip dem des in Abschnitt 4.1.1.2 beschriebenen gleicht. Da die Strukturierungssoftware NanoWrite (Nanoscribe GmbH) die Ausgabe einer zusätzlichen Signalspannung nicht zulässt, wurde der AOM lediglich zur Messung der Punktspreizfunktionen (s. Abschnitt 5.2.2) verwendet. Die Intensität des STED Lasers wurde stattdessen mithilfe der Beugungseffizienz durch die auf den SLM dargestellten Hologramme variiert. Dies ist mit einer maximalen Frequenz von 60 Hz zur Darstellung der Hologramme zwar deutlich langsamer als die Modulation mittels AOM, jedoch bei geschickter Programmierung des Strukturierungsprozesses ausreichend schnell. Der räumliche Lichtmodulator dient außerdem zur dynamischen Einstellung verschiedener Punktspreizfunktionen und deren Aberrationskorrektur. In Tabelle 5.1 sind die entsprechenden Spezifikationen des SLMs, limitiert auf die Abweichungen zu Tab. 4.2, zusammengefasst.

Die An- und Abregungstrahlengänge werden letztlich durch einen für 780 nm transparenten und für 532 nm reflektiven, dichroitischen Spiegel räumlich überlagert. Die exakte

**Tabelle 5.1: Spezifikationen des LCOS SLM X10468-01<sup>[192,223]</sup>.** Zur räumlichen Modulation des Abregungstrahlengangs kommt ebenfalls ein passender Phasenmodulator auf Flüssigkristallbasis zum Einsatz.

Ebenheit (p2v, ohne Kalibrierung)	1,267 $\lambda$ (bei 633 nm)
Ebenheit (p2v, mit Kalibrierung)	0,051 $\lambda$ (bei 633 nm)
spektraler Arbeitsbereich	(400 - 700) nm

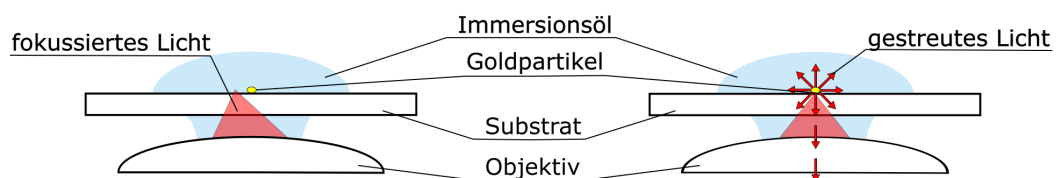
Superposition der beiden Laserfokusse erfolgt auf der Submikrometerskala mithilfe von gewichteten, sogenannten Zernike Polynomen für Tilt und Defokus ( $j = \{2, 3, 4\}$ ), was in Abschnitt 5.3.1 ausführlich betrachtet wird.

### 5.2.2 Messung und Visualisierung der Punktspreizfunktionen

Für einen hochauflösten Fabrikationsprozess mit minimalen Strukturdetails ist die Qualität der fokalen Intensitätsverteilung von ausschlaggebender Bedeutung: Je besser die tatsächliche Form des Fokus mit der theoretischen, idealen Form übereinstimmt, desto besser wird die eingebrachte Photonenenergie lokalisiert und fokussiert. In der Folge wird auch die räumliche Ausdehnung des Polymerisationsvoxels auf seine minimal-elliptische Form reduziert, sodass bei geeigneter Laserleistung kleinste Strukturdetails generiert werden können. Zu diesem Zweck wurden in der dieser Arbeit vorangegangenen Diplomarbeit<sup>[224]</sup> die Grundpfeiler einer Software zur schnellen Messung und Visualisierung von Punktspreizfunktionen gelegt, welche anschließend im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelt wurden. Die auf der Oberseite eines Glassubstrates aufgetragenen Goldpartikel ( $\varnothing \approx 80 \text{ nm}$ ) in Immersionsöl (s. Abb. 5.3) werden durch eine kombinierte, zeiteffiziente Ansteuerung von Galvanometerspiegel- für die  $x,y$ -Ebene und Piezoeinheit für die  $z$ -Achse, in manuell einstellbaren Schrittweiten abgerastert, sodass das reflektierte Licht im Anschluss punktweise zur fokalen Intensitätsverteilung zusammengesetzt werden kann<sup>[225]</sup>. Grundsätzlich ist das Bild  $I(x, y)$  eines optischen Abbildungssystems aus mathematischer Sicht die Faltung aus der Punktspreizfunktion des Systems selbst und der entsprechenden Objektfunktion  $o(x, y)$ <sup>[226,227]</sup>:

$$I(x, y) = \text{PSF}(x, y) \otimes o(x, y) + \text{noise}. \quad (5.1)$$

Dabei ist noise ein zusätzlicher Rauschterm, der für die folgenden Überlegungen als konstanter Wert vernachlässigt wird. Da die Goldpartikel im Vergleich zur verwendeten Wellenlänge einen relativ kleinen Durchmesser besitzen, ist auch ihre räumliche Ausdehnung als Objektfunktion entsprechend begrenzt und kann näherungsweise als Deltadistribution  $\delta(x, y)$  betrachtet werden. Demzufolge fungieren die Goldpartikel als Punktstreuer, wodurch das zurückgestreute Licht proportional zur einfallenden Lichtintensität ist<sup>[225]</sup>. Die Detektion des Streulichts findet unterhalb des Objektivs mithilfe eines Siliziumphotodetektors (DET36A/M, Thorlabs GmbH) statt, welcher in Abbildung 5.3 der Übersichtlichkeit wegen nicht eingezeichnet ist. Mithilfe der Galvanometerspiegel erfolgt anstelle einer vollständigen Abbildung durch das System, eine punktweise Abrasterung des für die meisten fokalen Intensitätsverteilungen ausreichend großen Bereiches von ca.  $(2 \times 2 \times 2) \mu\text{m}^3$ . Aufgrund der hohen Auslenkgeschwindigkeit der Spiegel läuft das Scannen des Fokus in nur wenigen Sekunden bis Minuten ab, sodass stets der Mittelwert mehrerer Messungen ( $\geq 10$ ) zur Bestimmung der Punktspreizfunktion verwendet wird. Dabei offenbarten sich sowohl



**Abbildung 5.3: Illustration der PSF-Messung.** Der fokussierte (und ausgelenkte) Laserstrahl wird von den Goldpartikeln auf der Substratoberfläche gestreut und der reflektierte Teil wird mithilfe einer Photodiode unterhalb des Objektivs (nicht eingezeichnet) gemessen, rekonstruiert nach Referenz [129, 219].

für den Anregungs- als auch für den Abregungsfokus starke Aberrationen, die es im Folgenden zu identifizieren und korrigieren gilt.

## 5.3 Aberrationen

Unter dem Begriff Aberration, von lateinisch *aberratio* „Abirrung“, „Abweichung“, werden im Allgemeinen Abbildungsfehler in der Optik zusammengefasst. Nahezu jede Komponente eines optischen Systems steuert aufgrund ihrer Geometrie, Fertigungsimperfection und der zwangsläufig nicht perfekten Strahlführung unterschiedliche Aberrationen verschiedenster Ausmaße bei. Folglich weichen die experimentellen fokalen Intensitätsverteilung von den theoretischen Verteilungen ab, sodass sich

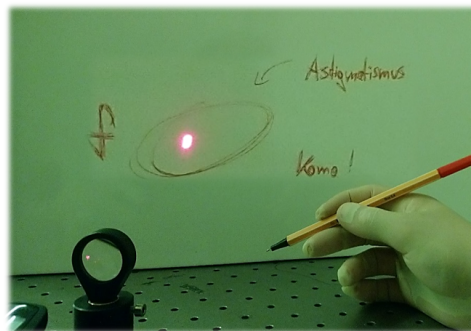


Abbildung 5.4: Gimmick zu Aberrationen.

z.B. die Strukturierungsqualität bei der Zwei-Photonen Laserlithographie reduziert.

Bei den beschriebenen SLM basierten Laserlithographiesystemen des experimentellen Aufbaus (STED- und nicht-STED-Konfiguration) stellen die zusätzlichen Bauteile, wie die räumlichen Lichtmodulatoren sowie die damit verbundenen Linsen zur  $4f$ -Abbildung, allesamt keine perfekten optischen Bauteile dar, sondern induzieren selbst einen Teil der zu korrigierenden Aberrationen. Gleiches gilt für das in allen drei Systemkonfigurationen verbaute Galvanometerspiegelsystem zur Geschwindigkeitserhöhung mit ebenfalls entsprechender  $4f$ -Abbildung auf die Eintrittspupille des Objektivs. Diese Komponenten wurden in den bisher publizierten STED inspirierten Veröffentlichungen nicht verwendet, sodass sich zunächst die Frage stellt, ob es in den hier gezeigten SLM basierten Konfigurationen letztlich überhaupt zu einem messbaren Fortschritt in der Fabrikationsqualität kommt. Um dies zu herauszufinden, müssen in einem ersten Schritt idealerweise sämtliche Aberrationen des Systems identifiziert und korrigiert werden. Daher wird im Folgenden zunächst auf die verschiedenen Arten von Aberrationen eingegangen, bevor im Anschluss deren Korrektur betrachtet wird.

### 5.3.1 Aberrationen durch Zernike Polynome

Die Abweichung der fokalen Intensitätsverteilungen von ihren jeweiligen theoretischen Verteilungen liegen in der (unerwünschten) Modifikation der Wellenfronten bei der Strahlpropagation durch das optische System begründet. Um die in Tabelle 5.2 gelisteten verschiedenen Arten dieser Modifikationen bzw. Aberrationen mathematisch zu beschreiben, bieten sich die sogenannten Zernike Polynome<sup>[228]</sup> an. Benannt nach dem Physiker Frits Zernike, Nobelpreisträger von 1953 und Erfinder des Phasenkontrastmikroskops, bilden sie für zirkulare Systeme eine orthogonale Sequenz von Polynomen. Es existieren zwar keine Zernike Polynome zur Beschreibung sogenannter Feldaberrationen, wie z.B. die Bildfeldkrümmung, jedoch spielen diese aufgrund der verwendeten Plan-Objektive (s. Abschnitt 4.1.1.1) bei der Zwei-Photonen Laserlithographie ohnehin eine untergeordnete Rolle. Zernike Polynome beschränken sich stattdessen auf Punktaberrationen und können mathematisch für beliebig hohe Ordnungen berechnet werden. Da sich die Aberrationen eines Laserlithographiesystems hauptsächlich auf die fokalen Intensitätsverteilungen der an- bzw. abregenden Laserstrahlen auswirken, es sich hierbei also um Punktaberrationen handelt, wird durch die Herangehensweise der Zernike Polynome eine große Bandbreite zur Identifizierung und

**Tabelle 5.2: Normierte Zernike Polynome.** Auflistung der für die Korrektur von Punktspiz-funktionen für die Zwei-Photonen Laserlithographie relevantesten Zernike Polynome in Polarkoordinaten, sortiert nach dem Noll-Index  $j$ [228,229].

$j$	Name	$n$	$m$	Polynom
1	Piston	0	0	$Z_0^0 = 1$
2	Tilt x	1	1	$Z_1^1 = \rho \cos \phi$
3	Tilt y	1	-1	$Z_1^{-1} = \rho \sin \phi$
4	Defokus	2	0	$Z_2^0 = 2\rho^2 - 1$
5	Astig. 45°	2	-2	$Z_2^{-2} = \rho^2 \sin 2\phi$
6	Astig. 0°	2	2	$Z_2^2 = \rho^2 \cos 2\phi$
7	Koma y	3	-1	$Z_3^{-1} = (3\rho^3 - 2\rho) \sin \phi$
8	Koma x	3	1	$Z_3^1 = (3\rho^3 - 2\rho) \cos \phi$
9	Trefoil 0°	3	-3	$Z_3^{-3} = \rho^3 \sin 3\phi$
10	Trefoil 30°	3	3	$Z_3^3 = \rho^3 \cos 3\phi$
11	Sphärisch	4	0	$Z_4^0 = 6\rho^4 - 6\rho^2 + 1$
...	...	...	...	...
22	Sekundär Sphärisch	6	0	$Z_6^0 = 20\rho^6 - 30\rho^4 + 12\rho^2 - 1$
...	...	...	...	...
37	Tertiär Sphärisch	8	0	$Z_8^0 = 70\rho^8 - 140\rho^6 + 90\rho^4 - 20\rho^2 + 1$

letztlich zur Korrektur der experimentellen Aberrationen zur Verfügung gestellt. Es wird zwischen geraden ( $m$ ) und ungeraden ( $-m$ ) Zernike Polynomen unterschieden[228]:

$$Z_n^m(\rho, \phi) = R_n^m(\rho) \cos(m\phi), \quad (5.2)$$

$$Z_n^{-m}(\rho, \phi) = R_n^m(\rho) \sin(m\phi), \quad (5.3)$$

mit  $m, n \in \mathbb{N}$  und  $n \geq m$ ,  $\phi$  als Azimuthalwinkel,  $\rho$  als Radius des Einheitskreises und  $R_n^m$  als Radialpolynom[228]:

$$R_n^m(\rho) = \sum_{k=0}^{\frac{n-m}{2}} \frac{(-1)^k (n-k)!}{k! \left(\frac{n+m}{2} - k\right)! \left(\frac{n-m}{2} - k\right)!} \rho^{n-2k}. \quad (5.4)$$

Anhand dieser Formeln lassen sich die für die Zwei-Photonen Laserlithographie relevanten Zernike Polynome explizit berechnen und sind in Tab.5.2 aufgelistet. Dabei stellen nicht alle Polynome zwangsläufig eine zu korrigierende Art der Aberration dar, sondern erlauben z.B. auch eine gezielte dreidimensionale Positionierung der Fokusse. Die Sortierung in Tab.5.2 orientiert sich dabei am sogenannten Noll-Index, welcher im Jahre 1976 erstmals die beiden Indices  $m$  und  $n$  auf einen einzelnen Index  $j$  abgebildet hat. Diese Notwendigkeit kam ursprünglich aus der linearen Algebra, bei der oftmals Integrale über Produkte von mehreren Zernike Polynomen und weiteren Faktoren Matrixelemente bildeten und dafür eine klare Nummerierung der Zeilen und Spalten erforderlich war[229]:

$$j = \frac{n(n+1)}{2} + |m| + \begin{cases} 0, & m > 0 \wedge n \equiv \{0, 1\} \pmod{4}; \\ 0, & m < 0 \wedge n \equiv \{2, 3\} \pmod{4}; \\ 1, & m \geq 0 \wedge n \equiv \{2, 3\} \pmod{4}; \\ 1, & m \leq 0 \wedge n \equiv \{0, 1\} \pmod{4}. \end{cases} \quad (5.5)$$

Im Folgenden wird der Reihe nach (gemäß  $j$ ) auf die Aberrationen bzw. Modifikationen der Wellenfront nach Zernike aus Tab.5.2 eingegangen:

*Piston* ( $j = 1$ )

Der Piston gibt den Mittelwert einer Wellenfront bzw. des Phasenprofils einer Welle an und kann als konstanter Phasenoffset interpretiert werden. Es handelt sich hierbei streng genommen nicht um eine optische Aberration, da er keine Verkrümmung der Wellenfront repräsentiert. Sein Koeffizient wird i.d.R. in Wellenlängen des verwendeten Lichts angegeben, sodass ein Wert von eins entsprechend keinerlei Einfluss auf die Wellenfront hat<sup>[230]</sup>.

*Tilt*  $x, y$  ( $j = \{2, 3\}$ )

Beim Tilt handelt es sich ebenfalls streng genommen um keine optische Aberration, da auch hier keine Verkrümmung, sondern lediglich eine Verkippung der Wellenfront herbeigeführt wird<sup>[230]</sup>. Die beiden Polynome können jedoch unter Zuhilfenahme des Fourier-Shift-Theorems<sup>[33]</sup> dazu benutzt werden, den Fokus lateral zu versetzen ohne den experimentellen Aufbau zu verändern (siehe Kapitel 5.4).

*Defokus* ( $j = 4$ )

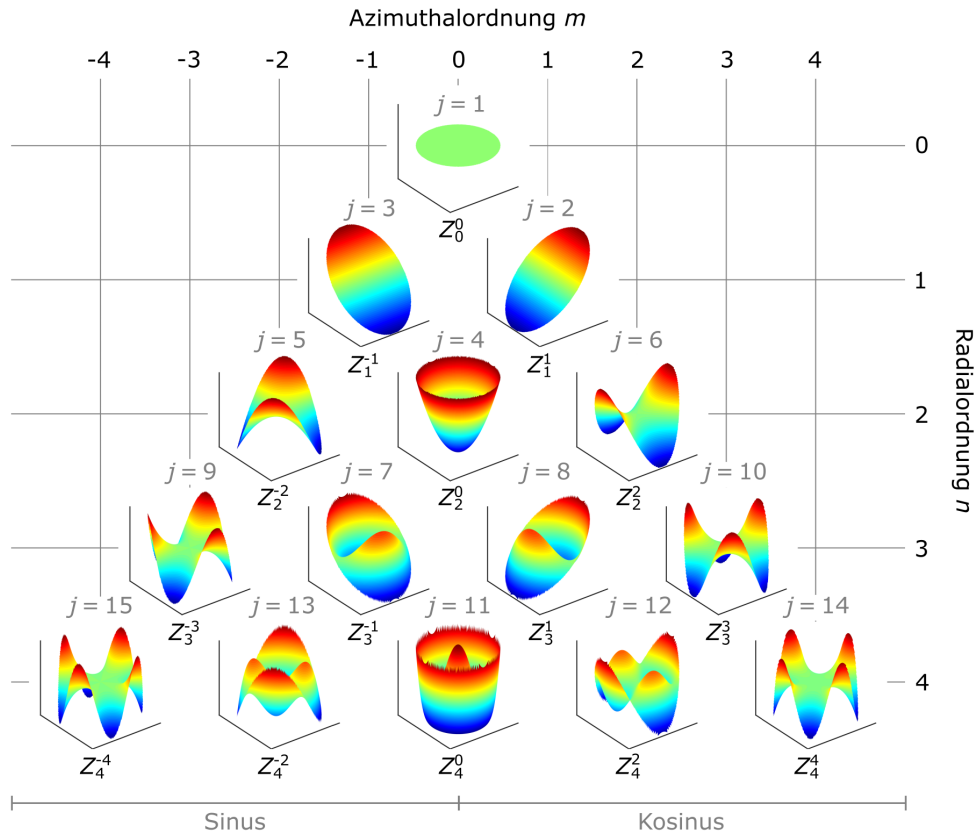
Der Defokus beschreibt die niedrigste Ordnung der axialen optischen Aberrationen. Dabei erfolgt die scharfe Abbildung eines Gegenstandes nicht im Fokus sondern entlang der optischen Achse versetzt. Dies führt zu reduzierter Schärfe und Kontrastverlust in der Detektionsebene<sup>[231]</sup>. Das entsprechende Zernike Polynom kann jedoch auch dazu benutzt werden den Fokus gezielt entlang der optischen Achse analog zum Tilt zu verschieben (siehe Kapitel 5.4).

*Astigmatismus* ( $j = \{5, 6\}$ )

Beim Astigmatismus handelt es sich im Zusammenhang mit der Zwei-Photonen Laserlithographie um eine meist unerwünschte Art der Aberration. Er betrifft Strahlen, die nicht von einem Punkt auf der optischen Achse ausgehen. Hier muss zunächst zwischen der Meridional- und der Sagittalebene unterschieden werden, wobei erstere diejenige Ebene bezeichnet, die durch die optische Achse und den abzubildenden Objektpunkt aufgespannt wird. Die Sagittalebene steht stets senkrecht zur Meridionalebene. Perspektivisch gesehen ist die Linse oder Objektiv-Austrittspupille in Richtung der Meridionalebene verkürzt, sodass die Einfallswinkel schneller mit dem Versatz des Strahls im Bündel variieren und letztlich eine kürzere Brennweite resultiert. Beim Verlassen der Linse bzw. des Objektivs ist der Querschnitt des Strahlbündels zunächst kreisförmig, wird jedoch zunehmend elliptisch, wobei die große Ellipsenachse in der Sagittalebene liegt. Im Meridionalschnitt entartet der Querschnitt zu einer Linie, man spricht von der primären Linienabbildung. Danach verbreitert sich der Querschnitt zunächst zu einem unscharfen Fleck, dem Unschärfekreis, und geht danach in die sekundäre Linienabbildung im Sagittalschnitt über<sup>[195][194]</sup>. Dies resultiert letztlich in einem asymmetrisch verzerrten Laserfokus für die Zwei-Photonen Lithographie.

*Koma* ( $j = \{7, 8\}$ )

Die Koma Aberration betrifft ausschließlich Strahlen, die von einem Punkt außerhalb der optischen Achse ausgehen. Sie resultiert aus der Tatsache, dass die Hauptebenen einer Linse oder Objektiv-Austrittspupille nur im achsnahen Gebiet als Ebenen betrachtet werden können. Streng genommen handelt es sich dabei jedoch um gekrümmte Hauptflächen. Bei schrägem Einfall werden die Teilstrahlen folglich an unterschiedlichen lateralen Positionen fokussiert, sodass z.B. die fokale Intensitätsverteilung des anregenden Laserfokus (TEM<sub>00</sub> Fokus) an die Koma eines Kometen erinnert (namensgebend)<sup>[195]</sup>.



**Abbildung 5.5: Zernike Polynome.** Simulierte, normierte Darstellung der Wellenfronten der ersten 15 Zernike Polynome, sortiert nach Azimuthal- und Radialordnung. Der Index  $j$  beschreibt den Null-Index.

#### *Trefoil* ( $j = \{9, 10\}$ )

Trefoil bildet die Wellenfrontmodifikation ab, die durch eine Dreipunktbelastung des Systems wie z.B. die häufig eingesetzte Halterung einer Linse an drei Stellen entstehen. Entsprechend können diese Polynome auf Vierpunktbelastung (Tetrafoil) etc. beliebig erweitert werden<sup>[194]</sup>, jedoch zeigte sich im Experiment, dass diese Aberrationen allesamt eine untergeordnete Rolle spielen.

#### *Sphärische Aberration* ( $j = 11$ )

Bei der sphärischen Aberration werden die auf eine Linse oder Objektiv-Austrittspupille achsparallel einfallenden Strahlen an unterschiedlichen Stellen entlang der optischen Achse fokussiert. Dabei werden Strahlen mit größerem Abstand zum Mittelpunkt der Linse bzw. der Austrittspupille aufgrund der Linsen-/Pupillenkrümmung stärker gebrochen als achsnahe Strahlen<sup>[194]</sup>, sodass die fokalen Intensitätsverteilungen axial gestreckt werden.

#### *Höhere sphärische Aberrationen* ( $j = \{22, 37\}$ )

Höhere sphärische Aberrationen, hier sekundär und tertiär, spielen insbesondere bei elongierten Fokussen wie dem *bottlebeam* eine wichtige Rolle. Sie berücksichtigen die Abweichungen der Linsenkrümmung von der idealen parabolischen Form. Eine perfekte Parabolform induziert die bereits genannten sphärischen Aberrationen erster Ordnung<sup>[232]</sup>.

Die ersten 15 Zernike Polynome sind zur Veranschaulichung als Wellenfronten in Abb. 5.5



dargestellt. Ihre Verwendung zur Optimierung der Zwei-Photonen Laserlithographie bietet einige entscheidende Vorteile. Durch die kreisförmigen Ein- und Austrittspupillen der verwendeten Objektive und den dadurch resultierenden runden Strahlquerschnitt ist die Bedingung für die orthogonale Sequenz der Polynome erfüllt, sodass diese völlig unabhängig voneinander modifiziert und verwendet werden können. Des Weiteren erlauben die Polynome eine Berücksichtigung höherer Ordnungen aller Aberration, sodass theoretische alle im System vorhandenen Aberrationen identifiziert werden können. Zudem können die An- und Abregungsfokusse bei der STED inspirierten Zwei-Photonen Laserlithographie durch die Polynome  $j = 2$  bis  $j = 4$  mit Submikrometerpräzision im Raum positioniert werden, was insbesondere bei der Superposition der beiden Fokusse von Vorteil ist. Limitiert wird dies durch die verwendeten räumlichen Lichtmodulatoren, da diese über eine diskrete Anzahl an Pixel verfügen. Die gewünschte Modifikation der Wellenfront von maximal  $2\pi$  muss auf die entsprechend limitierte Anzahl an Graustufen und Pixel angepasst werden (s. Abschnitt 4.1.1.2) und ist somit nicht beliebig möglich. Experimentell zeigte sich, dass z.B. Verschiebungen durch die Polynome für Tilt und Defokus von mehreren zehn Mikrometern mit einer Präzision von wenigen Nanometern realisierbar sind.

### 5.3.2 Manuelle Korrektur

Um den Einfluss der in Abschnitt 5.3.1 eingeführten Aberrationen auf die fokalen Intensitätsverteilungen zu visualisieren, sind die aberrierten TEM<sub>00</sub>, *doughnut* und *bottlebeam* Fokusse als simulierte Punktspreizfunktionen in Abb. 5.6 aufgeführt (vgl. Abschnitt 3.2.3). Die Zernike Polynome wurden dabei willkürlich gewichtet, um die jeweiligen Tendenzen der PSF-Verformungen zu verdeutlichen. Da solche Deformationen in unterschiedlicher Stärke in realen Systemen stets auftreten, können die Zernike Polynome im Umkehrschluss zur Korrektur dieser Deformationen verwendet werden. Dabei werden die Polynome mit  $c_i$  gewichtet ( $i \in \mathbb{N}$ ) und mit umgekehrtem Vorzeichen als Phasenfaktor mithilfe des SLMs auf die ursprüngliche Phase der jeweiligen Pupillenfunktion  $E_{\text{Pup}}(k_x, k_y)$  addiert:

$$E_{\text{Pup}}(k_x, k_y) = A(k_x, k_y) \cdot \exp^{i(\text{mod}[P(k_x, k_y) + P_{\text{Zernike}}(k_x, k_y)], 2\pi)}, \quad (5.6)$$

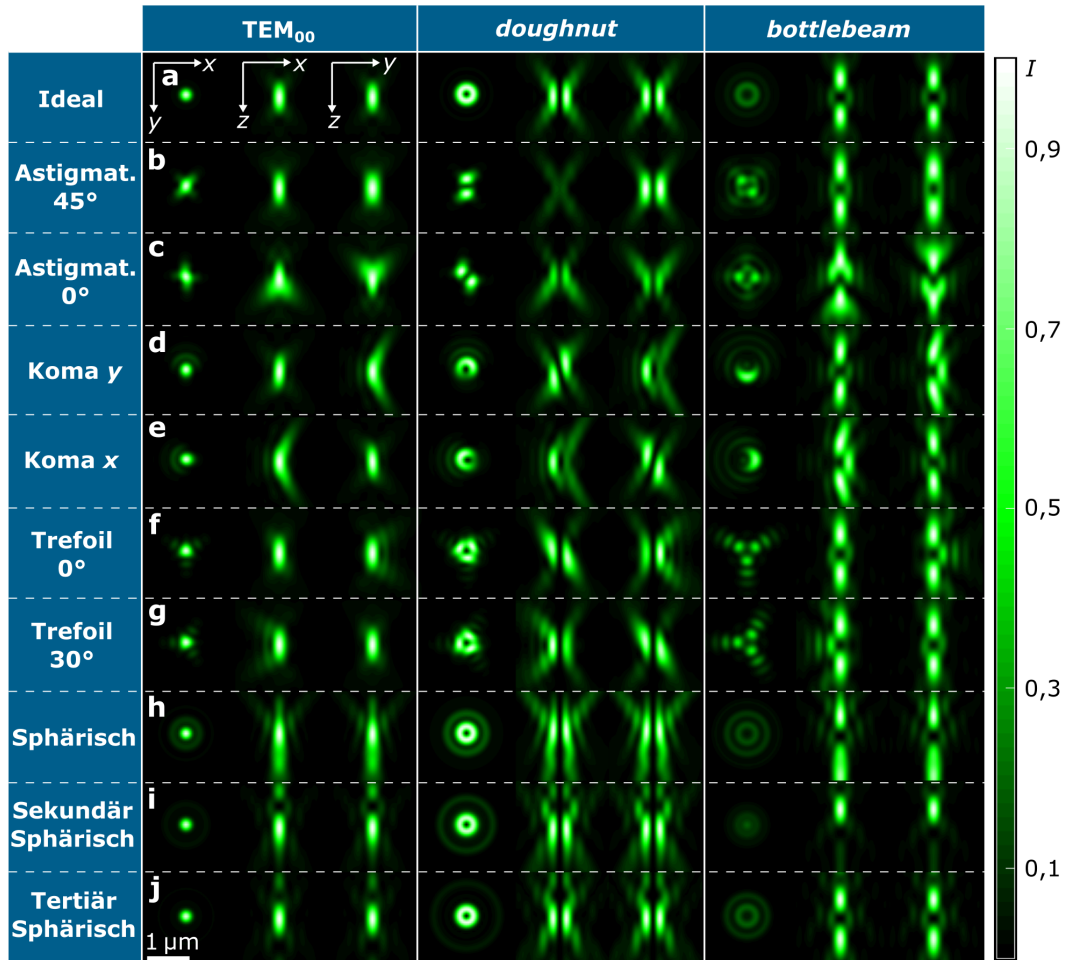
mit  $k_x$  und  $k_y$  als laterale kartesische Fourierraumkoordinaten  $[k_x] = [k_y] = 1/m^{[173]}$ ,  $A(k_x, k_y)$  und  $P(k_x, k_y)$  als Amplituden- und Phasenverteilung der gewünschten Punktspreizfunktion im aberrationsfreien Fourierraum und  $P_{\text{Zernike}}(k_x, k_y)$  als Summe aller verwendeter Zernike Polynome:

$$P_{\text{Zernike}} = c_1 Z_0^0 + c_2 Z_1^1 + c_3 Z_1^{-1} + c_4 Z_2^0 + c_5 Z_2^{-2} + \dots \quad (5.7)$$

Die Amplitudenverteilung ist im Rahmen dieser Arbeit meist über die gesamte Pupille gleich eins, kann jedoch zur zusätzlichen Modifikation der Punktspreizfunktionen ebenfalls über den SLM moduliert werden (s. Referenz [172] und [233]).

Diese Art der Aberrationskorrektur bedingt einen iterativen Prozess, bei dem nach jeder Veränderung der Gewichtung für die Zernike Polynome die resultierende PSF gescannt (s. Abschnitt 5.2.2) und mit der vorherigen verglichen werden muss. Auf experimentelle Messungen wird an dieser Stelle verzichtet, da die manuelle Aberrationskorrektur lediglich zu Beginn dieser Arbeit als Ausgangslage für die Entwicklung eines iterativen Algorithmus zur automatisierten Korrektur fungierte. Es sei stattdessen ausdrücklich auf die Publikationen [188] und [129] von Dr. E. Waller verwiesen, auf dessen Arbeiten dieses Verfahren fundiert und mit experimentellen Daten belegt ist.

In der Realität ist stets eine Überlagerung mehrerer Aberrationen zu korrigieren, meist sphärische Aberrationen, Koma und Astigmatismus. Mit dem Vorwissen über die jeweiligen Verformungen aufgrund der einzelnen Polynome aus Abb. 5.6 lassen sich diese mit



**Abbildung 5.6: Aberrationen.** Illustration der  $TEM_{00}$ , *doughnut* und *bottlebeam* Fokusse unter dem Einfluss der gängigsten Zernike-Polynome zur Wellenfrontmodifikation.

einem entsprechenden Zeitaufwand von einigen wenigen Stunden pro PSF separieren und kompensieren<sup>[129,188]</sup>. Ohne dieses Vorwissen und ein gewisses Maß an Erfahrung, bleibt diese Methode trotz guter Ergebnisse jedoch sehr zeit- und arbeitsintensiv, insbesondere wenn mehrere unterschiedliche Punktspreizfunktionen korrigiert werden müssen. Zudem skaliert die Reproduzierbarkeit stark mit dem Experimentator, da die Einschätzung der jeweiligen Anteile der Aberrationen und somit die Auswahl der Zernike Polynome und deren Gewichtung individuell unterschiedlich ist.

### 5.3.3 Automatisierte Korrektur

Um die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Problematiken der manuellen Aberrationskorrektur zu minimieren und die SLM basierte Laserlithographie dadurch weiterzuentwickeln, sollen die Aberrationen im System automatisiert korrigiert werden. Zusätzlich kann dabei ein automatisiert prüfbares mathematisches Abbruchkriterium für die Optimierung implementiert werden, sodass die fokalen Intensitätsverteilungen reproduzierbarer generiert werden. Während die Amplitude in der Fokusebene als Intensitätsverteilung messbar ist, muss die Phase der Punktspreizfunktion hingegen rekonstruiert werden. Die prinzipielle Grundlage bildet dafür der von Ralph W. Gerchberg und Owen W. Saxton im Jahre 1972 entwickelte Gerchberg-Saxton Algorithmus (GSA)<sup>[176]</sup>. Dabei handelt es sich um einen iterativen Algorithmus zur Phasenrekonstruktion eines (Licht-) Verteilungspaares, bei dem

beide Verteilungen über eine Propagationsfunktion, meist eine Fouriertransformation, miteinander verknüpft sind. Die Intensitäten müssen dafür in beiden optischen Ebenen bekannt sein, die in dieser Arbeit der SLM- und der Fokusebene entsprechen. Der Pseudocode sei im Folgenden kurz dargestellt:

---

**Let:**

FT	-	Fouriertransformation
iFT	-	inverse Fouriertransformation
Soll, Quell	-	Soll- und Quell-Feldverteilungen
A, B, C, D	-	komplexe Ebenen mit den Dimensionen von Soll und Quell
Abbruchkriterium	-	z.B. ausreichend hohe Übereinstimmung zw. Intensitäts-Ist- und theoretischer Verteilung (subjektiv)

**end Let**

**Gerchberg-Saxton Algorithmus** (Quell, Soll, Phasenrekonstrukt)

```

A = iFT(Soll)
while Abbruchkriterium nicht erfüllt
  B = Amplitude(Quell) * exp(i * Phase(A))
  C = FT(B)
  D = Amplitude(Soll) * exp(i * Phase(C))
  A = iFT(D)
end while
Phasenrekonstrukt = Phase(A)

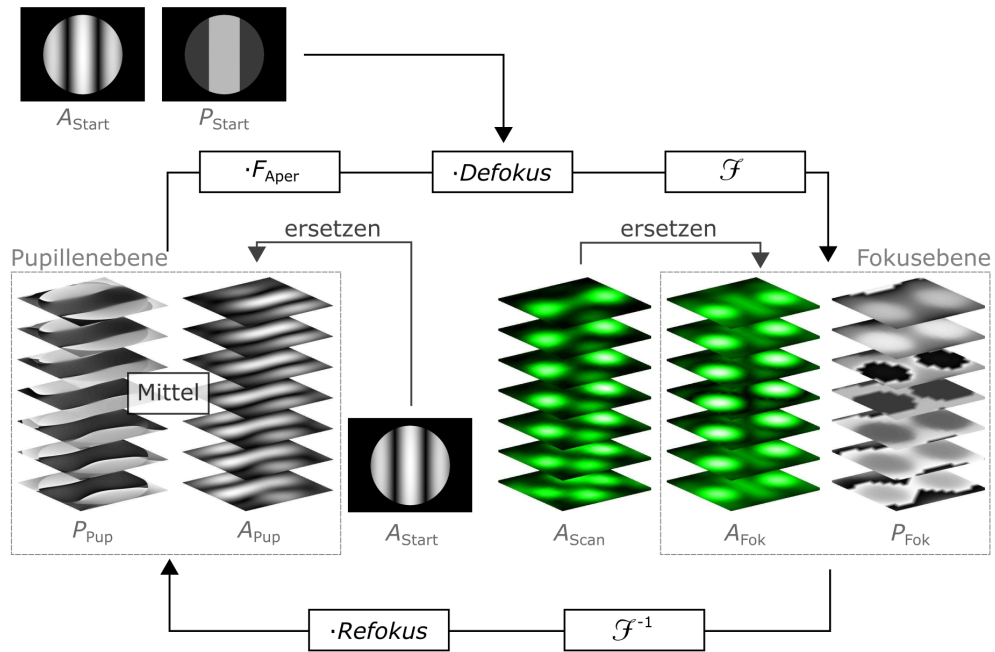
```

**end Gerchberg-Saxton Algorithmus**

---

Die (Licht-) Verteilung, bestehend aus Amplitude und Phase, wird iterativ zwischen beiden optischen Ebenen fouriertransformiert. Dabei wird in beiden Ebenen jeweils die errechnete Amplitude in jeder Iteration durch die gewünschte Quell- bzw. Soll-Amplitude ausgetauscht. Anschaulich gesprochen führt dieses Vorgehen dazu, die Differenz zwischen Soll- und Ist-Amplitude durch die Phasenverteilung zu repräsentieren.

Die allgemeine Schwierigkeit der Phasenrekonstruktion wurde bereits von diversen Arbeiten adressiert<sup>[172,174,188,234–239]</sup>, die alle mehr oder weniger auf dem oben genannten GSA basieren und damit den Grundstein möglicher automatisierter Aberrationskorrektur legten. Hanser *et al.* thematisierten in Referenz [174] neben einem generellen Überblick auf dem Feld des GSA die Bildkorrektur für die Fluoreszenzmikroskopie hoher numerischer Apertur, bei der die anregende PSF an Fluoreszenzpartikeln in unterschiedlichen Fokustiefen detektiert wurde. Ein Gerchberg-Saxton basierter Algorithmus rekonstruierte daraus die entsprechende Feldverteilung auf der Eintrittspupille des Objektivs unter Berücksichtigung der vektoriellen Eigenschaften von Licht. Verglichen mit der skalaren Betrachtung befindet sich der vektorielle Einfluss bei der Phasenrekonstruktion jedoch in der Größenordnung des Messrauschens, sodass der zusätzliche Rechenaufwand damit nicht gerechtfertigt werden kann. Die Arbeit zeigt zwar keine aktive Korrektur der berechneten Aberrationen und somit keine Optimierung der Fluoreszenz-initiiierenden Punktspreizfunktion, nutzt jedoch die Kenntnis der aberrierten PSF zur Bildkorrektur der mikroskopischen Abbildung<sup>[174]</sup>. Jesacher *et al.* zeigten hingegen eine GSA basierte Korrektur des *doughnut* Fokus für ein System niedriger numerischer Apertur<sup>[235]</sup>. Dabei wurde mit der Fokusebene lediglich eine einzelne Ebene gescannt, da Defokussierungseffekte im Gegensatz zu Systemen hoher numerischer Apertur eine vernachlässigbare Rolle spielen. Für niedrige NA Systeme konnte durch diese Herangehensweise nach zwei bis drei Iterationen eine deutliche Annäherung von Soll- und



**Abbildung 5.7: Aberrationskorrekturalgorithmus für Systeme hoher numerischer Apertur.** Funktionsweise des iterativen, Gerchberg-Saxton basierten Algorithmus zur automatisierten Aberrationskorrektur nahezu beliebiger fokaler Intensitätsverteilungen für Systeme hoher numerischer Apertur.

Ist-PSF erreicht werden. Eine hohe NA wurde von der Arbeitsgruppe um J. Booth näher betrachtet<sup>[234]</sup>, jedoch mit der Limitierung auf Defokusterme und sphärische Aberrationen aufgrund unterschiedlicher Brechungsindizes. Die entsprechenden Punktspreizfunktionen und deren Aberrationskorrekturen wurden dabei jedoch nicht vermessen, sondern lediglich die Verbesserung der Strukturierungseigenschaften in Glas nachgewiesen.

Basierend auf dem Wissen dieser Vorarbeiten lässt sich jedoch ein Gerchberg-Saxton basierter Algorithmus entwickeln, der sowohl den Anspruch der hohen numerischen Apertur gerecht wird, als auch für unterschiedliche fokale Intensitätsverteilungen wie z.B. dem TEM<sub>00</sub> Fokus zur Polymerisation bei der Zwei-Photonen Laserlithographie oder den *doughnut* und *bottlebeam* Fokussen zur Abregung in der STED inspirierten Konfiguration zuverlässig funktioniert. Seine Funktionsweise ist in Abb. 5.7 dargestellt. Die theoretischen, idealen 2D Amplituden- und Phasenverteilungen  $A_{\text{Start}}$  und  $P_{\text{Start}}$  generieren die initiale Verteilung des E-Feldvektors in der Pupillenebene, welche hier synonym zur SLM-Ebene ist:

$$E_{\text{Pup}}(k_x, k_y) = A_{\text{Start}}(k_x, k_y) \cdot \exp^{i2\pi P_{\text{Start}}(k_x, k_y)}. \quad (5.8)$$

Um der hohen numerischen Apertur Rechnung zu tragen und damit die starke Fokussierung der Pupillenfunktion nach der Propagationsstrecke  $z$  zu berücksichtigen, wird diese mithilfe des Defokusfaktors<sup>[173,174]</sup>  $\exp^{ik_z z}$  in eine diskret gestapelte 3D Feldverteilung übersetzt. Dabei ist  $z$  die axiale Realraumkoordinate und  $k_z(k_x, k_y) = \sqrt{(2\pi n/\lambda)^2 - (k_x^2 + k_y^2)}$  die entsprechende Axialkoordinate im Fourierraum. Die anschließende Fouriertransformation führt zu den idealen Phasen- ( $P_{\text{Fok}}$ ) und Amplitudenverteilungen ( $A_{\text{Fok}} = \sqrt{I_{\text{Fok}}} = |E_{\text{Fok}}|$ ) im Fokusbereich. In der Fokusebene werden daraufhin die errechneten Amplitudenquerschnitte durch die Quadratwurzeln der entsprechend äquidistant gemessenen fokalen Intensitätsverteilungen  $A_{\text{Scan}} = \sqrt{I_{\text{Scan}}}$ , normiert auf  $A_{\text{Fok}}$ , ersetzt. Die folgende inverse

Fouriertransformation überführt die modifizierte Feldverteilung wieder zurück in die Pupillenebene. Eine entsprechende Multiplikation mit dem Refokuskfaktor  $\exp^{-ik_z z}$  berücksichtigt analog zum Defokus die Propagation und ist idealerweise symmetrisch um die  $z = 0$  Ebene. Die resultierenden Ebenen werden daraufhin gemittelt, sodass sich eine neue, modifizierte 2D Pupillenfunktion ergibt. Hier wird die Amplitude ( $A_{\text{Pup}}$ ) erneut gegen die ideale Anfangsamplitude ( $A_{\text{Start}}$ ) ersetzt, woraufhin die Multiplikation mit der Aperturfunktion

$$F_{\text{Aper}} = \begin{cases} 1, & \text{innerhalb der Objektivpupille} \\ 0, & \text{außerhalb} \end{cases} \quad (5.9)$$

die erste Iteration des Algorithmus vervollständigt.

Nach jeder einzelnen Iteration wird der Betrag des 2D Korrelationskoeffizienten  $|KK|$  zwischen der gemessenen  $A_{\text{Scan}}^{mn}$  und der idealen fokalen Amplitudenverteilung  $A_{\text{ideal}}^{mn}$  bestimmt und dient als mathematisches Abbruchkriterium:

$$|KK| = \left| \frac{\sum_m \sum_n (A_{\text{Scan}}^{mn} - \bar{A}_{\text{Scan}})(A_{\text{ideal}}^{mn} - \bar{A}_{\text{ideal}})}{\sqrt{[\sum_m \sum_n (A_{\text{Scan}}^{mn} - \bar{A}_{\text{Scan}})^2][\sum_m \sum_n (A_{\text{ideal}}^{mn} - \bar{A}_{\text{ideal}})^2]}} \right|. \quad (5.10)$$

Dabei repräsentieren  $m$  und  $n$  die Dimensionen der Matrizen und  $\bar{A}_{\text{Scan}}$  bzw.  $\bar{A}_{\text{ideal}}$  die jeweiligen Mittelwerte. Wenn der Korrelationskoeffizient als Maß für die Übereinstimmung der beiden Matrizen um weniger als 0,01% ansteigt, meist nach ca. zehn bis 15 Iterationen, gilt das hier definierte Abbruchkriterium als erfüllt, der Algorithmus wird als konvergiert betrachtet und die Phasenrekonstruktion ist mit der resultierenden Verteilung  $P_{\text{GSA}}$  abgeschlossen. Diese Phasenverteilung würde mit einer homogenen Amplitudenverteilung größer Null in einem perfekten, aberrationsfreien System zu der gemessenen Punktspreizfunktion führen und kann daher zur Berechnung des neuen Hologramms für den räumlichen Lichtmodulator  $H_{\text{SLM}}^s$  und damit zur Aberrationskorrektur herangezogen werden. Es zeigte sich, dass die ursprüngliche Deformation der fokalen Intensitätsverteilung mit jeder Wiederholung des gesamten Prozesses abnimmt und nach ungefähr  $s = 10$  Wiederholungen, im Folgenden Zyklen genannt, sättigt. Dazu wird die Phasenkorrektur des Zyklus  $s$  zur Messung der bereits verbesserten Punktspreizfunktion genutzt, welche wiederum als  $A_{\text{Scan}}^{s+1}$  für den nächsten Zyklus  $s + 1$  verwendet wird, usw. Ein ähnliches Verhalten wurde auch in dem oben beschriebenen Verfahren für Systeme niedriger NA von Jesacher et al. mit  $s \leq 2$  festgestellt<sup>[235]</sup>. Das Hologramm für den jeweiligen Zyklus  $s$  des Algorithmus berechnet sich dem Grundprinzip aus [240] folgend:

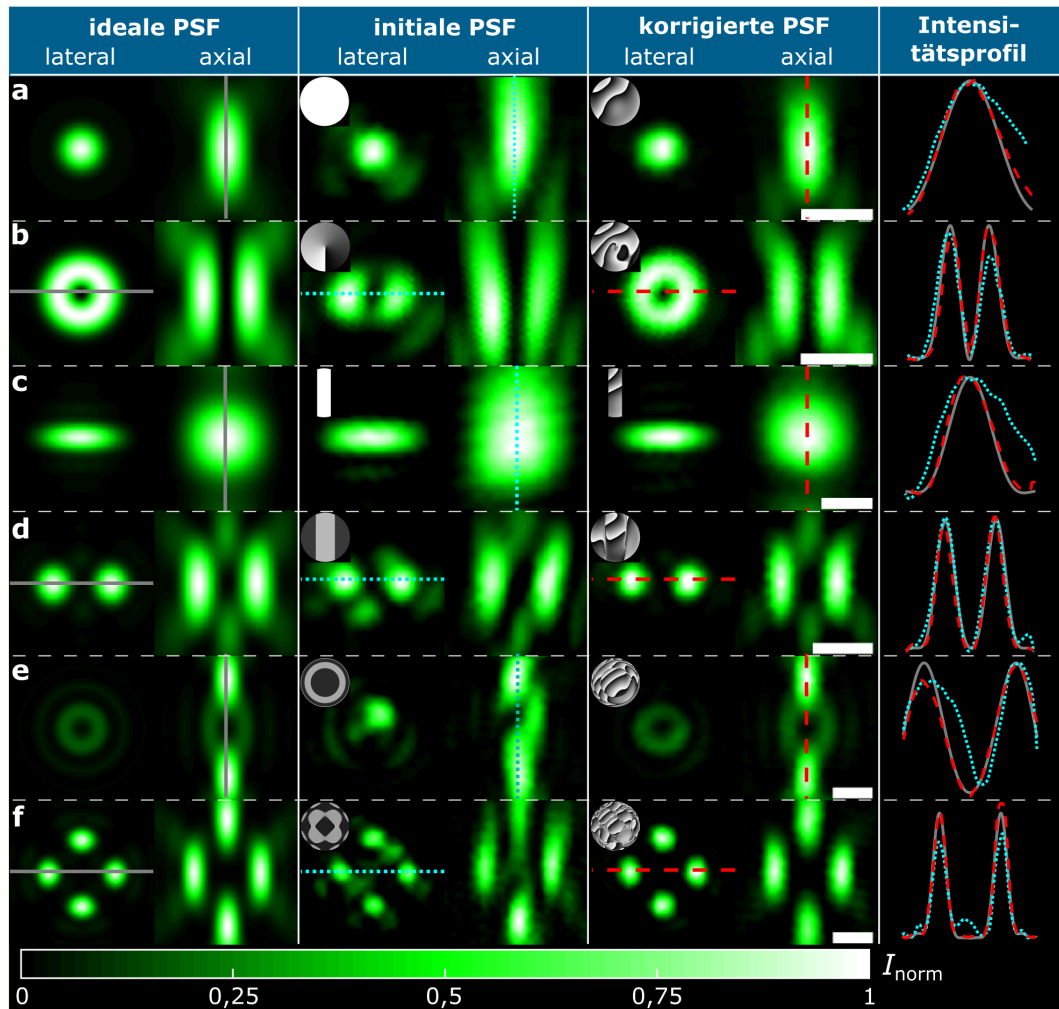
$$H_{\text{SLM}}^s = \left( \text{mod}(P^{s-1} - (P_{\text{GSA}}^{s-1} - P_{\text{Start}}) + P_{\text{Blaze}}, 2\pi) - \pi \right) \text{sinc}^2((1 - A_{\text{Start}}) \pi) + \pi. \quad (5.11)$$

Im ersten Zyklus ( $s = 1$ ) existieren die zugehörigen Phasenverteilungen  $P^{s-1}$  und  $P_{\text{GSA}}^{s-1}$  noch nicht, sodass sich Gleichung (5.11) zu dem weit verbreiteten Ausdruck<sup>[240]</sup>

$$H_{\text{SLM}}^1 = \left( \text{mod}(P_{\text{Start}} + P_{\text{Blaze}}, 2\pi) - \pi \right) \text{sinc}^2((1 - A_{\text{Start}}) \pi) + \pi \quad (5.12)$$

vereinfacht.

Die Ergebnisse dieser Herangehensweise an die Aberrationskorrektur sind in Abb. 5.8 dargestellt. Neben den gängigen Punktspreizfunktionen für die STED inspirierte Zwei-Photonen Laserlithographie, wie dem  $\text{TEM}_{00}$  (a), dem *doughnut* (b) und dem *bottlebeam*-ähnlichen Fokus (e), sind beispielhaft weitere potenziell relevante fokale Intensitätsverteilungen gezeigt: Ein Schlitzfokus (c), ein lateraler Doppelfokus (d) und ein Sechs-Spot Multifokus



**Abbildung 5.8: Ergebnisse des Korrekturalgorithmus für Systeme hoher NA.** Die wesentlichen Aberrationen des (a)  $TEM_{00}$  Fokus, des (b) *doughnut* Fokus, des (c) Schlitzfokus, des (d) lateralen und (e) axialen Doppelfokus sowie eines Sechsstot Multifokus werden durch den modifizierten GSA erkannt und korrigiert. Der Farbcode der Intensitätsprofile (rechts) entspricht den Farben der angedeuteten Querschnitte der PSFen. Zudem sind die jeweiligen auf  $2\pi$  normierten Phasenverteilungen als Insets dargestellt und die Maßstäbe entsprechen jeweils 500 nm.

(f). Die linke Spalte zeigt die jeweiligen simulierten, idealen PSFen. Die zweite und dritte Spalte zeigen die entsprechend gemessenen Intensitätsverteilungen ohne Aberrationskorrektur und nach Durchlaufen von  $s$  Zyklen des Algorithmus, gemittelt über mindestens zehn Messungen. Dabei ist links oben die jeweilige Phasenverteilung auf  $2\pi$  normiert dargestellt. Es zeigt sich, dass die fokalen Intensitätsverteilungen zunächst deutlich von den theoretischen Erwartungen abweichen, was auch durch die blauen Intensitätsprofile in der rechten Spalte verdeutlicht wird. Nach Durchlaufen von  $s$  Zyklen des oben beschriebenen, modifizierten GSA sind die prominentesten Aberrationen jedoch nicht mehr zu erkennen und die Übereinstimmung mit den theoretischen Verteilungen ist sichtbar besser. Zur Quantifizierung dieser Optimierung wird als Kriterium einerseits erneut der Betrag des 2D Korrelationskoeffizienten  $|KK|$  zwischen der Messung und der theoretischen Intensitätsverteilung verwendet. Andererseits dient je nach betrachtetem Fokus zusätzlich entweder das Aspektverhältnis von axialer zu lateraler Halbwertsbreite  $AR$  oder die minimale Intensität der jeweiligen Fokusmitte  $I_{\min}$  als Parameter und ist in Tabelle 5.3 gegenübergestellt. So ist z.B.  $I_{\min}$  für den *doughnut* Fokus ein charakteristisches Kriterium im Hinblick auf

**Tabelle 5.3: Optimierung der PSFen durch den für Systeme hoher NA modifizierten GSA.** Die Parameter zur Quantifizierung der Fokusqualität sind für die in Abb. 5.8 (a-f) gezeigten fokalen Intensitätsverteilungen sowohl vor der Korrektur durch Algorithmus (initial), als auch danach (korr.) dargestellt.  $|KK|$  bezeichnet den Betrag des o.g. 2D Korrelationskoeffizient zwischen Theorie- und Ist-Verteilung,  $AR$  das Aspektverhältnis von axialer zu lateraler Halbwertsbreite,  $I_{min}$  die minimale Intensität im Zentrum der STED Fokuse und  $s$  die Anzahl der Zyklen.

PSF	$ KK  / \%$		$AR / \text{nm:nm}$			$I_{min} / \%$		$s / \#$	
	initial	korr.	ideal	initial	korr.	ideal	initial		korr.
(a)	90,1	99,2	518:213 = 2,43	> 750:225 > 3,41	542:221 = 2,46				6
(b)	82,1	97,6				0,0	5,2	3,7	9
(c)	93,6	99,4	553:554 = 1,00	1016:703 = 1,45	596:606 = 0,98				9
(d)	92,0	98,1				2,0	4,3	0,0	6
(e)	80,0	96,6				3,9	4,7	1,3	10
(f)	83,4	98,4				0,9	10,2	0,8	11

die STED inspirierte Lithographie, nicht jedoch für den  $TEM_{00}$  Fokus. Umgekehrt skaliert das Aspektverhältnis des  $TEM_{00}$  Fokus mit dem Polymerisationsvoxel und ist daher ein guter Qualitätsindikator, wohingegen  $I_{min}$  für diese PSF keine sinnvolle Angabe darstellt. Anhand des Korrelationskoeffizienten, der als Maß für die generelle Übereinstimmung von theoretischer und tatsächlicher Intensitätsverteilung zu interpretieren ist, zeigt sich, dass für alle PSFen Verbesserungen von 6 % bis 17 % durch den Korrekturalgorithmus erzielt werden konnten. Dabei ist zu beachten, dass die Matrizen zur Berechnung des Korrelationskoeffizienten die räumliche Ausdehnung der meisten Fokuse übersteigen, sodass viele Matrixeinträge sowohl vor als auch nach der Korrektur durch den modifizierten GSA ungefähr null sind. Aus diesem Grund sind die Werte bereits vor dem Durchlaufen des Algorithmus mit  $\geq 80\%$  relativ hoch. Die Optimierungen der PSFen wirken sich daher nur auf einen Teil der Matrixeinträge aus, wodurch die Erhöhungen der  $|KK|$  geringer wirken als die Darstellung der Intensitätsverteilungen in Abb. 5.8 suggeriert. Bei entsprechender Berücksichtigung dieser Umstände wird der Korrelationskoeffizient dennoch als nützlicher Indikator zur Übereinstimmung der gemessenen und theoretischen Punktspreizfunktionen erachtet.

Das Aspektverhältnis der Laserfokuse hingegen stellt eine entscheidende Größe für die Strukturierung bei der Zwei-Photonen Laserlithographie dar. Die Form des Fokus beeinflusst stark die Form der minimalen Strukturdetails, sodass z.B. ein Aspektverhältnis von eins, wie bei der Schlitzblende entlang einer Achse, entsprechend kreisrunde Strukturen entlang einer Strukturierungsrichtung erzeugen würde. Die anfänglichen Abweichungen von den theoretischen Erwartungswerten von mehr als 40 % verringern sich durch die automatisierte Aberrationskorrektur auf 1-2 %.

Für die potenziellen STED Fokuse ist die Intensität in der jeweiligen Fokusmitte entscheidend: Je geringer dieser Wert, desto schärfer kann der räumlich überlagerte Anregungsfokus effektiv verkleinert und folglich die Auflösung verbessert werden. Für die hier beispielhaft gezeigten PSFen setzt sich der bisherige Trend durch den Korrekturalgorithmus lückenlos fort. Alle zentralen Minimalintensitäten nähern sich durch die Korrektur den entsprechenden Theoriewerten an. Beim lateralen (d) und axialen (e) Multifokus werden die Erwartungswerte von  $I_{min}$  sogar um 2-3 % übertroffen. Da die Messunsicherheit aufgrund der Positionierengenauigkeit beim Scanprozess sowie durch die Detektion von Decken- oder anderem Stör- und Streulicht einige wenige Prozent beträgt, kann dieses

Übertreffen der Erwartungen jedoch vernachlässigt werden.

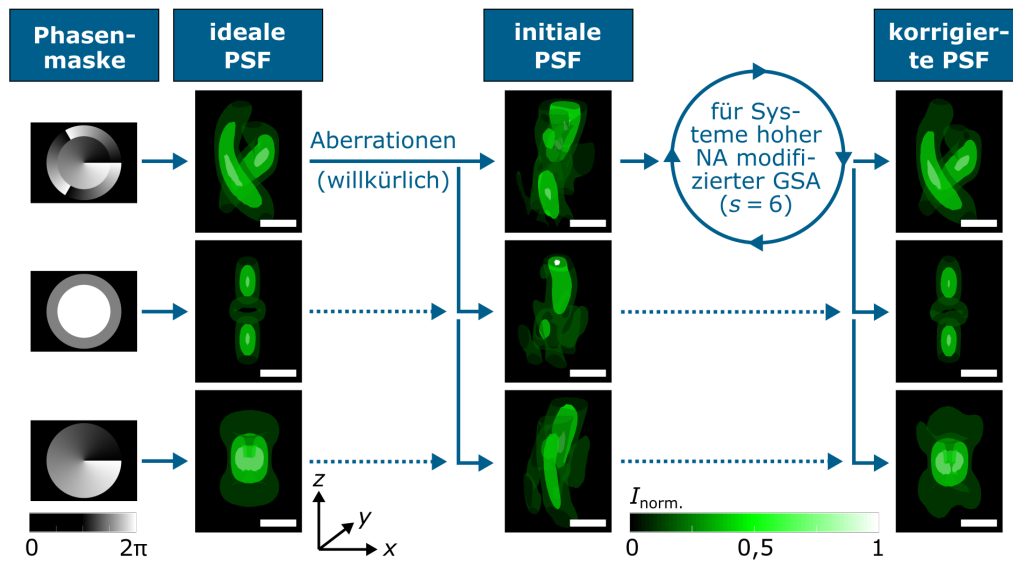
Die Anzahl der benötigten Zyklen von durchschnittlich  $s \approx 9$ , stellt für die experimentelle Durchführung eine untergeordnete, zeitunkritische Rolle dar: Die in Abschnitt 5.2.2 eingeführt Messmethode der PSF beansprucht hier je nach Diskretisierung für die zu mittelnden zehn Aufnahmen weniger als eine Minute. Die Zeit zur Berechnung der zugehörigen Phasenmaske durch den GSA beträgt je nach Kapazität des verwendeten Computers ca. eine halbe Minute, wodurch sich für die o.g. Durchschnittszykluszahl eine Gesamtzeit von etwa 15 Minuten für die vollständige Aberrationskorrektur ergibt.

Ein gravierender und bisher nicht gelöster Nachteil des Algorithmus liegt in der Schwierigkeit der Eindeutigkeit bei mehreren Intensitätsmaxima entlang der optischen Achse (Abb. 5.8 e und f). Durch die Mittelung der gestapelten Phasenverteilungen in der SLM-Ebene liegen die einzelnen Maxima (Spots) entlang der optischen Achse bei denselben Raumkoordinaten im Hologramm. Der Algorithmus kann bei der darauffolgenden Aufspaltung der Ebenen durch den Defokussfaktor nicht eindeutig zwischen dem oberen und unteren Spot unterscheiden, da diese Information durch die Mittelung verloren geht. Daher tendiert der Algorithmus speziell bei diesen Punktspreizfunktionen dazu, die einzelnen Spots zufällig zu korrigieren. Je nach Stärke der initialen Aberrationen und entsprechend vieler Zyklen kann dies dennoch zum gewünschten Ergebnis führen, jedoch ist in diesen Fällen die Konvergenz nicht garantiert – ganz im Gegensatz zu den anderen PSFen, welche die Hauptinformation in der lateralen Intensitätsverteilung tragen. Hier konvergiert der Algorithmus bisher ausnahmslos und die jeweiligen Phasenkorrekturen führen stets zu den oben gezeigten Verbesserungen.

Grundsätzlich sind bei einem unveränderten optischen System stets dieselben Aberrationen zu erwarten, unabhängig von der jeweiligen PSF. Aus diesem Grund wurde der beschriebene Korrekturalgorithmus zusätzlich für eine erneute Korrektur des  $TEM_{00}$  Fokus verwendet, um im Anschluss die resultierende Aberrationsinformation als Korrektur für die fünf anderen PSFen zu nutzen. Dabei zeigte sich, dass die Korrekturen in der Regel etwas schlechtere Ergebnisse liefern als bei der PSF-spezifischen Anwendung des Algorithmus. Lediglich für den lateralen Doppelfokus konnte die Übereinstimmung mit der Theorie durch die Benutzung der  $TEM_{00}$ -Korrektur eine ähnliche Verbesserung erzielen. Insbesondere komplexe PSFen, wie z.B. der *doughnut* Fokus, werden jedoch deutlich besser korrigiert, wenn der Algorithmus die jeweils zugehörigen Soll-Phasen und -Amplitudenverteilungen als *input* erhält. Dies ist in erster Linie durch die PSF-abhängige Sensitivität der Aberrationen zu begründen: Ein schwach ausgeprägter Astigmatismus wirkt sich z.B. auf die Deformation des  $TEM_{00}$  Fokus geringer aus, als bei dem bereits angesprochenen *doughnut* Fokus. Ebenso wirken sich sphärische Aberrationen und höhere sphärische Aberrationen auf axial gestreckte PSFen, wie z.B. auf den *bottlebeam* Fokus wiederum deutlich heftiger aus. Daher empfiehlt es sich bisher, die Aberrationskorrektur für jede einzelne PSF separat durchzuführen.

In einem Gedankenexperiment würde eine fokale Intensitätsverteilung, die für alle o.g. Arten von Aberrationen nahezu gleichermaßen sensitiv ist, eine Optimallösung darstellen. Auf diese Weise könnten beliebige PSFen durch ein einmaliges Durchlaufen des Algorithmus korrigiert werden. Eine solche PSF, die sowohl entlang der optischen Achse elongiert ist, um für sphärische Aberrationen anfällig zu sein, dabei jedoch nicht um die  $z = 0$  Ebene spiegelsymmetrisch ist, als auch in der  $z = 0$  Ebene eine komplexere Feldverteilung zur Detektion von z.B. Astigmatismus aufweist, ist der sogenannte Doppelhelix Fokus. Dieser wird seit wenigen Jahren zur Aberrationskorrektur in der Mikroskopie herangezogen<sup>[241–243]</sup>, fand jedoch bisher keinerlei Anwendung im Zusammenhang mit Lithographieverfahren oder auf einem iterativen GSA basierend. Die zugehörige Phasenverteilung zur Darstellung auf dem





**Abbildung 5.9: Simulation der GSA basierten Aberrationskorrektur mithilfe des Doppelhelix Fokus.** Willkürlich gewichtete Zernike Polynome führen zu einer deutlichen Abweichung der PSFen (initiale PSF) von ihren jeweiligen Idealformen (ideale PSF). Nach sechs Zyklen des zuvor beschriebenen Korrekturalgorithmus für den Doppelhelix Fokus ist ein Großteil der Aberrationen korrigiert. Die entsprechende Korrekturphasenverteilung führt auch für die beiden anderen beispielhaft gezeigten Fokusse zu einer deutlichen Verbesserung. Die Maßstäbe entsprechen jeweils 500 nm.

SLM berechnet sich gemäß<sup>[243]</sup>:

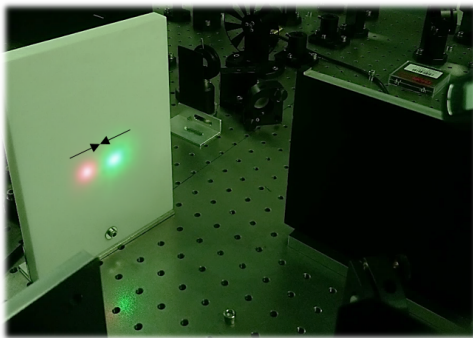
$$P_N(\rho, \theta) = \begin{cases} (2n-1)\theta, & \sqrt{\frac{n-1}{N}} < \rho \leq \sqrt{\frac{n}{N}}, \quad n = 1, 2, \dots, N, \\ 0, & \rho > 1, \end{cases} \quad (5.13)$$

mit  $\rho$  und  $\theta$  als normierte Polarkoordinaten und  $N$  als Gesamtzahl der Fresnelzonen. Letztere geben in Analogie zu einer Fresnelzonenplatte die Anzahl der konzentrischen Ringe mit unterschiedlichen Reflektionskoeffizienten wieder. Der hier verwendete Doppelhelix Fokus wird beispielhaft mit  $N = 2$  Fresnelzonen konstruiert und ist zusammen mit der entsprechenden Phasenverteilung simulativ in Abbildung 5.9 oben links dargestellt. Nach der Addition willkürlich gewichteter Zernike Polynome zur Simulation von Aberrationen ergibt sich die mittig dargestellte, deformierte PSF (initiale PSF), die mit  $s = 6$  Zyklen des oben beschriebenen Korrekturalgorithmus weitestgehend korrigiert werden kann. Werden dieselben Aberrationen auf die zusätzlich gezeigten *bottlebeam* und *doughnut* Fokusse angewendet (mittlere und untere Zeile in Abb. 5.9), entstehen zunächst ebenfalls deutliche Abweichungen von der Idealform. Die aus der Korrektur der Doppelhelix erhaltene Phasenverteilung ist zumindest in der Simulation auch zur Korrektur der prominentesten Aberrationen der beiden anderen Fokusse geeignet. Sowohl die für den *doughnut* Fokus kritischen astigmatischen Abweichungen, als auch die für den *bottlebeam* Fokus entscheidenden sphärischen Aberrationen werden zum Großteil kompensiert. Im Gegensatz zu der PSF-individuellen Verwendung des Korrekturalgorithmus, konvergiert dieser bei der Doppelhelix jedoch nicht: Nach ca. zehn Zyklen setzt in der Simulation eine deutliche Verschlechterung der PSF ein. Experimentell setzt dieses Konvergenzproblem sogar bereits nach zwei bis drei Zyklen ein, weswegen auf die Darstellung der experimentellen Daten verzichtet wird. Die Ursache hierfür konnte bisher noch nicht geklärt werden und ist Gegenstand aktuelle Forschungsarbeit. Es wird vermutet, dass ebenfalls die Phasenmittelung

in der Pupillenebene als Fehlerquelle fungiert, jedoch bleibt diese Aussage zunächst spekulativ.

Die anfänglich gezeigte Fokus-spezifische Herangehensweise des Korrekturalgorithmus erleichtert die Optimierung SLM basierter optischer Systeme um ein Vielfaches. Diverse Punktspreizfunktionen können völlig automatisiert optimiert werden, insbesondere bei Systemen hoher numerischer Apertur. Dies erhöht zum einen die Praktikabilität komplexer SLM Aufbauten und zum anderen erleichtert es die Implementierung und räumliche Überlagerung mehrerer Laserfokusse, wie es z.B. bei der STED inspirierten Lithographie der Fall ist. Zudem wird aufgrund der Korrelation zwischen Laserfokus und Polymerisationsvoxel durch die Aberrationskorrektur eine Verbesserung der Strukturdetails und in der Folge auch eine Verbesserung der Strukturierungsauflösung bei der Zwei-Photonen Laserlithographie erwartet. Ein „Universalfokus“, der zur ganzheitlichen Detektion der Aberrationen im System und damit zur Korrektur aller PSFen herangezogen werden kann, scheint in gewissen Grenzen durch den sogenannten Doppelhelix Fokus gegeben. Hier gilt es, die bisherige Konvergenzproblem sowohl in der Simulation als auch im Experiment weiter zu untersuchen und zu lösen.

## 5.4 SLM basierte, STED inspirierte Laserlithographie



**Abbildung 5.10: Gimmick zur STED inspirierten Lithographie.**

Basierend auf den bereits veröffentlichten Arbeiten in Bezug auf die STED inspirierte Laserlithographie, handelt es sich dabei nachweislich um eine vielversprechende Herangehensweise. Verbesserungen noch aufgelöster minimaler Strukturabstände von typischerweise einigen hundert Nanometern (lateral) auf  $120\text{ nm}^{[30]}$  sowie die Verfeinerung minimaler Strukturdetails im Bereich von  $100\text{ nm}$  auf  $55\text{ nm}^{[30]}$ , um beispielsweise Zelltemplate auch für kleine Zellen herstellen zu können, offenbaren das technologische Potential. Die größte Limitierung stellt dabei die niedrige Strukturierungsgeschwindigkeit im Bereich von ca.  $100\text{ }\mu\text{m/s}$  dar und ist nach Meinung des Autors der Hauptgrund für die geringe bisherige Verbreitung. Insbesondere im Zusammenhang mit der großflächigen ( $\approx 1\text{ mm}^2$ ), hochaufgelösten ( $\leq 1\text{ }\mu\text{m}^{-1}$ ) Strukturherstellung z.B. für die flächenhafte Messtechnik, stellt die STED inspirierte Laserlithographie aktuell aus diesem Grund keine ernstzunehmende Alternative dar.

Um das zu ändern und die Prozesse bei der Hochgeschwindigkeitsstrukturierung besser zu verstehen, beleuchtet dieses Unterkapitel zunächst den Einfluss des räumlichen Lichtmodulators zur automatisierten Aberrationskorrektur auf das Strukturierungsverhalten, bestimmt dessen Grenzen und vergleicht die entsprechenden Ergebnisse mit dem bisherigen Stand der Technik. Darauf aufbauend werden die physikalischen Grundlagen zur technologischen Weiterentwicklung der STED inspirierten Laserlithographie auf das Hochgeschwindigkeitsstrukturieren mittels Galvanometerspiegel erläutert und die resultierenden Verbesserungen und Grenzen bestimmt.

### 5.4.1 Einfluss des SLMs auf das Strukturierungsverhalten

Wie im vorherigen Unterkapitel 5.3 gezeigt, führt die Implementierung räumlicher Lichtmodulatoren mit einer geeigneten Aberrationskorrektur zu einer sehr hohen Übereinstimmung der tatsächlichen Punktspreizfunktionen mit den entsprechenden theoretischen Erwartungen. Um herauszufinden, ob diese optimierten Fokusse auch zu einem entsprechend guten Strukturierungsverhalten bei der (STED inspirierten) Zwei-Photonen Laserlithographie führen, wird zunächst ein Experiment nach Fischer *et al.*<sup>[27]</sup> zur Bestimmung der lateralen Auflösungsgrenze durchgeführt. Da es für serielle 3D Fertigungstechnologien noch keine genormte Definition für die Auflösung gibt, dienen die in Abschnitt 3.2.5 eingeführten theoretischen Auflösungskriterien nach Abbe<sup>[16,17]</sup>, Rayleigh<sup>[17,18]</sup> und Sparrow<sup>[17,19]</sup> als erste Richtwerte und sollten bei minimalen Linienabständen von ungefähr

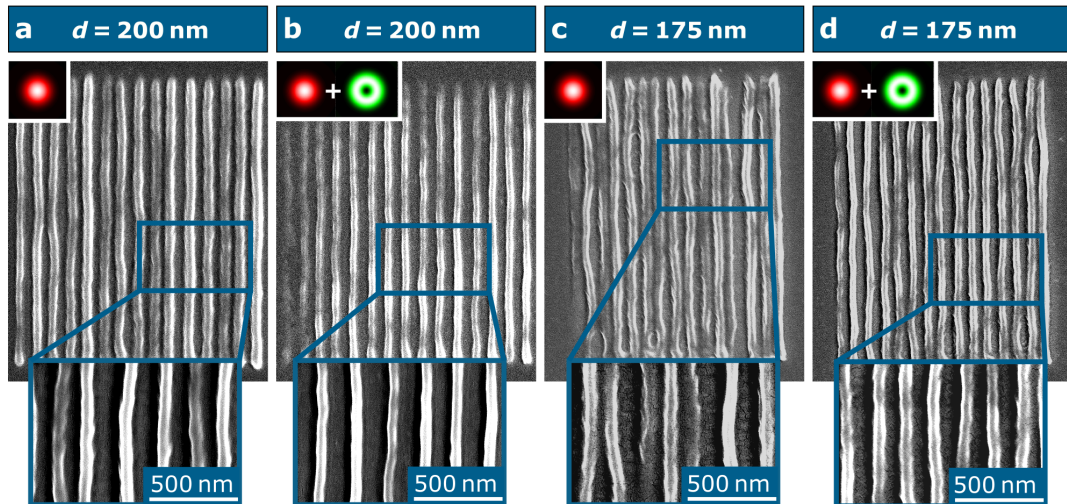
$$\begin{aligned} d_{\text{lateral}}^{\text{Abbe}} &\approx 280 \text{ nm}, \\ d_{\text{lateral}}^{\text{Rayleigh}} &\approx 340 \text{ nm}, \\ d_{\text{lateral}}^{\text{Sparrow}} &\approx 265 \text{ nm}, \end{aligned} \quad (5.14)$$

liegen. Die weiteste Verbreitung findet das erstgenannte Auflösungskriterium nach Abbe, sodass sich auch in dieser Arbeit hauptsächlich an dieser Definition orientiert wird. Unter Berücksichtigung der Nichtlinearität der Zwei-Photonen Absorption bei der Zwei-Photonen Laserlithographie ergibt sich für die lokale effektive Dosis zur Polymerisation eine Proportionalität zur quadrierten Intensität und damit zur vierten Potenz des elektrischen Feldvektors<sup>[28]</sup>  $D \propto |\vec{E}|^4$ . Es folgt die in Abschnitt 3.2.5 eingeführte 2PA-modifizierte Abbe-Formel<sup>[16,28]</sup>:

$$d_{\text{lateral}}^{2\text{PA Abbe}} = \frac{\lambda}{2\sqrt{2} \text{NA}} \approx 200 \text{ nm}, \quad (5.15)$$

mit der hier verwendeten zentralen Wellenlänge von  $\lambda = 780 \text{ nm}$  und der numerischen Apertur von 1,4 des Leica Objektivs (s. Abschnitt 4.1.1.2).

Zur experimentellen Verifizierung werden Liniengitter mit verschiedenen Gitterkonstanten  $d$  einmal in der konventionellen DLW Konfiguration, also ohne die Anwesenheit eines abregenden STED Fokus, und einmal in der STED inspirierten Konfiguration mit dem abregenden *doughnut* Fokus gefertigt. Eine Schreibgeschwindigkeit von  $100 \mu\text{m/s}$  für alle Linien mithilfe der hochpräzisen Piezobühne bei Verwendung des hochauflösenden Photolacks IP-L 780 versprechen dabei die besten Ergebnisse. Die Laserleistungen werden für den Anregungsstrahl *via* AOM und für den abregenden Strahl *via* SLM in 0,5 % bzw. 5 % Schritten variiert. Die geringe Schrittweite für den Polymerisationsstrahl liegt in der hohen Sensitivität minimaler Strukturdetails für die Laserleistung begründet. In Vorexperimenten zeigte sich, dass Intensitätsänderungen von weniger als einem Prozent bereits die Linienbreite beeinflussen, wohingegen diese gegenüber Intensitätsänderungen des abregenden Laserstrahls weit weniger sensitiv sind. Die benötigten fokalen Intensitätsverteilungen wurden, wie in Abschnitt 5.3.3 beschrieben, individuell automatisiert optimiert. Im Anschluss erfolgte die räumliche Überlagerung beider Laserfokusse auf der Submikrometerskala durch die in Abschnitt 5.3.1 beschriebenen Zernike Polynome mit den Noll-Indices  $j \in \{2, 3, 4\}$ . Abbildung 5.11 veranschaulicht die erzielten besten Ergebnisse. Ein nomineller Linienabstand von 200 nm erscheint sowohl konventionell, als auch in der STED inspirierten Konfiguration aufgelöst (a, b). Ohne den abregenden Laserfokus tendieren die durchschnittlich  $66 \pm 4 \text{ nm}$  breiten Linien (zwölf Messungen an sechs Linien) jedoch dazu, sich aufgrund der schmalen Lücken gegenseitig anzuziehen bzw. erste diffusionsbedingte Quervernetzungen auszubilden. Dies ist in Anwesenheit des *doughnut* Fokus aufgrund der geringeren Linienbreite von  $56 \pm 4 \text{ nm}$  und den dadurch vergrößerten Lücken dazwischen nicht der Fall.



**Abbildung 5.11: REM-Aufnahmen zur Bestimmung der lateralen Strukturierungsauflösung im Piezomodus.** Ein nomineller Polymerisationslinienabstand  $d = 200$  nm erscheint sowohl mit, als auch ohne abregenden *doughnut* Fokus aufgelöst. Ein Abstand von  $175$  nm hingegen kann ohne die Anwesenheit des STED Fokus nicht mehr gänzlich aufgelöst werden. Noch kleinere Linienabstände können in beiden Modifikationen nicht realisiert werden.

Die einzelnen Polymerisationslinien verlaufen deutlich gerader und wirken insbesondere in der vergrößerten REM-Aufnahme (unten) sehr viel homogener und konstanter. Bei einem nominellen Abstand von  $d = 175$  nm ist das Gitter ohne den STED Fokus nicht mehr gänzlich aufgelöst – es kommt zu deutlich sichtbaren Quervernetzungen an mehreren Stellen. Die Anwesenheit des *doughnut* Fokus zeigt zwar eine Verbesserung, jedoch sind die Linien auch in diesem Fall nicht überall gänzlich voneinander getrennt.

Die o.g. etablierten Auflösungsgrenzen konnten somit aufgrund des nichtlinearen Polymerisationsverhaltens bei der Zwei-Photonen Laserlithographie allesamt erwartungsgemäß übertroffen und die theoretische, 2PA-modifizierte laterale Auflösungsgrenze von ca.  $200$  nm bestätigt werden. Der gezeigte Gitterabstand von  $175$  nm, und damit eine Überwindung der theoretischen 2PA Auflösungsgrenze konnte hingegen nur in der Anwesenheit des abregenden *doughnut* Fokus näherungsweise aufgelöst werden. Die tatsächliche laterale Grenze der STED inspirierten Zwei-Photonen Laserlithographie befindet sich folglich bei Abständen von etwas mehr als  $175$  nm.

Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Fischer *et al.*<sup>[27]</sup>. Auch hier war ein Gitterabstand von  $200$  nm in beiden Schreibkonfigurationen aufgelöst, in Anwesenheit des STED Fokus jedoch ebenfalls homogener. Analog konnten Linien im  $175$  nm Abstand ohne den abregenden *doughnut* Fokus nicht mehr getrennt werden. Der überlagerte STED Fokus führte auch hier eine Steigerung der Strukturqualität herbei, jedoch qualitativ etwas geringer ausgeprägt als in Abb.5.11d gezeigt. Im Gegensatz zu der in dieser Arbeit verwendeten Laserquelle mit  $\lambda = 780$  nm, nutzen Fischer *et al.* eine Anregungswellenlänge von  $\lambda_{\text{Fischer}} = 810$  nm. Die Verwendung des gleichen Objektivs und damit der gleichen NA führte bei der Fokussierung von Fischer *et al.* also zwangsläufig zu einer lateralen Vergrößerung der Fokushalbwertsbreite von ca.  $15$  nm (berechnet nach Abschnitt 3.2.3) und folglich zu etwas breiteren Polymerisationslinien. Dies verschlechterte im Vergleich zu dieser Dissertation mit hoher Wahrscheinlichkeit die resultierende laterale Auflösung bei der Strukturierung. Ein zweiter Unterschied zu Referenz [27] findet sich in den verwendeten Photolacken und kann in grober Näherung als Ausgleich für die zuvor erwähnte Fokusverbreiterung gewertet werden: Fischer *et al.* nutzten einen für die STED

inspirierte Lithographie speziell optimierten, nicht käuflich erwerblichen Photolack mit 0,25 % wt 7-Diethylamino-3-Thenoylcoumarin (DETC, Photoinitiator) in Pentaerythritol Tetraacrylat (PETTA, Monomer). Dies steht jedoch im Kontrast zu dem Anspruch dieser Arbeit, die STED inspirierte Laserlithographie stärker in die Anwendung von Forschung und Industrie zu bewegen. Daher wurde hier der kommerzielle Photolacke IP-L780 verwendet, der denselben Photoinitiator (DETC) beinhaltet<sup>[120]</sup> und damit für STED-tauglich befunden wurde. Zudem wurden in Referenz [27] spezielle, starre Phasenmasken zur Erzeugung der gewünschten fokalen Intensitätsverteilungen angefertigt und händisch in den Strahlengang platziert. An- und Abregungsfokus wurden anschließend mithilfe von manuell einstellbaren Spiegeln räumlich überlagert. Hier zeigt sich der entscheidende Vorteil des in dieser Arbeit gezeigten SLM basierten Aufbaus: Die Hinzunahme der SLMs erlaubt eine Digitalisierung der manuellen und damit fehleranfälligen Prozesse. Sowohl die Implementierung nahezu beliebiger An- und Abregungsfokusse, deren automatisierte Aberrationskorrektur sowie ihre räumliche Superposition mit Submikrometerpräzision können ohne mechanische Veränderung des experimentellen Aufbaus durchgeführt werden. Dies unterstreicht die bereits erwähnte hohe Präzision und Reproduzierbarkeit und folglich die höhere Praktikabilität der in dieser Dissertation gezeigten Herangehensweise.

Als Fazit lässt sich festhalten, dass die zusätzlichen optischen Komponenten wie SLMs, Galvanometerspiegeleinheit und die jeweiligen Linsen zur  $4f$ -Abbildung, zu keiner signifikanten Verschlechterung der Strukturierungsqualität beitragen. Die zu erwartenden und von Fischer *et al.* veröffentlichten Auflösungen und Auflösungsverbesserungen durch das Prinzip der Abregung durch stimulierte Emission konnten durch die neue Herangehensweise mindestens bestätigt werden. Unter Anbetracht des verwendeten kommerziellen Photolacks auf der einen und der nur minimal kleineren Halbwertsbreite des Anregungsfokus auf der anderen Seite, lässt sich sogar eine leichte Verbesserung der Strukturierungseigenschaften durch das hier gezeigte erweiterte System mutmaßen. Auf weitere Vergleiche mit den Ergebnissen aus Tabelle 3.2 in Abschnitt 3.3.3 wird aufgrund zu großer Abweichungen der verwendeten numerischen Apertur, Photolacksysteme oder abregender Mechanismen verzichtet. Daher sei an dieser Stelle noch einmal betont, dass die vorliegende Dissertation nicht das Ziel eines neuen Weltrekordes in Bezug auf die Strukturierungsauflösung verfolgt. Stattdessen sollen die Schwierigkeiten in der Anwendung und Praktikabilität der STED inspirierten Zwei-Photonen Laserlithographie aufgrund der bis dato geringen Fabrikationsgeschwindigkeit und der aufwendigen Implementierung und Optimierung thematisiert und minimiert werden.

#### 5.4.2 Einfluss der Galvanometerspiegel auf das Strukturierungsverhalten

Um die gewonnene Auflösungsverbesserung in der STED inspirierten Lithographiekonfiguration auf die Hochgeschwindigkeitsstrukturierung zu übertragen, wird das vorangegangene Experiment mit einer 200-fachen Schreibgeschwindigkeit mithilfe der Galvanometerspiegeleinheit wiederholt. Zuvor soll jedoch eine theoretische Betrachtung die groben Grenzen dieser Übertragung abstecken.

##### Fourieroptische Berechnung der Strahlengänge

Der optische Strahlengang ist nach der Zusammenführung von An- und Abregungslaserstrahlen durch den dichroitischen Spiegel (s. Abb. 5.2) unverändert auf die Wellenlänge des Anregungslasers optimiert. Das bedeutet, die jeweiligen  $4f$ -Abbildungen stimmen aufgrund der chromatischen Aberrationen nur für  $\lambda = 780 \text{ nm}$ . Der Fokus des abregenden Laserstrahls liegt wegen seiner kürzeren Wellenlänge stets etwas vor dem des anregenden.

Eine einfache Annahme durch die Linsenschleiferformel<sup>[244,245]</sup> erlaubt die Abschätzung dieser axialen Fokusedifferenz:

$$\frac{1}{f} = (n - 1) \left( \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right), \quad (5.16)$$

mit  $f$  als Brennweite,  $n$  als Brechungsindex und  $R_1, R_2$  als Krümmungsradi einer bikonvexen Linse. Aufgrund der Vorzeichenkonvention gilt für eine bikonvexe Linse  $R_1 > 0, R_2 < 0$  und  $|R_1| = |R_2| := R$ , sodass sich für den Krümmungsradius

$$R = 2f^{780}(n^{780} - 1) \quad (5.17)$$

ergibt. Dabei indiziert die Zahl 780 die Brennweite und den Brechungsindex der Linse für den anregenden Laserstrahl mit  $\lambda = 780$  nm. Mit dem Wissen des (wellenlängenunabhängigen) Krümmungsradius, kann anschließend Formel (5.17) für den STED Strahlengang mit  $\lambda = 532$  nm nach  $f^{532}$  umgestellt und so der entsprechende axiale Fokusversatz berechnet werden. Dieser kann zwar stets durch das  $j = 4$ te Zernike Polynom kompensiert werden, führt jedoch bei der Verkippung der Galvanometerspiegel zu einer vom Anregungsfokus verschiedenen lateralen Fokusposition. Die oben berechneten Brennweiten werden daher für die folgende Fourieroptische Betrachtung dieser Galvanometerspiegelauslenkung benötigt. Unter der Annahme, dass der Abregungsstrahlengang in Abb. 5.2 auf die Linse  $L_4$  optimiert wurde, bleiben „nur“ die beiden Linsen  $L_8$  und  $L_9$  (nicht eingezeichnet) für die  $4f$ -Abbildung des Galvanometerspiegelsystems auf die Eintrittspupille des Objektivs, die die Fokussierung des STED Strahls im Vergleich zum Anregungslaser axial verschieben. Für die exakte Berechnung der Strahlpropagationen werden die folgenden mathematischen Operatoren herangezogen<sup>[246]</sup>:

$$\text{Linsenoperator: } \mathcal{Q} \left[ -\frac{1}{f} \right] \{E(x, y)\} = \exp^{-i\frac{k}{2f}(x^2+y^2)} E(x, y), \quad (5.18)$$

$$\text{Skalierungsoperator: } \mathcal{V}[b] \{E(x, y)\} = |b|^{1/2} E(x, y), \quad (5.19)$$

$$\text{Fouriertransformation: } \mathcal{F} \{E(x, y)\} = \iint_{\mathcal{V}} E(x, y) \exp^{-2\pi i(k_x x + k_y y)} dx dy, \quad (5.20)$$

$$\text{Propagationsoperator: } \mathcal{R}[s_p] \{E(x_1, y_1)\} = \frac{1}{\sqrt{i\lambda s_p}} \iint_{\mathcal{V}} E(x_1, y_1) \cdot \exp^{i(k/2s_p)[(x_2-x_1)^2+(y_2-y_1)^2]} dx dy, \quad (5.21)$$

wobei  $E(x, y) = A \cdot \exp^{i2\pi P(x,y)}$  die elektrische Feldverteilung,  $f$  die oben berechnete Brennweite,  $k = 2\pi/\lambda$  der Wellenvektor,  $b$  ein dimensionsloser Skalierungsfaktor,  $k_x$  und  $k_y$  die Raumfrequenzen und  $s_p$  die Propagationsstrecke darstellen. Der Propagationsoperator lässt sich auch durch eine Abfolge der anderen Operatoren als

$$\mathcal{R}[s_p] = \mathcal{Q} \left[ \frac{1}{s_p} \right] \mathcal{V} \left[ \frac{1}{\lambda s_p} \right] \mathcal{F} \mathcal{Q} \left[ \frac{1}{s_p} \right] \quad (5.22)$$

schreiben<sup>[246]</sup> und kann damit deutlich leichter berechnet werden. Somit kann die gesamte Strahlpropagation durch einen Systemoperator  $\mathcal{S}$  als Sequenz der oben genannten Operatoren beschrieben werden. Da sich die E-Feldverteilung zwischen dem letzten Galvanometerspiegel und der ersten Linse zur  $4f$ -Abbildung auf das Objektiv ( $L_8$ ) nicht ändert,

beginnt die Berechnung bei besagter Linse mit einer konstanten Amplitudenverteilung

$$A_{\text{Start}}^{780}(\rho, \theta) = A_{\text{Start}}^{532}(\rho, \theta) = \begin{cases} 1, & \rho \leq 1 \\ 0, & \text{sonst} \end{cases} \quad (5.23)$$

für beide Laserstrahlen und einer konstanten Phasenverteilung

$$P_{\text{Start}}^{780}(\rho, \theta) = \begin{cases} 1, & \rho \leq 1 \\ 0, & \text{sonst} \end{cases} \quad (5.24)$$

für den Anregungs-, bzw. der in Abschnitt 5.3.3 bereits eingeführten Vortexphasenverteilung

$$P_{\text{Start}}^{532}(\rho, \theta) = \begin{cases} (2n-1)\theta, & \sqrt{\frac{n-1}{N}} < \rho \leq \sqrt{\frac{n}{N}}, \quad n = 1, 2, \dots, N \\ 0, & \rho > 1 \end{cases} \quad (5.25)$$

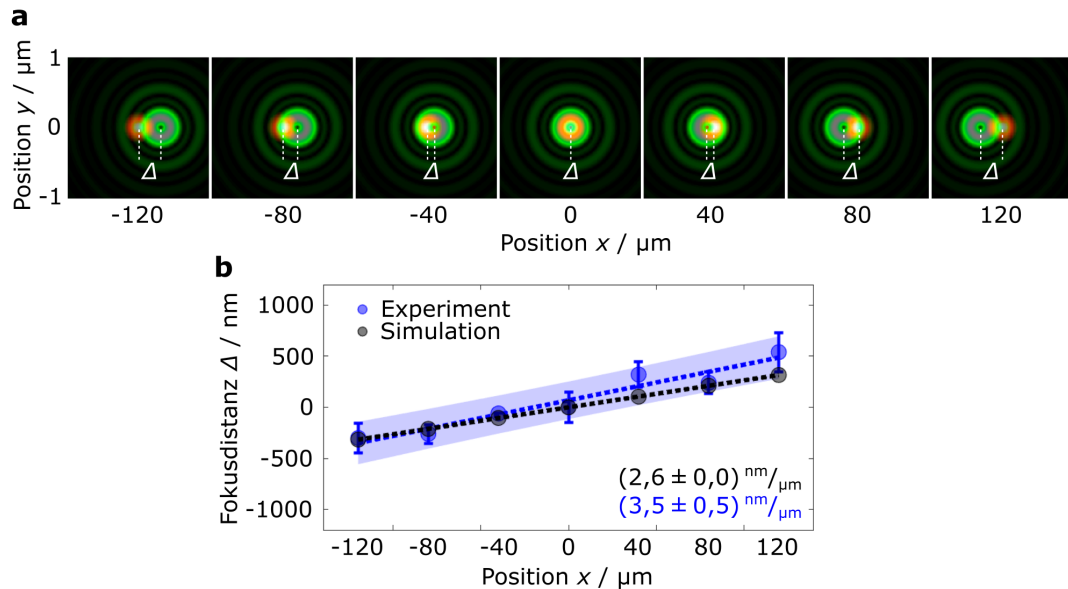
für den Abregungslaser in Polarkoordinaten. Dabei muss die Anzahl der Fresnelzonen zur Erzeugung eines *doughnut* Fokus mit  $N = 1$  gewählt werden.

Die erste Rechenoperation wird demnach durch die Linse  $L_8$  vorgegeben. Danach schließt sich die Propagation zur zweiten Linse ( $L_9$ ) über die Summe beider Brennweiten  $f_8 + f_9$  an, gefolgt vom zugehörigen Linsenoperator. Danach propagieren die Strahlen über  $f_9$  weiter zum Objektiv und werden über die Strecke  $f_{\text{Obj}}$  fokussiert. Die Brennweite des Objektivs wird im Gegensatz zu den Linsen als konstant für beide Wellenlängen angenommen, da es sich bei dem Objektiv um einen Apochromaten handelt (s. Abschnitt 4.1.1). Man beachte, dass sämtliche Koordinatensysteme und Diskretisierungen der Berechnung durch das Whittaker-Shannon Sampling Theorem<sup>[246,247]</sup> determiniert sind:  $\Delta x = \lambda f / L_{\xi}$ , wobei  $\Delta x$  der Abstand im Fourierraum und  $L_{\xi}$  die Länge im Realraum darstellen. Nach einiger Umformung ergibt sich für den Systemoperator  $\mathcal{S}$ :

$$\mathcal{S} = \mathcal{Q} \left[ \frac{1}{f_{\text{Obj}}} \right] \mathcal{V} \left[ \frac{1}{f_{\text{Obj}}} \right] \mathcal{FQ} \left[ \frac{1}{f_9} \right] \mathcal{V} \left[ \frac{1}{\lambda f_9} \right] \mathcal{FQ} \left[ \frac{1}{f_8 + f_9} \right] \mathcal{V} \left[ \frac{1}{\lambda(f_8 + f_9)} \right] \mathcal{FQ} \left[ \frac{1}{f_8 + f_9} \right] \mathcal{Q} \left[ -\frac{1}{f_8} \right]. \quad (5.26)$$

Um die Auslenkung der Galvanometerspiegel über einen typischen Strukturierungsbereich von  $x = -120 \mu\text{m}$  bis  $x = +120 \mu\text{m}$  zu simulieren, werden zu den Phasenverteilungen  $P_{\text{Start}}$  die entsprechenden Zernike Polynome für den Tilt entlang der  $x$ -Richtung ( $Z_1^1$  bzw.  $j = 2$ ) hinzuaddiert und anschließend  $\mathcal{S}$  für beide Wellenlängen berechnet.

Für die experimentelle Verifizierung wurden beide Laserstrahlen einzeln mit der jeweiligen Galvanometerspiegelauslenkung in der Fokusebene versetzt und die reale Position mithilfe der CCD-Kamera in Reflexion (s. Abb. 5.2 in Abschnitt 4.1.1) ausgelesen. Eine Mittelung über zwölf Versuchsreihen rechtfertigt die Berechnung der Standardabweichung als Fehlerindikation. Bei der Durchführung galt es zu beachten, dass die Fokusebene aufgrund der leichten Bildfeldkrümmung (trotz Plan-Objektiv) des Systems nicht für alle lateralen Positionen an derselben axialen Position lag. Um dieser Problematik Rechnung zu tragen, wurde ein simpler Fokusebenendetektor programmiert, der die Piezobühne in diskreten Schritten entlang der optischen Achse verfährt und das CCD Signal auf die maximale Intensität optimiert. Da diese ihren Spitzenwert in der Fokusebene hat, markiert die entsprechend zugehörige  $z$ -Position die auszuwertende Ebene. Diese Detektion wurde für beide Laserstrahlen an jeder Position separat durchgeführt, bevor die entsprechende laterale Position des Fokus bestimmt wurde.



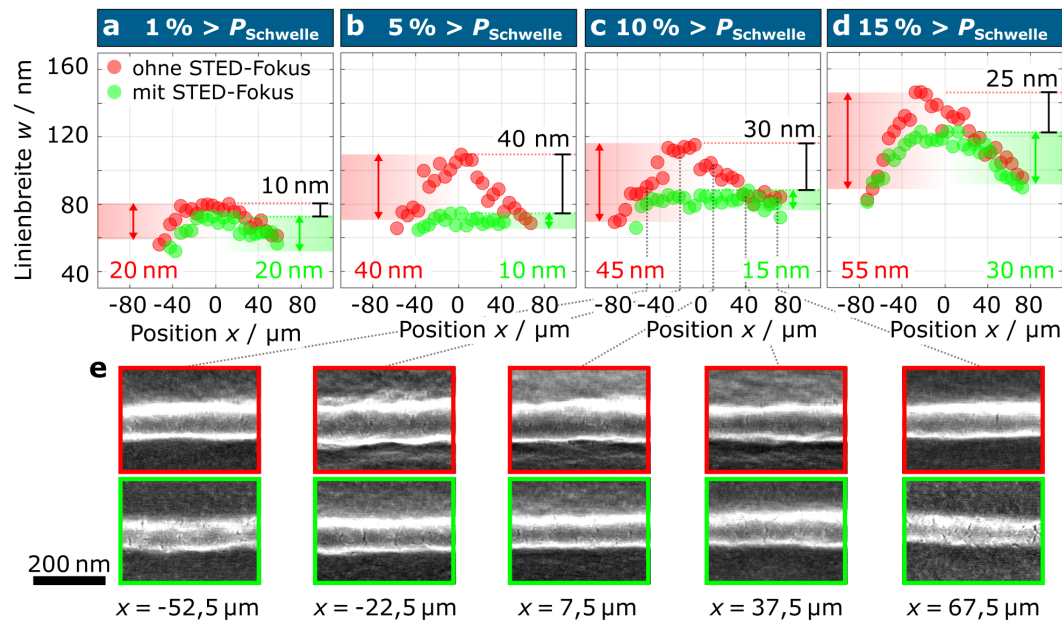
**Abbildung 5.12: Illustration des positionsabhängigen Fokusversatzes bei der STED inspirierten Zwei-Photonen Laserlithographie im Galvomodus.** Bei zunehmender Auslenkung entlang der x-Achse kommt es zu einem linearen Anstieg der Zentrumsdifferenz beider Laserfokusse  $\Delta$  (a, simuliert). Der Vergleich zwischen Simulation (schwarz) und Experiment (blau) zeigt unter Berücksichtigung der Linearfits mit dem Abweichungsintervall von  $\pm 2\sigma$  eine hohe Übereinstimmung (b).

Abbildung 5.12 zeigt sowohl die simulierten, als auch die experimentellen Ergebnisse: Die in (a) zu erkennenden, positions- und wellenlängenabhängigen, simulierten Fokuspositionen beider Laserstrahlen liegen nach Gleichung (5.26) in den wellenlängenabhängigen Werten für  $f_8$  und  $f_9$  der beiden Linsen und  $\lambda$  selbst begründet. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Distanz beider Fokuszentren  $\Delta$  und der Galvanometerspiegelauslenkung, wie Abb. 5.12 b zu entnehmen ist. Eine entsprechende lineare Regressionsgerade (schwarz gepunktete Kurve,  $R^2 = 1,00$ ) liefert eine Steigung und damit einen Entfernung der Fokusse von  $(2,6 \pm 0,0) \text{ nm}/\mu\text{m}$  Versatz in der Fokusebene und wird durch die experimentellen Messdaten mit dem entsprechenden Linearfit ( $R^2 = 0,89$ ) und der Steigung von  $(3,5 \pm 0,5) \text{ nm}/\mu\text{m}$  bzw. dem Abweichungsintervall von  $2\sigma$  in blau, sehr gut bestätigt.

Anhand der Ergebnisse lässt sich schnell schlussfolgern, dass die STED inspirierte Strukturierung unter Verwendung der Galvanometereinheit, im Folgenden auch Galvomodus genannt, nicht über das gesamte Bildfeld des Objektivs von bis zu  $400 \mu\text{m}$  im Durchmesser möglich sein wird. Dennoch besteht aufgrund der geringen Steigung von  $\Delta(x)$  von nur wenigen Nanometern pro Mikrometer Grund zur Annahme, dass das Konzept zumindest in einem lokal begrenzten Bereich möglich sein sollte, in dem die räumliche Überlagerung der beiden Laserfokusse ausreichend hoch für die entsprechenden quantenmechanischen Vorgänge zur stimulierten Emission ist.

Um diesen Bereich zu identifizieren, bietet sich folgendes Experiment an: Einzelne Linien werden über die gesamte spezifizierte laterale Strukturierungsfläche der Galvanometereinheit, von  $x = -200 \mu\text{m}$  bis  $x = +200 \mu\text{m}$ , mit sukzessive zunehmender Anregungslaserleistung  $P$  ( $P_{\text{Schwelle}} \leq P \leq P_{\text{Schwelle}} + 15\%$ , mit  $P_{\text{Schwelle}}$  als Polymerisationsschwellenwert) gefertigt. Dabei wurde die maximale Strukturierungsgeschwindigkeit von  $20 \text{ mm/s}$  im Galvomodus sowie der hochauflösende Photolack IPL-780 gewählt. Die jeweilige Linienbreite kann anschließend über die gesamte Linienlänge mithilfe eines Rasterelektronenmikroskopes vermessen und mit der entsprechenden Breite derjenigen Linie verglichen werden, die





**Abbildung 5.13: Abhängigkeit der Polymerisationslinienbreite von der Galvoauslenkung für die konventionelle und STED inspirierte Zwei-Photonen Laserlithographie Konfiguration.** Je nach Anregungsintensität  $P$  ( $> P_{\text{Schwelle}}$ , a-d) werden erwartungsgemäß unterschiedliche Linienbreiten fabriziert. Im Bereich  $x \approx 0 \mu\text{m}$  findet sich bei der konventionellen Zwei-Photonen Laserlithographie für alle Linienbreiten ein Maximum, wohingegen diese mit zunehmender Galvanometerspiegelauslenkung abnimmt, sodass sich die in rot angedeutete Bandbreite ergibt. Durch die Anwesenheit des Abregungsfokus kann neben der gezielten Linienbreitenreduktion dieser Kurvenverlauf horizontal geglättet werden, sodass eine entsprechend schmalere Bandbreite (grün) und damit z.T. eine nahezu konstante Linienbreite über das jeweilige Fabrikationsfenster erreicht wird. Bei der Bestimmung der Bandbreiten wurde jeweils auf die äußersten Werte verzichtet, da die Breite der Linien aufgrund der starken Vignettierung dort nur in grober Näherung bestimmt werden konnte. Beispielhaft entsprechende REM-Aufnahmen sind in (e) gezeigt.

unter sonst gleichen Bedingungen und Parametern in der STED inspirierten Fertigungs-konfiguration fabriziert wurde. Die besagten Linien wurden dabei in Abständen von  $2,5 \mu\text{m}$  mit einer  $100\,000$ -fachen Vergrößerung als Bild aufgenommen. Anschließend wurde pro Bild die Pixelanzahl der Linienbreite an fünf verschiedenen Stellen bestimmt und mit dem Wissen über die Größe eines Pixels in Nanometern in die entsprechend reale Linienbreite umgerechnet und gemittelt.

Ohne den abregenden STED Fokus wird zunächst eine konstante Linienbreite über den gesamten Strukturierungsbereich erwartet. Basierend auf den bisherigen Ergebnissen aus Abb. 5.12 wird die STED inspiriert fabrizierte Linie im Bereich um  $x = 0 \mu\text{m}$  aufgrund der optimalen Fokussuperposition schmalere erwartet als ihr Pendant in Abwesenheit des STED Fokus. Mit zunehmender Galvanometerspiegelauslenkung müsste die Linienbreite zunächst weiter abnehmen oder gar verschwinden, da sich der Anregungsfokus zunehmend aus der *doughnut*-Mitte entfernt und im Bereich  $x \approx 50 \mu\text{m}$  sogar mit dem Abregungsmaximum zusammenfällt. Dort erreicht die Anzahl der stimuliert emittierten Photonen ihren Höchstwert, sodass folglich die Quantenausbeute zur Polymerisation ihren Minimalwert erreicht. Je nach Anregungslaserleistung ist die Anregungsphotonendichte an dieser Stelle dadurch bereits zu gering, um den Polymerisationsschwellenwert zu überschreiten – es kann keine Struktur mehr generiert werden. Ist die Anregungsleistung jedoch hoch genug, um oberhalb des Schwellenwertes zu verweilen, wird an dieser Stelle das Minimum der Linienbreite erwartet. Noch größere Galvanometerspiegelauslenkungen von  $x \geq 70 \mu\text{m}$  müssten aufgrund

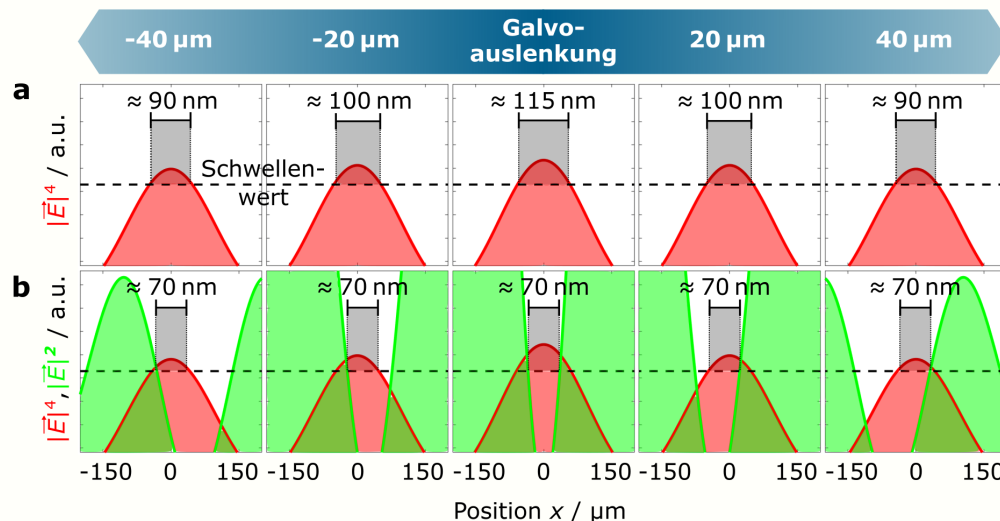
der damit einhergehenden zunehmenden räumlichen Trennung beider Fokusse zu immer breiter werdenden Linien führen. Ab  $x \approx 150 \mu\text{m}$  besteht keine räumliche Überlagerung der beiden PSFen mehr, sodass ab dort eine konstante Linienbreite erwartet wird.

Abbildung 5.13 zeigt die zunächst überraschenden Ergebnisse: Alle vier beispielhaft dargestellten Anregungsleistungen (a-d) zeigen in der konventionellen Konfiguration ohne STED Fokus (rote Messwerte) nicht den erwarteten horizontalen Linienverlauf, sondern die Breite der strukturierten Linien  $w$  variiert stark mit der Auslenkung durch die Galvanometerspiegelnheit. Im Bereich  $x \approx 0 \mu\text{m}$ , also ohne jegliche Auslenkung der Spiegel, zeigen alle vier Kurven ihr jeweiliges Maximum. Dies liegt in einem Linienbreitenbereich von ca. 70 nm im Fall 1 % über der Polymerisationsschwelle (a) bis 150 nm für 15 % über der Schwelle (d). Mit zunehmender Entfernung von diesem Maximum ( $|x| > 0$ ) fallen die Linienbreiten in grober Näherung symmetrisch um ca. 25 % (a) bzw. 40 % (d) ab. In Anwesenheit des abregenden *doughnut* Fokus verlaufen die Messdaten (grün) insbesondere für Anregungsleistungen von 5-10 % über der Schwelle deutlich horizontaler. Hier kommt es also zu einer deutlich konstanteren Linienbreite über den möglichen Strukturierungsbereich. Bei sehr kleinen (a) und sehr großen (d) Anregungslaserleistungen hingegen ist diese Glättung des Kurvenverlaufs nicht mehr zu erkennen. Dennoch führt die STED inspirierte Fabrikationskonfiguration in allen vier gezeigten Fällen nachweislich zu der erwarteten Verkleinerung der Linienbreiten, da der *doughnut* Fokus zu einem effektiv kleineren Anregungsvoxel führt. Um den beschriebenen Verlauf der Messdaten zu erklären bedarf es der Betrachtung eines bisher nicht berücksichtigten Effekts: Die Vignettierung. Als Vignettierung wird die „(durch das Hereintragen von Filtern, Blenden o.Ä. vor das Objektiv bewirkte) Unterbelichtung der Ränder und Ecken [...]“<sup>1</sup> bezeichnet. Sie tritt grundsätzlich bei allen Objektiven und abbildenden Systemen auf und setzt sich meist aus mehreren Einflüssen zusammen. Zum Beispiel schirmt die mechanische Halterung von optischen Bauteilen mit großen Öffnungswinkeln Teile von schräg einfallenden Strahlen ab. Insbesondere bei abbildenden Systemen mit vielen einzelnen Elementen, wie z.B. bei einem Objektiv, werden zudem die rückseitigen Elemente abgeschattet, sodass der effektive Öffnungswinkel für Strahlen, die nicht entlang der optischen Achse verlaufen reduziert wird. Außerdem haben periphere Lichtstrahlen stets einen längeren optischen Weg zurückzulegen, als Strahlen auf der optischen Achse. Zudem fällt die Intensität des Lichts nach dem „*cosine fourth law of illumination*“ mit der vierten Potenz des Kosinus vom Winkel zwischen der optischen Achse und der einfallenden Strahlen ab<sup>[248]</sup>.

Diese Vignettierung ist in Abb. 5.14 in Kombination mit dem Schwellenwertmodell simuliert und erlaubt eine plausible Erklärung des oben gezeigten Verlaufs der Messdaten: Die Vignettierung des Systems ist dabei als um  $x = 0 \mu\text{m}$  symmetrisch abnehmende Intensität des Anregungslasers in Abhängigkeit der Galvanometersauslenkung dargestellt. Die Breite der eingeschlossenen Fläche oberhalb des Schwellenwertes (schwarz gestrichelte Linie) entspricht wegen  $2PA \propto |E|^4$  in erster Näherung der resultierenden Linienbreite. Zur Simulation der Vignettierungsstärke wurde die Intensität für zunehmende Auslenkungen so lange manuell variiert, bis die resultierenden Linienbreiten ungefähr den experimentellen Werten aus Abb. 5.13 b entsprachen. Der laterale Versatz beider Fokusse (b) wurde mithilfe der theoretischen Erwartung für  $\Delta(x)$  aus Abb. 5.12 b berechnet.

Bei diesem Modell gilt es zu beachten, dass weder Aberrationen, noch positionsabhängige PSF-Verzerrungen oder die wellenlängenabhängige axiale Fokusverschiebung aufgrund der Bildfeldwölbung berücksichtigt wurden. Auch Leistungsschwankungen der beiden Laser, welche besonders bei der Strukturierung nahe der Schwelle eine wichtige Rolle spielen, wurden in diesem einfachen Modell vernachlässigt.

<sup>1</sup> Dudenredaktion (o.J.): „Vignettierung“ auf Duden online. URL: <https://www.duden.de/node/198196/revision/198232> (Abrufdatum: 21.08.2019).



**Abbildung 5.14: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Linienbreite von der Vignettierung und dem Einfluss der stimulierten Emission durch den *doughnut* Fokus.** Ohne den Abregungsstrahlengang (a) wirkt sich die Vignettierung durch die Galvanometerspiegelauslenkung sichtbar auf die Polymerisationslinienbreite aus. Bei Anwesenheit des *doughnut* Fokus (b) ist die resultierende Linienbreite nahezu unabhängig von der Vignettierung des Systems.

Da die Vignettierung die eingeschlossene Fläche zwischen Schwelle und dem Verlauf von  $|E|^4$  reduziert, wird dadurch auch die Breite der resultierenden Polymerisationslinie verkleinert und erklärt letztlich die in Abbildung 5.13 a dargestellten roten Kurvenverläufe. Das Modell erklärt zudem das Verschwinden der Polymerisationslinien bei  $|x| > 80 \mu\text{m}$ . Die lokale effektive Dosis sinkt bei diesen Spiegelauslenkungen so weit herab, dass die Polymerisationsschwelle unterschritten wird und es somit zu keiner kontrollierten Polymerisation mehr kommt. Je höher die Anregungsintensität, desto größer ist das räumliche Strukturierungsfenster oberhalb der Schwelle und die Linien werden nicht nur breiter sondern auch wieder länger.

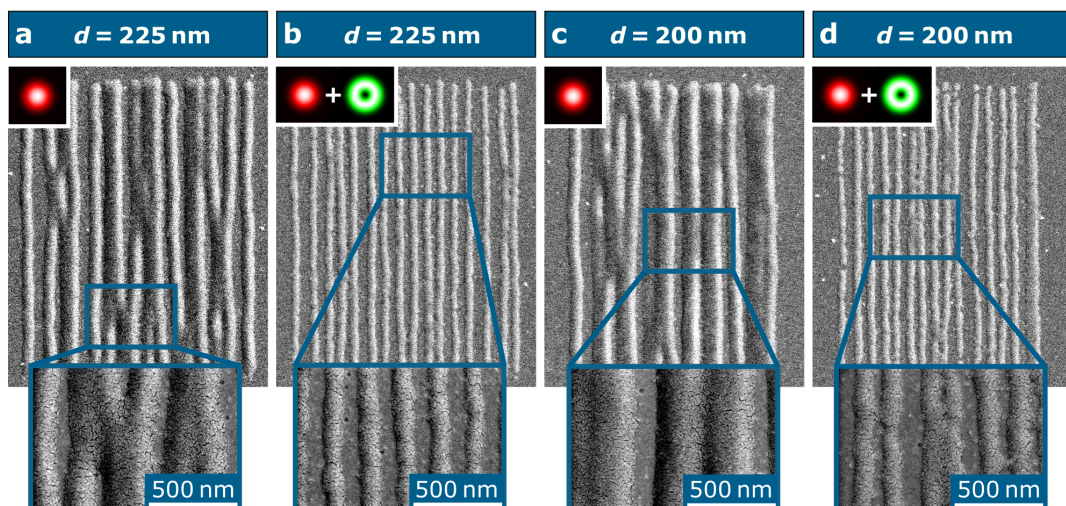
Diesen Vignettierungseffekt scheint die STED inspirierte Laserlithographie zum Teil zu kompensieren: Abbildung 5.14 b zeigt das entsprechende Verhalten unter dem Einfluss des Abregungsfokus ( $1PA \propto |E|^2$ ). Die simulierte Vignettierung des *doughnut* Fokus musste dabei aufgrund der oben genannten Näherungen des Modells im Vergleich zum anregenden Fokus überspitzt werden, um die experimentellen Linienbreite zu erreichen. Die Abregung der Photoinitiatormoleküle und damit die räumliche Reduzierung des effektiven Anregungsvolumens durch den STED Laser fungiert insbesondere für kleine Galvanometerspiegelauslenkungen im Bereich von  $x \approx \pm 30 \mu\text{m}$  als limitierender Faktor und beschränkt die Linienbreite auf entsprechend geringe Werte. Für größere Auslenkungen fällt das Prinzip STED weniger ins Gewicht, da die Superposition der beiden Laserfokusse schlechter wird. Wie bereits zuvor beschrieben, nimmt hier jedoch der Einfluss der Vignettierung auf die Linienbreite zu, sodass sich unter diesen Umständen letztlich eine annähernd konstante Linienbreite ergibt. Im Bereich  $|x| \approx 50 \mu\text{m}$  fällt der Anregungsfokus mit der Maximalintensität des *doughnut* Fokus zusammen. Hier ist die Wahrscheinlichkeit zur stimulierten Emission aufgrund der maximalen Abregungsphotonendichte am höchsten und die Polymerisation wird bei niedrigen Anregungsintensitäten vollständig unterdrückt. Dies erklärt die starke Abnahme der Linienbreite bzw. das vollständige Verschwinden der Strukturen in Abb. 5.13 a-c. Mit zunehmender Anregungslaserleistung verschiebt sich dieser Effekt weiter in die Peripherie des Objektivs. Ist die Anregungslaserleistung ausreichend hoch, ist keine Unterdrückung der Polymerisation durch den STED Laser mehr möglich (d).

Es lässt sich festhalten, dass die Abnahme der Anregungslaserleistung durch die Vignettierung des Systems zu einer Reduzierung minimaler Strukturdetails von bis zu 45 % in Abhängigkeit der Galvanometerspiegelposition führt. Da diese Reduzierung z.B. aufgrund von nicht ideal gaußförmigen Laserstrahlprofilen in der Realität meist unsymmetrisch über die mögliche Strukturierungsfläche verläuft, stellt die Vignettierung grundsätzlich einen massiven Einschnitt in die Fabriktionsqualität und -konstanz der Zwei-Photonen Laserlithographie dar. In der STED inspirierten Konfiguration hingegen, kann dieser Effekt als kaum merklicher Randeffekt betrachtet werden, da die gezielte Reduzierung *via* stimulierter Emission im Bereich einiger zehn Mikrometer um die Bildfeldmitte den weitaus dominanteren Faktor während des Schreibprozesses darstellt. Somit kann die STED inspirierte Zwei-Photonen Laserlithographie im Galvanometermodus eine völlig neue Qualitätsverbesserung bieten, die insbesondere im Hinblick auf Reproduzierbarkeit eine sehr wichtige Rolle spielt.

### 5.4.3 Grenzen der Technologie

Nachdem die optischen Prozesse bei der STED inspirierten Zwei-Photonen Laserlithographie im Galvanometermodus besser verstanden sind, bleiben die Fragen nach dem chemischen Einfluss des Photolackes und der resultierenden technologischen Relevanz: Wie gut ist die Strukturierungsauflösung im Vergleich zur konventionellen Laserlithographie?

Um diese Fragen zu beantworten wird zunächst analog zu Abschnitt 5.4.1 ein Liniengitter mit variierenden An- und Abregungsintensitäten gefertigt. Die Fertigung erfolgt nun jedoch mittels Galvanometerspiegeleinheit bei der experimentell bestimmten Maximalgeschwindigkeit von  $20\,000\ \mu\text{m/s}$ . Das laterale Verschieben der Probe von einer Linie zu nächsten erfolgt über die hochpräzise Piezobühne. Dadurch wird die räumliche Überlagerung der beiden Laserfokusse entlang einer Achse konstant gehalten, lediglich die Superposition entlang der Strukturierungsrichtung variiert gemäß den Ergebnissen aus Abb. 5.12. Die entsprechenden Resultate sind in Abbildung 5.15 gezeigt. Im Gegensatz zum Strukturieren mit der langsamen Piezobühne (s. Abschnitt 5.4.1), können nun Linienabstände



**Abbildung 5.15: REM-Aufnahmen zur Bestimmung der lateralen Strukturierungsauflösung im Galvomodus.** Ein nomineller Polymerisationslinienabstand von  $d = 225\ \text{nm}$  kann ohne den abregenden STED Fokus nicht aufgelöst werden. Dies steht im deutlichen Kontrast zu den klar unterscheidbaren Linien in Anwesenheit des *doughnut* Fokus. Bei Gitterabständen von  $200\ \text{nm}$  kommt jedoch auch die STED inspirierte Hochgeschwindigkeitsstrukturierung an ihre Grenzen und die Linien sind nicht mehr vollständig voneinander getrennt.

von 225 nm ohne den *doughnut* Fokus räumlich nicht mehr getrennt voneinander gefertigt werden. In Anwesenheit des Abregungsfokus jedoch ist eine deutliche Verbesserung der lateralen Auflösung zu erkennen. Die Polymerisationslinien erscheinen gerader, schmaler und zeigen keinerlei unerwünschte Quervernetzungen untereinander. Ein Gitterabstand von  $d = 200$  nm kann trotz erkennbar reduzierter Linienbreite und sichtbar verbesserter Strukturqualität im Vergleich zur konventionellen Fabrikationskonfiguration jedoch nicht gänzlich aufgelöst werden. Die laterale Auflösungsgrenze liegt somit für die konventionelle Konfiguration definitiv über der Zwei-Photonen modifizierten Grenze, wohingegen in der STED inspirierten Konfiguration minimale Linienabstände von etwas über 200 nm realisierbar sind.

Die im Vergleich zum Piezomodus (s. Abb. 5.11) verschlechterte laterale Auflösung kann aufgrund der bisherigen Erkenntnisse zwei Ursachen haben: (i) die Positioniergenauigkeit der Galvanometerspiegel von  $< 0,1 \mu\text{m}$ <sup>[101,129]</sup> und (ii) die Photolackchemie. Ersteres ist als gerätespezifischer Fehler nicht beeinflussbar, zweiteres lässt sich mit dem Diffusionsmodell nach Waller *et al.*<sup>[15]</sup> gut nachvollziehen: Bei einer Strukturierungsgeschwindigkeit von  $20\,000 \mu\text{m/s}$ , kombiniert mit den nicht einstellbaren Beschleunigungszeiten der Galvanometerspiegel zur Anpassung an die Laserleistung sowie Positionierungszeiten der Piezobühne von einigen Millisekunden ergibt sich eine ungefähre zeitliche Differenz von einigen zehn Millisekunden zwischen der Fertigung von zwei einzelnen Linien. Dies führt aufgrund der Diffusion von Radikalen im Bereich des Voxels und der damit einhergehenden Herabsetzung des Polymerisationsschwellenwertes zu einer Verbreiterung der zweiten Linien  $b$  gemäß<sup>[15]</sup>:

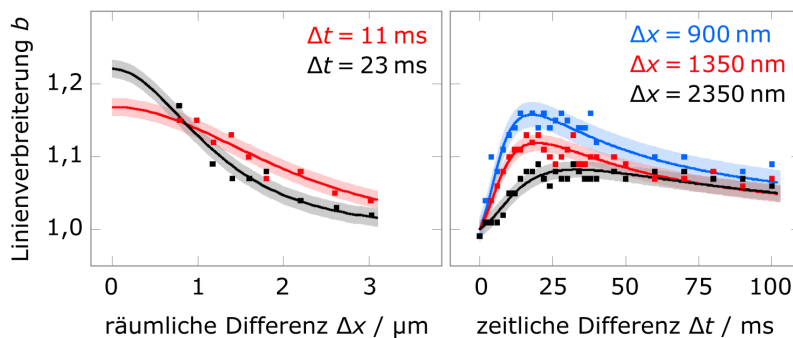
$$b = \sqrt{\frac{1 + \beta R_{\text{Diff}}^{\text{L1} \rightarrow \text{L2}}}{1 + \beta R_{\text{Diff}}^{\text{L2} \rightarrow \text{L1}}}}, \quad (5.27)$$

mit  $\text{L1} \rightarrow \text{L2}$  als Beitrag der ersten Linie zur Radikalerzeugungsrate für die zweite Linie (und umgekehrt) und  $\beta$  als konstanter Fitparameter. Die jeweiligen Beiträge zur Radikalerzeugung berechnen sich nach<sup>[15]</sup>:

$$R_{\text{Diff}}^{\text{L1} \rightarrow \text{L2}} \propto \int_0^{t_w} \frac{1}{4 \sqrt{\pi D t'}}^3 \exp \left[ -\frac{d^2 + (\Delta y - vt')^2}{4Dt'} \right] dt', \quad (5.28)$$

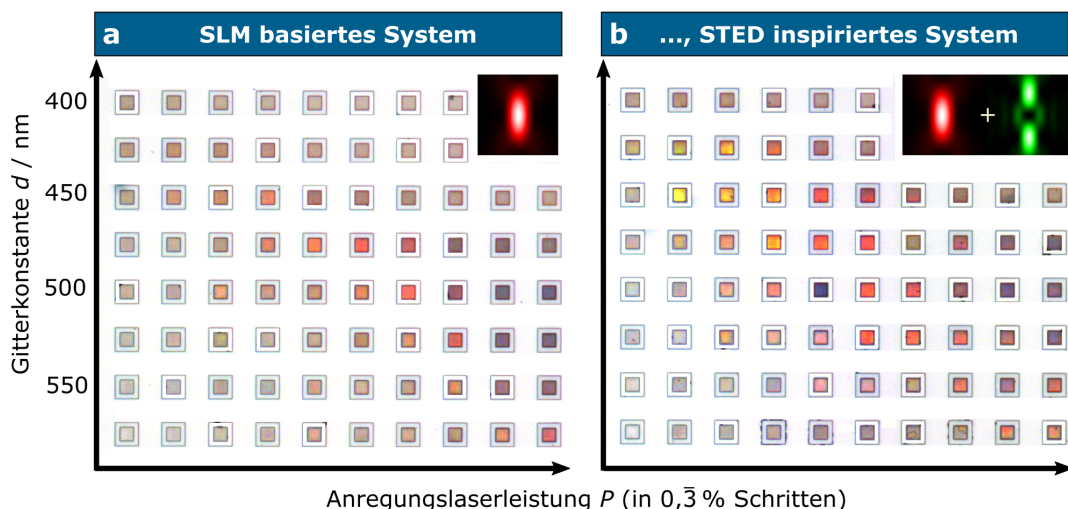
$$R_{\text{Diff}}^{\text{L2} \rightarrow \text{L1}} \propto \int_{\Delta t}^{t_w} \frac{1}{4 \sqrt{\pi D t'}}^3 \exp \left[ -\frac{d^2 + (vt')^2}{4Dt'} \right] dt'. \quad (5.29)$$

Dabei ist  $D$  die effektive Diffusionskonstante,  $d$  die zuvor eingeführte Gitterkonstante,  $v$  die Strukturierungsgeschwindigkeit,  $t'$  die Zeitdifferenz von  $t = 0$  über  $\Delta t$  als Startzeit



**Abbildung 5.16: Linienverbreiterung durch den *proximity*-Effekt.** In Abhängigkeit der zeitlichen und räumlichen Differenz zweier Polymerisationslinien kommt es zu einer Verbreiterung  $b$  bei der Strukturierung der zweiten Linie, modifiziert nach Referenz [15].

der zweiten Linie bis  $t_w$  als Endzeit der zweiten Linie und  $\Delta y = v\Delta t$  die Strecke entlang der Strukturierungsrichtung. Die diesem Modell entsprechenden Kurven sowie die zugehörigen experimentellen Messdaten sind ebenfalls Referenz [15] entnommen und in Abb. 5.16 in modifizierter Weise dargestellt. Demnach erzeugen Gitterabstände von ca. 200 nm bei den oben genannten Zeitdifferenzen von einigen zehn Millisekunden eine Linienverbreiterung von ca. 20 %. Dies lässt sich nach beispielhafter Bestimmung der Linienbreiten aus Abb. 5.15 b bestätigen: Die zweite Linie von links ist mit einer Breite von ca. 110 nm im Vergleich zur ersten Linie mit ca. 90 nm ungefähr 20 % breiter und erklärt die Verschlechterung der Auflösung. Eine Strukturierungsgeschwindigkeit von  $100 \mu\text{m/s}$ , wie sie im Piezomodus verwendet wurde (Abb. 5.11), führt zu einem  $\Delta t > 50 \text{ ms}$  und mit dem beschriebenen Diffusionsmodell aus Abb. 5.16 folglich zu einer geringeren Linienverbreiterung von ca. 10-15 %. Auch dies lässt sich anhand der gewonnenen Ergebnisse stichprobenartig bestätigen: Die zweite Linie in Abb. 5.11 a beispielsweise ist mit ca. 95 nm ungefähr 15 % breiter als die erste Linie mit etwas über 80 nm Breite. Somit ist der auflösungsverbessernde Effekt durch das Prinzip der stimulierten Emission mit Maximalgeschwindigkeit im Galvomodus ebenfalls präsent, jedoch sind aufgrund der signifikanteren Radikaldiffusionsprozesse im Photolack stets schlechtere Ergebnisse zu erwarten, als bei niedrigerer Geschwindigkeit. Diese Verschlechterung der Auflösung bei der Strukturierung durch die Galvanometerspiegeleinheit zeigt sich insbesondere bei der Fabrikation von dreidimensionalen Strukturen, wie z.B. photonischer Kristalle, auch *woodpiles* genannt (s. Abschnitt 3.2.5). Um die tatsächlichen dreidimensionalen Strukturierungsgrenzen der STED inspirierten Zwei-Photonen Laserlithographie zu bestimmen, werden *woodpiles* mit unterschiedlichen Gitterkonstanten  $d$  mit der Maximalgeschwindigkeit von  $20\,000 \mu\text{m/s}$  in IP-L 780 gefertigt. Hierbei wird lediglich die z-Achse durch die Piezobühne angesteuert, da dies mit den Galvanometerspiegeln nicht möglich ist. Die laterale Strukturierung erfolgt jedoch ausschließlich durch die Galvanometerspiegeleinheit, um einem anwendungsnahen bzw. potenziell industriellen Druckprozess möglichst nahe zu kommen. Analog zu den Experimenten von J. Fischer<sup>[28]</sup>, werden die z-Koordinaten der *woodpiles* um 32 % vorgestreckt, um das axiale Schrumpfungsverhalten der Strukturen nach dem Entwicklungsprozess zu kompensieren.



**Abbildung 5.17: LiMi-Aufnahmen zur Bestimmung der 3D Strukturierungsauflösung im Galvomodus.** Die photonischen Kristalle zeigen für Gitterkonstanten  $d$  im Bereich von 475 nm bis 450 nm in der konventionellen Lithographiekonfiguration (a) leichte Ansätze eines Stopfbandes. In Kombination mit dem abregenden *bottlebeam* Fokus (b) können diese Effekte auf Gitterkonstanten von 425 nm reduziert werden. Alle *woodpiles* kennzeichnen sich durch eine Grundfläche von  $30 \mu\text{m}$  und drei Einheitszellen (entspricht zwölf Lagen) aus.

Alle photonischen Kristalle werden zudem mit einer massiv polymerisierten Wand umrandet, welche das laterale Verzerren der Strukturen beim Entwicklungsprozess aufgrund der vignettierungsbedingten Inhomogenität der Polymerisation minimieren soll. Die Ergebnisse für verschiedene An- und Abregungsintensitäten sind in Abb. 5.17 dargestellt. Wie bereits im Theorieteil beschrieben, dient die reflektierte Farbe als Indikator für eine Lücke in der Bandstruktur des Kristalls (s. Abschnitt 3.2.5). Die entsprechende Wellenlänge skaliert mit dem Füllfaktor der Strukturen, also dem Polymer zu Luft Verhältnis nach der Entwicklung. Bei unveränderter Linienbreite steigt der Füllfaktor mit sinkender Gitterkonstante  $d$ , da entsprechend mehr Linien pro Ebene (hier insgesamt zwölf Ebenen) auf der konstanten Grundfläche von  $30\ \mu\text{m}$  Platz finden. Je kürzer die Wellenlänge des reflektierten Lichts ist, desto höher ist der Füllfaktor. Anschaulich ausgedrückt: Je kleiner der Gitterabstand, desto kleiner die reflektierte Wellenlänge. Ohne den abregenden *bottlebeam* Fokus lässt sich bei einer nominellen Gitterkonstante von  $d = 450\ \text{nm}$  noch ein leicht orange erscheinendes Stoppband erahnen. In Anwesenheit des STED Fokus hingegen ist bei demselben Gitterabstand eine starke Gelbfärbung und damit ein klares Stoppband erkennbar. Sogar für  $d = 425\ \text{nm}$  sind noch Orange- und Rotfarbtöne zu sehen.

Somit lassen sich auch im dreidimensionalen Fall die Erkenntnisse aus den 2D Experimenten bestätigen: Die STED inspirierte Laserlithographie führt zu einer Verbesserung der Strukturierungsauflösung, auch bei hohen Fabrikationsgeschwindigkeiten im Galvanometermodus. Aufgrund des erhöhten Einflusses der Radikaldiffusion fallen die Verbesserungen bei den hohen Geschwindigkeiten jedoch weniger stark aus als bei niedrigen Geschwindigkeiten. Fischer *et al.* konnten mit der langsamen, hochpräzisen Piezobühne Stoppbänder mit Gitterkonstanten im Bereich von  $d = 300\ \text{nm}$  erreichen<sup>[27–29]</sup>. Da die Fabrikationszeit eines einzelnen *woodpile* mit  $30\ \mu\text{m}$  Grundfläche und zwölf Lagen dabei im Bereich von ca. 15 Minuten liegt, summiert sich bei einer entsprechend großflächigen Strukturierung meist eine nicht tragbare Gesamtzeit auf. Die Galvanometerspiegel basierte, STED inspirierte Konfiguration hingegen reduziert die Strukturierungszeit auf ca. zehn Sekunden pro *woodpile* und bietet somit trotz der dadurch leicht verminderten Auflösung eine wertvolle Alternative für die Fabrikation hochaufgelöster Mikrostrukturen.

## 5.5 Fazit und Ausblick

Die Implementierung räumlicher Lichtmodulatoren in den experimentellen Aufbau des (STED inspirierten) Zwei-Photonen Laserlithographiesystems bietet nachweislich neben einer erhöhten Flexibilität des Aufbaus die Möglichkeit der automatisierten Aberrationskorrektur unterschiedlichster Punktspreizfunktionen. Somit können verschiedene Experimente den jeweiligen Anforderungen entsprechend designt und hochpräzise durchgeführt werden, ohne den Aufbau zu verändern. So liegt z.B. der minimale laterale Abstand zweier noch aufgelöster Linien bei ca. 200-225 nm und die Breite einer einzelnen Linie bei  $\leq 50\ \text{nm}$ . Zudem konnte die STED inspirierte Zwei-Photonen Laserlithographie erstmals auf die Galvanometerspiegeleinheit übertragen und systematisch unter Fourieroptischer sowie photochemischer Betrachtung charakterisiert werden.

Nachdem die Grenzen dieser physikalisch-technischen Fortschritte determiniert und verstanden wurden, stellt die automatisiert optimierte, STED inspirierte Zwei-Photonen Laserlithographie keinen Widerspruch mehr zur Hochgeschwindigkeitsstrukturierung dar.

Die nächsten logischen Schritte zur weiteren technologischen Verbesserung finden sich einerseits in der Photolackforschung und andererseits in der experimentellen Optikfertigung. Dispersionsangepasste Systeme, die mehrere verschiedene Wellenlängen gleichermaßen gut führen und eine geringe Bildfeldwölbung sowie Vignettierung aufweisen sind dafür von essentieller Bedeutung. Speziell designte Photolacke, mit denen der *proximity*-Effekt

beispielsweise wellenlängenabhängig reguliert werden kann, würden einem Quantensprung gleichkommen. Dadurch könnte je nach Strukturanforderung mit einer bestimmten Wellenlänge z.B. eine hohe Quervernetzung im und um den Fokusbereich zu besonders glatten Strukturen führen, welche jedoch lokal durch eine andere Wellenlänge sehr hochaufgelöst modifiziert werden könnten. Dadurch ließen sich in Kombination mit dem hier beschriebenen automatisiert optimierenden System per Knopfdruck die Anforderungen der jeweiligen Zielstrukturen dynamisch einstellen.



## Kapitel 6

# Kalibriernormale für die Metrologie

Dieses Kapitel befasst sich zunächst mit der generellen Realisierbarkeit von Kalibriernormalen mithilfe der Zwei-Photonen Laserlithographie. Systematische Untersuchungen sowie die Optimierung der strukturellen und physiko-chemischen Eigenschaften bilden die Grundlage für eine potenzielle zukünftige Anwendung dieser Strukturen für die industrielle Messtechnik. Die in diesem Kapitel gezeigten Strukturen wurden vom Lehrstuhl für Messtechnik und Sensorik der TUK unter der Leitung von Prof. Dr.-Ing. Jörg Seewig und der Durchführung von Dr.-Ing. Matthias Eifler berechnet. Die jeweiligen konfokalen Topographiemessungen sowie die zugehörigen Auswertungen der metrologischen Eigenschaften wurden zum Großteil ebenfalls von Herrn Eifler, zum Teil vom Autor dieser Arbeit durchgeführt. Der Hauptbeitrag des Autors lag in der gemoetrieabhängigen Umrechnung der Solldaten in die jeweiligen Lasertrajektorien zur additiven Fertigung, der Konzipierung passender Herstellungsstrategien sowie der Entwicklung photo-chemischer Strukturoptimierungsprozesse. Aufgrund der Definitionslücke für die Auflösung 3D arbeitender Mess- und Fertigungsgeräte, nimmt sich dieses Kapitel im zweiten Teil der Thematik einer entsprechenden Definitionssfindung an. Da die Zuständigkeit für solche Festlegungen den nationalen metrologischen Instituten (NMI) obliegt, ist in Deutschland die Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) verantwortlich und fungiert in diesem Zusammenhang ebenfalls als enger Kooperationspartner für die Etablierung einer neuartigen Struktur zur Auflösungskalibrierung. Sämtliche nicht anderweitig gekennzeichneten Daten sind den eigenen Veröffentlichungen [249–254] entnommen bzw. wurden nach ihnen modifiziert oder sind noch nicht publiziert.

### 6.1 Motivation

Topographiemessgeräte sind heute insbesondere in der Produktions- und Qualitätskontrolle sowie in Forschung und Entwicklung nicht mehr wegzudenken. Aufgrund der Fehlbarkeit sowohl fertiger als auch messender Prozesse kommt es zwischen geometrischer und wirklicher Bauteiloberfläche jedoch stets zu Gestaltabweichungen. Um diese zuverlässig zu detektieren, müssen die entsprechenden Geräte kalibriert werden, was als „Ermitteln des Zusammenhangs zwischen Meßwert [...] und dem zugehörigen [...] richtigen Wert [...] der [...] Meßgröße“<sup>1</sup> definiert ist. Zu diesem Zweck werden Kalibriernormale verwendet, die dazu dienen, Unsicherheitsbilanzen abzuleiten sowie entsprechende Korrekturen des Mess- oder Fabrikationsgerätes zu ermöglichen. Zusammen mit der sich stetig verbessernden Messtechnik, u.a. in Bezug auf Geschwindigkeit, Präzision und Auflösung, müssen auch die zugehörigen Kalibriernormale weiterentwickelt werden.

Eine potenziell zukunftsfähige Herangehensweise an die entsprechende Strukturherstellung

---

1 Beuth Verlag, Grundlagen der Meßtechnik - Teil 1: Grundbegriffe, 1995, S. 22

stellt die nichtlineare Zwei-Photonen Laserlithographie und ihre optionale Hochgeschwindigkeits-STED-Konfiguration dar. Wie in diesem Kapitel gezeigt, liegen aufgrund der hohen Designfreiheit sämtliche, laut ISO für eine ganzheitliche Gerätekalibrierung notwendigen Maßverkörperungen im Realisierungsbereich dieser additiven Fertigungstechnologie. Eine entsprechend systematische Untersuchung der jeweiligen Strukturierungseigenschaften sowie der zugehörigen zeitlich bedingten chemischen und mechanischen Strukturveränderungen ist für das bessere Verständnis der photo-chemischen Prozesse während und nach dem Herstellungsprozess von großer Bedeutung und soll daher im Folgenden thematisiert werden.

## 6.2 Das Universalnormal



**Abbildung 6.1: Gimmick zum Universalnormal.**

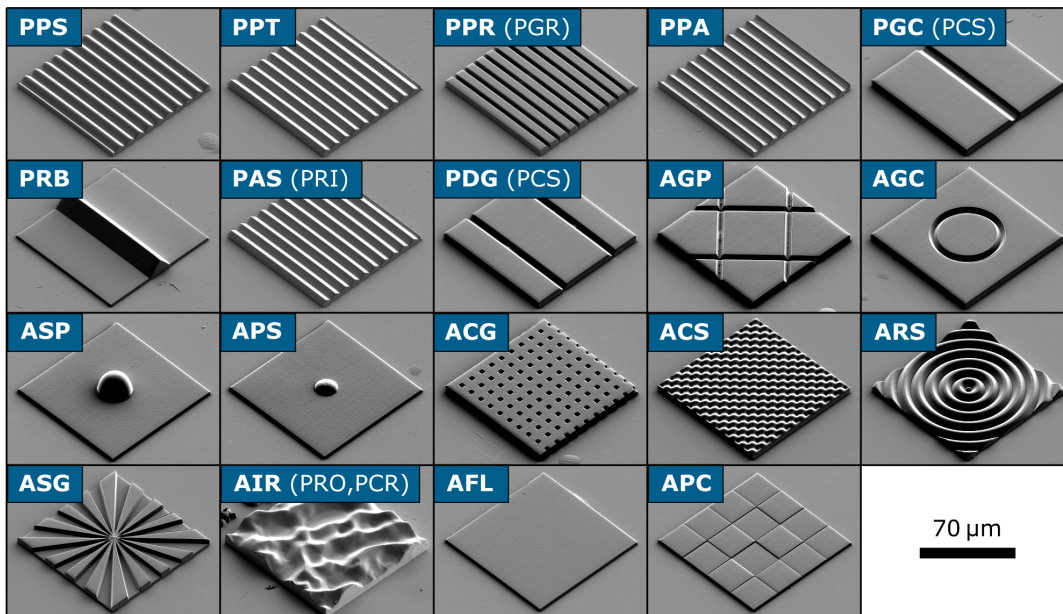
Während einige der Strukturen bereits seit über 50 Jahren bekannt sind und intensiv erforscht wurden, sind andere wiederum relativ neu. Entsprechend fordert dieser immense Geometriezoo einen hohen Zeit-, Arbeits- und Kostenaufwand für die jeweiligen Kalibrierprozesse.

Um diese Problematik zu minimieren und die jeweiligen Geometrien systematisch zu untersuchen, befasst sich der erste Unterabschnitt dieser Passage mit der generellen Realisierung dieser Strukturen *via* Zwei-Photonen Laserlithographie. Der zweite Unterabschnitt thematisiert die systematische Reduzierung der Anzahl der Strukturen auf ein Minimum für eine dennoch ganzheitlich flächenhafte Messgerätekalibrierung, bei der sämtliche metrologischen Eigenschaften abgebildet werden. Im dritten Unterabschnitt werden die photochemischen und mechanischen Struktureigenschaften der gefertigten Strukturen thematisiert und optimiert, bevor im letzten Teil die Schwierigkeiten der Fertigung und die resultierenden Gestaltabweichungen untersucht und minimiert sowie die jeweiligen metrologischen Eigenschaften ermittelt und diskutiert werden. Letztlich resultiert dies in einem sogenannten Universalnormal, das sämtliche optimierte Maßverkörperungen zur ganzheitlichen Messgerätekalibrierung beinhaltet.

### 6.2.1 Generelle Realisierbarkeit

Wie bereits erwähnt, findet sich eine Vielzahl unterschiedlichster Geometrienormale zur Messgerätekalibrierung mit den jeweiligen Messgrößen in der 2014 veröffentlichten DIN EN ISO 25178-70<sup>[34]</sup> (s. Abb. 2.5 und Tab. 2.1 in Abschnitt 2.2.2). Eine ganzheitliche Messgerätekalibrierung ist in der geometrischen Produktspezifikation an keiner Stelle vorgesehen, da bisher stets mehrere solcher Normale oder auch Maßverkörperung zur Erfassung aller metrologischen Eigenschaften benötigt wurden. Die vollständige Kalibrierung gestaltet

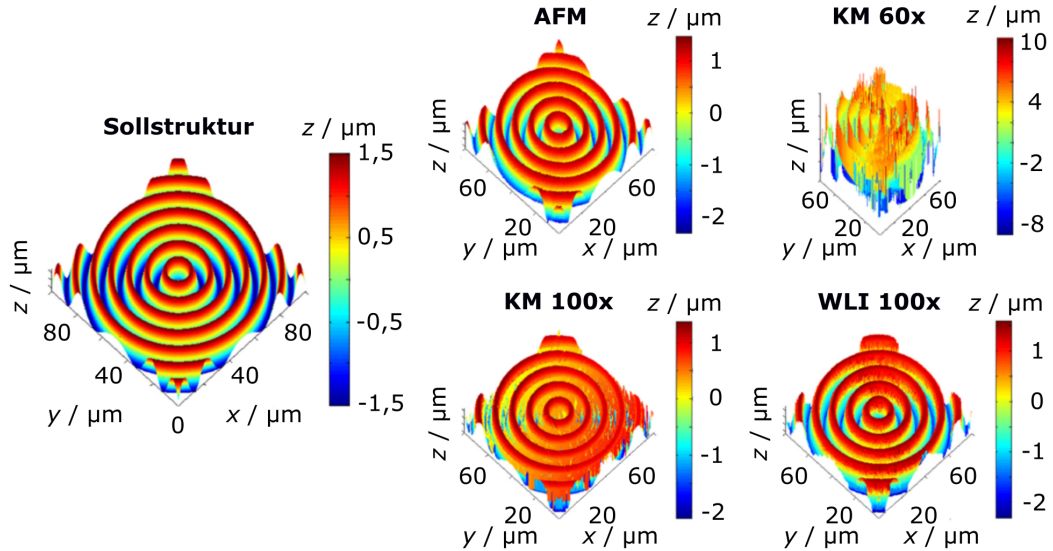
Seit 2010 befasst sich in erster Linie die Arbeitsgruppe WG16 des Technischen Komitees TC 213 mit der Veröffentlichung der DIN EN ISO 25178 Normenreihe zur „Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Oberflächenbeschaffenheit: Flächenhaft“, um der zunehmenden Anwendung flächenhaft arbeitender Topographiemessgeräte gerecht zu werden. Der Teil 70<sup>[34]</sup> wurde bereits im Jahre 2014 veröffentlicht und beschreibt 24 verschiedene Typen von Geometrienormalen zur Kalibrierung dieser Geräte.



**Abbildung 6.2: REM-Aufnahmen lithographisch gefertigter Maßverkörperungen nach DIN EN ISO 25178-70<sup>[34]</sup>.** Auf die Herstellung der Maßverkörperungen der Typen PGR, PRO, PCR, PRI und PCS wurde aufgrund von Redundanzen verzichtet.

sich jedoch aufgrund der resultierenden Vielzahl von Proben als dementsprechend aufwändig. Hier liegt das Potential der Zwei-Photonen Laserlithographie: Aufgrund der hohen Designfreiheit könnten alle notwendigen Geometrien auf ein einzelnes Trägersubstrat aufgebracht und für eine ganzheitliche Kalibrierung verwendet werden.

Diese These wird durch ein erstes, einfaches Machbarkeitsexperiment belegt: Die in Abb. 6.2 beispielhaft gezeigten ISO-Maßverkörperungen konnten nach einigen wenigen Iterationsschritten zur Findung der Strukturierungsparameter sehr gut realisiert werden. Dabei wurde auf einige der im Grundlagenkapitel eingeführten Geometrien (Abb. 2.5 in Kapitel 2) aufgrund von Redundanzen verzichtet: Die Topographie des Typ PGR wird bereits durch den Typ PPR abgebildet, die Typen PRO und PCR finden sich im Typ AIR wieder, Typ PRI wird durch die PAS Struktur abgedeckt und das PCS Normal kann durch die Typen PDG und PGC abgebildet werden. Alle Strukturen in Abb. 6.2 wurden unter Verwendung des 63x Objektivs in Normalkonfiguration mit einer Fabrikationsgeschwindigkeit von 20 000  $\mu\text{m/s}$  im Galvomodus in IP-S hergestellt. Je nach Topographie der Zielstruktur und der entsprechenden metrologisch auszuwertenden Messgrößen wurden dabei unterschiedliche Schreibparameter verwendet: Stufige Oberflächen, wie z.B. beim Typ ACG (Kreuzgitter) oder ASG (Siemensstern), wurden mit einem Ebenenabstand, genannt *slicing* Distanz, von 0,5  $\mu\text{m}$  gefertigt, wohingegen gewölbte Topographien mit einer adaptiven *slicing* Distanz zwischen 0,5  $\mu\text{m}$  und 0,1  $\mu\text{m}$  strukturiert wurden. Dies berücksichtigt die axiale Elongation des Anregungsfokus für die Strukturierung von Schrägen und minimiert bei korrekter Einstellung eine unerwünschte Stufenbildung der Geometrien. Der laterale Abstand der Linien innerhalb einer solchen Ebene, genannt *hatching* Distanz, betrug für alle Maßverkörperungen 0,2  $\mu\text{m}$ . Bei der verwendeten Anregungslaserleistung von 63 % übersteigt der laterale Durchmesser des Polymerisationsvoxels diesen Abstand, sodass sich die einzelnen Linien zu einer weitestgehend homogenen Ebene verbinden. Je kleiner die *slicing* und *hatching* Distanzen gewählt werden, desto stärker ist zwar die Quervernetzung des Polymernetzwerkes, jedoch steigt damit auch die Strukturierungszeit den zusätzlichen Ebenen und Linien entsprechend rasant an, sodass die genannten *slicing* und *hatching* Distanzen als Kompromiss zu verstehen sind. Um dem Schrumpfungsverhalten der Strukturen nach dem



**Abbildung 6.3: Vergleich zwischen Soll- und Ist-Struktur des Typs ARS.** Je nach Eigenschaften des verwendeten Messgerätes (Rasterkraftmikroskop: AFM, Konfokalmikroskop: KM mit 60- oder 100-facher Objektivvergrößerung, Weißlichtinterferometer: WLI) wird die angestrebte Maßverkörperung des Typs ARS unterschiedlich abgebildet.

Entwicklungsprozess entgegenzuwirken, wurden alle Geometrienormale im Vorfeld axial um 20 % gestreckt. Die Wahl des IP-S Photolackes liegt in seiner hohen Formtreue sowie in seinem charakteristischen hohen *proximity*-Effekt begründet, welcher zu besonders glatten Topographien ohne sichtbare Stufenbildung entlang der Schrägen führt, wie Abb. 6.2 ebenfalls zu entnehmen ist. Zudem ist das Schrumpfungsverhalten dieses Photolacks im Vergleich zum IP-L780 geringer, sodass die genannten Streckung um 20 % ausreicht.

Um die Eignung der Zwei-Photonen Laserlithographie zur Generierung dieser Kalibriernormale genauer zu charakterisieren, soll beispielhaft die flächenhafte radiale Sinuswelle vermessen und der ISO-Normung entsprechend ausgewertet werden. Die Messungen wurden dabei von Dr. Eifler mit drei verschiedenen in Abschnitt 4.2 eingeführten Geräten auf insgesamt vier unterschiedliche Weisen durchgeführt: (i) taktil im Kontaktmodus des Rasterkraftmikroskops (AFM, Nanosurf AG), (ii) optisch mit dem Konfokalmikroskop (KM, NanoFocus AG) mit 60-facher Vergrößerung und einer numerischen Apertur von 0,9, (iii) 100-facher Vergrößerung bei  $NA = 0,95$  und (iv) mit dem Weißlichtinterferometer (WLI, Zygo Corp.) bei ebenfalls 100-facher Vergrößerung und  $NA = 0,85$ .

Wie Tabelle 2.1 (Kapitel 2) zu entnehmen ist, bildet eine radiale Sinuswelle die flächenhafte arithmetische Rauheit  $S_a$  und die flächenhafte quadratische Rauheit  $S_q$  ab<sup>[255]</sup>:

$$S_a = \frac{1}{A} \iint_A |z(x, y)| \, dx dy, \quad (6.1)$$

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{A} \iint_A z^2(x, y) \, dx dy}, \quad (6.2)$$

mit  $A$  als vermessene Fläche und  $z(x, y)$  als Höhenwert an der Position  $(x, y)$ . Für alle Messgeräte wurde zur Vergleichbarkeit der Datenauswertungen ein lateraler Ausschnitt der Maßverkörperungen von  $(80 \times 80) \mu\text{m}^2$  um das Strukturzentrum gewählt. Dadurch werden potenzielle Randeffekte durch das Beschleunigen des Laserfokus bei der Herstellung der Geometrien sowie Vignettierungseffekte bei der Herstellung und Messung reduziert. Die entsprechenden Ergebnisse nach Korrektur der Probenverkipfung (Ebenheitsausgleich)

sind ungefiltert in Abbildung 6.3 gezeigt. Bereits ohne die detaillierte Auswertung der Rauheitskennwerte lassen sich bei Betrachtung der gemessenen Oberflächen große Unterschiede der jeweiligen Messsysteme erkennen: Die Rasterkraft- und Konfokalmikroskopie mit der 100-fachen Vergrößerung ( $NA = 0,95$ ) sowie die Weißlichtinterferometrie, zeigen die höchste Übereinstimmung mit der Sollstruktur. Dies entspricht aufgrund der hohen Präzision taktile AFM-Messungen und der hohen numerischen Apertur der verwendeten Objektive den Erwartungen. Die konfokale Mikroskopie mit der 60-fachen Vergrößerung ( $NA = 0,9$ ) zeigt hingegen eine deutliche Abweichung von den Erwartungen. Die resultierenden Rauheitskennwerte aller Messungen sind in Tabelle 6.1 gegenübergestellt und bestätigen die bereits beschriebenen visuellen Eindrücke aus Abb. 6.3: Die Sollwerte für die flächenhaft arithmetische bzw. quadratische Rauheit von  $0,95 \mu\text{m}$  bzw.  $1,06 \mu\text{m}$  werden am besten von der Rasterkraft- und der stark vergrößernden Konfokalmikroskopie (100x) erreicht. Auch die Weißlichtinterferometrie liefert trotz der geringsten NA sehr gute Ergebnisse. Lediglich die 60-fache Objektivvergrößerung der Konfokalmikroskopie weicht mit Werten von  $(2,38 \pm 0,01) \mu\text{m}$  bzw.  $(3,09 \pm 0,02) \mu\text{m}$  um mehr als 250 % vom Sollwert ab. Unter Berücksichtigung der Periodenlänge der Sinuswelle von  $10 \mu\text{m}$  und der entsprechenden Amplitude von  $3 \mu\text{m}$ , ergibt sich ein maximaler Steigungswinkel von  $\alpha_{\max} \approx 43^\circ$ . Dementsprechend ist eine numerische Apertur von mindestens  $NA_{\min} = \sin(\alpha_{\max}) \approx 0,66$  zur korrekten Auflösung der Struktur erforderlich. Obwohl dieser Wert auch bei der KM 60x Messung deutlich übertroffen ist, werden insbesondere die steilen Flanken der Maßverkörperung sehr fehlerhaft abgebildet, sodass die hier betrachteten metrologischen Rauheitskennwerte entsprechend massiv erhöht werden. Das Objektiv wird somit für reale Bauteiloberflächen bei Weitem nicht die spezifizierte laterale Auflösung von  $1/0,5 \mu\text{m}^{-1}$  erreichen. Obwohl die zugrundeliegenden Auflösungskriterien nach Abbe<sup>[16,17]</sup>, Rayleigh<sup>[17,18]</sup> oder Sparrow<sup>[17,19]</sup> für dreidimensionale Strukturen keine direkte Gültigkeit besitzen und lediglich für eine *single shot* Abbildung definiert sind, unterstreicht diese deutliche Abweichung die enorme Dringlichkeit einer ISO-genormten Gerätekalibrierung. Nur unter Berücksichtigung der jeweiligen Geräte- und Objektiveigenschaften sowie deren Grenzen, können reale Messaufgaben an realen Bauteiloberflächen seriös durchgeführt und interpretiert werden. Für die generelle Fertigung der ISO-Maßverkörperungen mithilfe der Zwei-Photonen Laserlithographie bedeuten die oben gezeigten Sollwert-nahen metrologischen Eigenschaften jedoch eine sehr gute Oberflächenqualität. Es lässt sich daher festhalten, dass die Topographien mit einer Präzision im Nanometerbereich herstellbar sind.

Durch die Geometrieunabhängigkeit des Fertigungsprozesses eignet sich die Zwei-Photonen Laserlithographie zusätzlich für die Erzeugung einer einzelnen Probe, die alle erforderlichen ISO-Maßverkörperungen trägt und damit erstmals eine ganzheitlich flächenhafte Messgerätekalibrierung ohne Austausch und Neuausrichtung einzelner Proben erlaubt. Es bleibt jedoch zu klären, ob und wie sich die entsprechenden Strukturen in Abhängigkeit der Zeit aufgrund von thermo-chemischen Prozessen innerhalb der Photolacke verändern, da die

**Tabelle 6.1: Rauheitskennwerte der Zwei-Photonen lithographisch gefertigten radialen Sinuswelle.** Die Werte für die Konfokalmikroskopie (KM 60x und KM 100x) wurden aus vier Einzelmessungen gemittelt und mit der jeweiligen Standardabweichung angegeben (vernachlässigbar). Bei der Rasterkraftmikroskopie und Weißlichtinterferometrie wurde aufgrund der noch höheren Gerätepräzision auf eine Mehrfachmessung mit anschließender Mittelung und Fehlerrechnung verzichtet.

	Sollwert	AFM	KM 60x	KM 100x	WLI 100x
$S_a / \mu\text{m}$	0,95	0,91	$2,38 \pm 0,01$	$0,90 \pm 0,01$	1,07
$S_q / \mu\text{m}$	1,06	1,02	$3,09 \pm 0,02$	$1,01 \pm 0,01$	1,15

zeitliche Konstanz der Topographie für eine anwendungsorientierte Messgerätekalibrierung eine Grundvoraussetzung ist.

### 6.2.2 Reduktion der Anzahl an Maßverkörperungen

Ein erster Versuch, die große Menge an Geometrienormalen für eine ganzheitlich flächenhafte Messgerätekalibrierung auf ein Minimum zu reduzieren findet sich in der sogenannten NPL Bento Box<sup>[82,256]</sup>, kommerziell erhältlich bei Rubert & Co Ltd<sup>[82]</sup>. Diese beinhaltet ein Normal des Typs AFL zur Ebenheitskalibrierung, verschiedene PGR Stufenhöhen zur Bestimmung der z-Achsenlinearität und -verstärkung sowie unterschiedliche Kreuzgitter (ACG Typ) für die lateralen Achsen, sternförmige Rillen (Typ ASG) zur Ermittlung der topographischen Ortsauflösung und einige deterministische Strukturen (ADT Typ, bzw. AIR Typ) zur Überprüfung der generellen Leistungsfähigkeit des Messgerätes. Wie bereits in Abschnitt 2.2.2 und 6.2.1 bei der generellen Herstellung von Geometrienormalen erwähnt, kommen auch bei der Bento Box aufgrund der Strukturabhängigkeit unterschiedliche Fertigungsverfahren zum Einsatz. Für eine ganzheitliche Kalibrierung muss daher nach wie vor jede Probe einzeln und sequentiell in das entsprechende Messgerät platziert und ausgerichtet sowie anschließend vermessen werden und liefert dadurch viele potenzielle Fehlerquellen. Inspiriert durch die Bento Box bedarf es auch für das hier eingeführte Universalnormal einiger essentieller Maßverkörperungen für eine ganzheitliche Kalibrierung, die in Abb. 6.4 schematisch dargestellt sind.

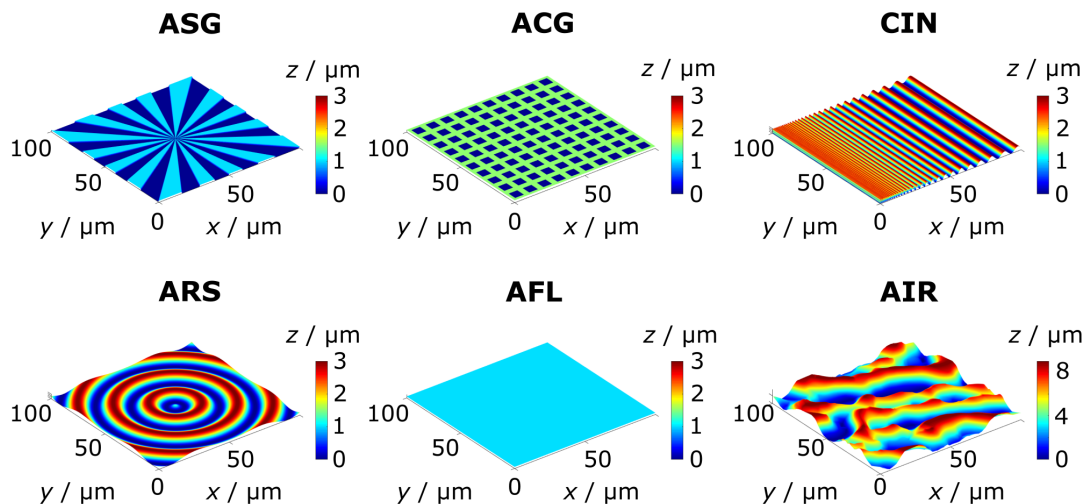
- **Typ ASG (Siemensstern)** zur Ermittlung der topographischen Ortsauflösung (*topographic spatial resolution, tsr*) nach DIN EN ISO 25178-600<sup>[17]</sup>. Dabei wurden 16 mögliche Auswertungsstufen mit einer gut abzubildenden Amplitude von 1 µm radialsymmetrisch angeordnet. Eine detaillierte Betrachtung der Auswertung sowie die mathematische Berechnung der *tsr* erfolgt in Abschnitt 6.3.1. Zusätzlich können die Oberflächenrauheitswerte  $S_a$  und  $S_q$  zur Kalibrierung der Höhenachse ausgewertet werden.
- **Typ ACG (Kreuzgitter)** zur Kalibrierung der  $x, y$ -Abbildungsabweichungen durch die Bestimmung der lateralen Linearitätsabweichungen  $l_x$  und  $l_y$  sowie der entsprechenden Verstärkungskoeffizienten  $\alpha_x$  und  $\alpha_y$  und der Achsenorthogonalität  $\Delta_{xy}$ <sup>[91]</sup>. Die Verstärkungskoeffizienten berechnen sich gemäß<sup>[91]</sup>

$$\alpha_{x,y} = \frac{\sum_i^n C_{x,y}^i l_{x,y}^i}{\sum_i^n C_{x,y}^{i2}}, \quad (6.3)$$

wobei  $C_{x,y}^i$  die jeweiligen Soll- und  $l_{x,y}^i$  die entsprechenden Ist-Koordinaten der Mittelpunkte der Vertiefungen darstellen. Letztere werden hier über die *centre of gravity* Methode bestimmt, mit dem Massenmittelpunkt (*centre of mass, cm*)<sup>[257]</sup>

$$\vec{r}_{cm} = \frac{\int \vec{r} dm}{M} = \frac{\iint_A \vec{r} \rho dA}{\iint_A \rho dA} = \frac{\iint_A \vec{r} dA}{A}. \quad (6.4)$$

Die Linearitätsabweichungen ergeben sich aus den  $y$ -Achsenabschnitten der Auftragsungen von Ist- gegen Sollwerte der jeweiligen Vertiefungen und die Orthogonalität aus dem Winkel zwischen zwei nominell senkrechten Reihen. Die Vertiefungen messen dabei 3 µm axial und 6 µm lateral, sodass sich bei einer Kantenlänge von 100 µm und einem Abstand von 4 µm eine laterale Periodizität von 10 µm ergibt.



**Abbildung 6.4: Ausschnitt des Universalnormals (simuliert).** Mit den sechs gezeigten Strukturen können alle metrologischen Eigenschaften nach DIN EN ISO 25178-70<sup>[34]</sup> abgebildet werden. Diese beinhalten zusammengefasst die Verstärkungskoeffizienten aller Geräteachsen, die Linearitäts- und Ebenheitsabweichung, das Messgeräterauschen sowie die topographische Ortsauflösung und -treue. Kombiniert mit ihren jeweiligen lateralen Skalierungen um die Faktoren zwei, vier und acht ergibt sich das vollständige Universalnormal.

- **Typ CIN (*chirp*)** zur Ermittlung der Topographietreue. Aktuell existiert zwar noch kein genormtes Vorgehen bei der Kalibrierdurchführung und der Ermittlung der entsprechenden Parameter, diese werden jedoch zur Zeit diskutiert und voraussichtlich Teil der DIN EN ISO 25178 Serie werden. Die CIN Maßverkörperung kennzeichnet sich hier durch ein topographisches Sinusprofil mit einer Amplitude von  $3\ \mu\text{m}$  sowie 20 verschiedenen Wellenlängen zwischen  $9,50\ \mu\text{m}$  und  $0,24\ \mu\text{m}$  aus, bezogen auf die  $(100 \times 100)\ \mu\text{m}^2$  skalierte Struktur. Der Typ CIN ist in erster Linie durch die sogenannte Topographietreue (*small scale fidelity, ssf*) zu charakterisieren<sup>[56,68]</sup>. Diese beschreibt das Übertragungsverhalten des Messgerätes und wird ausführlich in Abschnitt 6.3.2 behandelt. Ebenso können die Rauheitskennwerte  $S_a$  und  $S_q$  herangezogen werden.
- **Typ ARS (radiale Sinuswelle)** zur integralen Kalibrierung des Messgerätes mit  $S_a$  und  $S_q$  nach DIN EN ISO 25178-70<sup>[34]</sup>. Für die in Abb. 6.4 gezeigte  $(100 \times 100)\ \mu\text{m}^2$  Struktur beträgt die Periodenlänge  $10\ \mu\text{m}$  bei einer Amplitude von  $3\ \mu\text{m}$ .
- **Typ AFL (flache Ebene)** zur Bestimmung des Messgeräterauschens  $S_q^n$  und der Restebenenabweichung der Höhenachse nach dem Ebenenausgleich. Dafür werden die metrologischen Rauheitskennwerte  $S_a$  und  $S_q$  ermittelt, welche direkt mit dem Messgeräterauschen und der Ebenheitsabweichung korrelieren.
- **Typ AIR (unregelmäßige Struktur)** zur Kalibrierung der Höhenachse, wobei hier jedoch von der DIN EN ISO 25178-60x Serie abgewichen wird: Die Linearität  $I_z$  und der Verstärkungskoeffizient  $\alpha_z$  der Höhenachse werden im Gegensatz zum Teil 603 derselben Norm<sup>[99]</sup> nicht über verschiedene Stufennormale kalibriert, sondern über eine deterministische Struktur mit einer linearen Abbottkurve, welche von Dr. Eifler während seiner Promotion entwickelt wurde<sup>[97]</sup>. Dies stellt eine alternative Bestimmung der spezifischen Linearitäts- und Verstärkungsparameter dar, die die  $n \cdot m$  Topographiemesswerte der gemessenen  $C(Mr)$  mit der Ziel-Abbottkurve  $C_{Soll}(Mr)$

vergleicht. Die lineare Antwortfunktion wird somit nicht durch eine Serie von Stufenmessungen, sondern durch alle Höhenwerte der Abbottkurve determiniert und liefert somit weit zuverlässigere Daten. Um mögliche Messartefakte zu entfernen, werden lediglich die inneren 80 % der Abbottkurve für einen Linearfit mit der Steigung  $a$  und dem  $y$ -Achsenabschnitt  $b$  genutzt. Die Steigung entspricht dabei dem Verstärkungskoeffizienten  $\alpha_z$  und die Linearitätsabweichung berechnet sich als maximale Abweichung der beiden Abbottkurven gemäß<sup>[97]</sup>:

$$I_z = \max(|C(Mr_k) - (a \cdot C_{\text{Soll}}(Mr_k) + b)|), \quad k = 1, \dots, n \cdot m. \quad (6.5)$$

Neben der deutlich erhöhten Menge an Messwerten zur Evaluation, erlaubt diese Herangehensweise zusätzlich eine integrale Kalibrierung des Messgerätes, basierend auf den bereits mehrfach genannten flächenhaften Rauheitskenngrößen  $S_a$  und  $S_q$ .

Mit diesen sechs Typen von Geometrienormalen lassen sich alle metrologischen Eigenschaften für eine ganzheitliche Messgerätekalibrierung direkt oder indirekt abbilden. Die oben genannten strukturellen Parameter, wie Periodenlänge, Vertiefungen, usw. wurden so gewählt, dass die lateralen Skalierungen der Normale um die Faktoren zwei, vier und acht die Bildfelder der typischen Messobjektivvergrößerungen von 5x bis 100x bedienen. Die Höhenwerte hingegen werden nicht skaliert, da diese von allen genannten Vergrößerungen abgebildet werden können. Die entsprechende Fabrikation der sechs unterschiedlichen Maßverkörperungen mit ihren jeweiligen Lateralskalierungen wird aktuell aufgrund der zum Teil sehr komplexen Geometrien lediglich durch die Zwei-Photonen Laserlithographie im Galvanometermodus in akzeptablen Zeiten von einigen Stunden ermöglicht, wodurch erstmals ein sogenanntes Universalnormal mit allen genannten Topographien und Größen generiert werden kann.

Alle Strukturen mit einer Grundfläche von mehr als  $(200 \times 200) \mu\text{m}^2$  übersteigen jedoch das Bildfeld bei der Strukturierung und müssen daher in entsprechend kleinere Teile der Maßverkörperungen unterteilt und sequentiell gefertigt werden. Die einzelnen Fragmente messen dabei zunächst maximal  $(120 \times 120) \mu\text{m}^2$ , um einerseits den Einfluss der Vignettierung des Systems möglichst gering zu halten und andererseits die Fabrikationszeit nicht übermäßig stark zu erhöhen. Aufgrund der Positionierungsgenauigkeit der Bühne, wird ein Überlapp von  $2 \mu\text{m}$  für das Zusammensetzen der jeweiligen Teile verwendet, genannt *stitching*.

Die letztlich resultierenden Gestaltabweichungen, die zugehörigen chemischen und mechanischen Eigenschaften sowie ihre jeweiligen Optimierungen werden im Folgenden thematisiert.

### 6.2.3 Struktureigenschaften

Um optische Messgeräte regelmäßig und zuverlässig mit den hier gezeigten Maßverkörperungen kalibrieren zu können, müssen diese eine sich zeitlich nicht verändernde Oberfläche aufweisen. Nur so können z.B. temperaturbedingte Veränderungen oder Verschleiß der Messgeräte sicher detektiert und kalibriert werden. Die für die Herstellung der Kalibriernormale verwendeten Photolacke IP-S und IP-L780 sind für das meist verwendete sichtbare Licht der optische Messtechnik jedoch weitestgehend transparent, sodass aus diesem Grund zunächst verschiedenen Metallbeschichtungen zur Erhöhung der Reflektivität analysiert werden. Zum einen wird das in der Optik bereits standardisierte Beschichtungsmaterial Gold mit einer Dicke von 20 nm verwendet, welches aufgrund seiner geringen Haftungseigenschaft mit dem Glassubstrat eine Chromschicht (hier 10 nm stark) als Haftvermittler erfordert. Um auch den Einfluss einer solchen Chromschicht zu charakterisieren,



wird eine nominell identisch strukturierte Probe mit 30 nm Chrom beschichtet. Beide Materialien kennzeichnen sich durch eine ausreichende Reflektivität von 70 % für Gold<sup>[151]</sup>, bzw. 56 % für Chrom<sup>[151]</sup> unter senkrechtem Einfall bei  $\lambda_{\text{konfokal}} = 532 \text{ nm}$  aus. Ihre jeweiligen Vickershärten betragen ca. 200 MPa<sup>[258]</sup> bzw. 1000 MPa<sup>[258]</sup> und tragen damit zusätzlich zur Erhöhung der mechanischen Stabilität der polymeren Geometrien bei. Für beide Materialien kommt die Oerlikon Sputteranlage (s. Abschnitt 4.1.3) zum Einsatz. Als drittes Beschichtungsmaterial wird aufgrund der deutlich höheren Vickershärte von ungefähr 2000 MPa<sup>[258]</sup> und einer ähnlichen Reflektivität von ca. 70 %<sup>[259]</sup> eine ebenfalls 30 nm starke Iridiumschicht mithilfe der Leica Sputteranlage (s. Abschnitt 4.1.3) aufgetragen. Alle drei Beschichtungsmaterialien sollten eine verlässliche Konfokalmessung der lithographisch generierten Strukturen und somit die Untersuchung der zeitabhängigen Topographieveränderungen ermöglichen. Für eine solche Alterungscharakterisierung wurde in der Literatur im Zusammenhang mit ultrapräzisionsgefrästen Kalibriernormalen bereits das Prinzip der beschleunigten Alterung in einer Klimakammer bei 80 °C warmer Trockenluft herangezogen<sup>[260]</sup>. Daher soll dieses Verfahren auch für die Charakterisierung der beschichteten Polymerstrukturen angewendet werden.

Das beschleunigte Altern beschreibt einen Test, bei dem z.B. unter vorgegebener, kontrollierbarer Temperatur und Luftfeuchtigkeit das Alterungsverhalten von Proben beschleunigt wird und entspricht der DIN EN ISO 11607<sup>[261]</sup>. Langzeiteffekte von Produkten, die noch nicht lange genug existieren, wie z.B. neuartige Motoren, können somit unter Laborbedingungen schneller erfasst und bei Bedarf beeinflusst werden. Insbesondere bei Polymeren in der Medizin wird das Verfahren häufig angewandt, um chemische Zerfälle zu beschleunigen und zu erkennen. Die Umrechnung von der beschleunigten Alterung zur realen Alterung basiert dabei auf der Arrhenius Gleichung<sup>[262]</sup>:

$$k = A \cdot \exp^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (6.6)$$

mit  $k$  als Ratenkonstante einer chemischen Reaktion bei der Temperatur  $T$ ,  $A$  als konstanter Vorfaktor,  $E_a$  als Aktivierungsenergie und  $R = 8,314 \text{ J/mol K}$  als universelle Gaskonstante. Vereinfacht ausgedrückt gibt  $k$  die Anzahl der Kollisionen an, die zu einer chemischen Reaktion führen,  $A$  ist die Gesamtzahl der Kollisionen und  $\exp^{-E_a/RT}$  ist die Wahrscheinlichkeit, mit der die Kollision zu einer Reaktion führt. Dementsprechend führt eine Absenkung der Aktivierungsenergie und/oder eine Erhöhung der Temperatur zu einer höheren Reaktionsrate, was durch die oben genannte 80 °C warme Klimakammer realisiert werden kann. Um die Beziehung zwischen Reaktionsrate und Temperatur zu verstehen, wird für die beiden Temperaturen je eine Arrhenius Gleichung erster Ordnung herangezogen:

$$k_1 = A \cdot \exp^{-\frac{E_a}{RT_1}}, \quad (6.7)$$

$$k_2 = A \cdot \exp^{-\frac{E_a}{RT_2}}, \quad (6.8)$$

Logarithmieren und Anwenden der log-Produktregel liefert mit  $\ln(\exp^x) = x$

$$\ln(k_1) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT_1}, \quad (6.9)$$

$$\ln(k_2) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT_2}. \quad (6.10)$$

Umformen beider Gleichungen nach  $\ln(A)$  und Gleichsetzen ergibt

$$\ln(A) = \ln(k_1) + \frac{E_a}{RT_1} = \ln(k_2) + \frac{E_a}{RT_2} \quad (6.11)$$

und damit

$$\ln(k_2) - \ln(k_1) = \frac{E_a}{RT_1} - \frac{E_a}{RT_2}. \quad (6.12)$$

Daraus folgt mit der log-Quotientenregel

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{RT_1} - \frac{E_a}{RT_2} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (6.13)$$

Die sogenannte Reaktionsgeschwindigkeit-Temperaturregel (RGT-Regel)<sup>[263]</sup> sagt als Faustregel bei einer Temperaturerhöhung von 10 K eine Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit voraus. Demnach wird der Quotient  $k_2/k_1 = 2$  und damit die Aktivierungsenergie  $E_a \approx 50 \text{ kJ/mol}$ . Unter diesen Annahmen lässt sich nun der Faktor für die beschleunigte Alterung nach Arrhenius bestimmen:

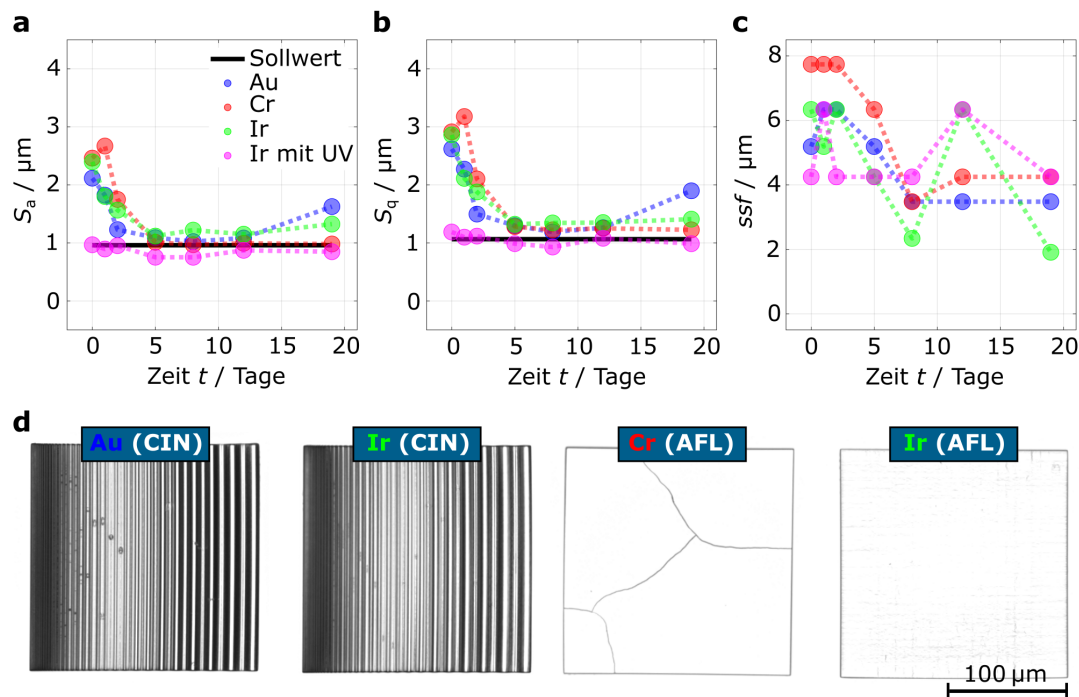
$$AAF = Q_{10}^{\frac{T_{AA} - T_{RT}}{10}} = 2^{\frac{80^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C}}{10}} = 64, \quad (6.14)$$

mit  $T_{AA}$  als Temperatur der beschleunigten Alterung,  $T_{RT}$  als Raumtemperatur und  $Q_{10} = k_2/k_1 = 2$  als Alterungsfaktor für eine Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur um  $10^\circ\text{C}$ .

Somit entspricht die betrachtete beschleunigte Alterungszeit (*AAT*) des Universalnormals von 19 Tagen nach  $AAT = RT/AAF$  einer realen Alterungszeit (*RT*) von über drei Jahren. Diese Überschlagsrechnung berücksichtigt dabei natürlich nicht die exakte Aktivierungsenergie und damit auch nicht den exakten  $Q_{10}$ -Wert der verwendeten Photolacke und dient daher in erster Linie als grobe Abschätzung der Zeitskalen. Da der hier verwendete  $Q_{10}$ -Wert mit seiner Untergrenze von zwei angenommen wurde und für medizinische Polymere beispielsweise meist zwischen zwei und drei liegt<sup>[264]</sup>, wird die o.g. beschleunigte Alterungszeit von 19 Tagen jedoch als ausreichend erachtet.

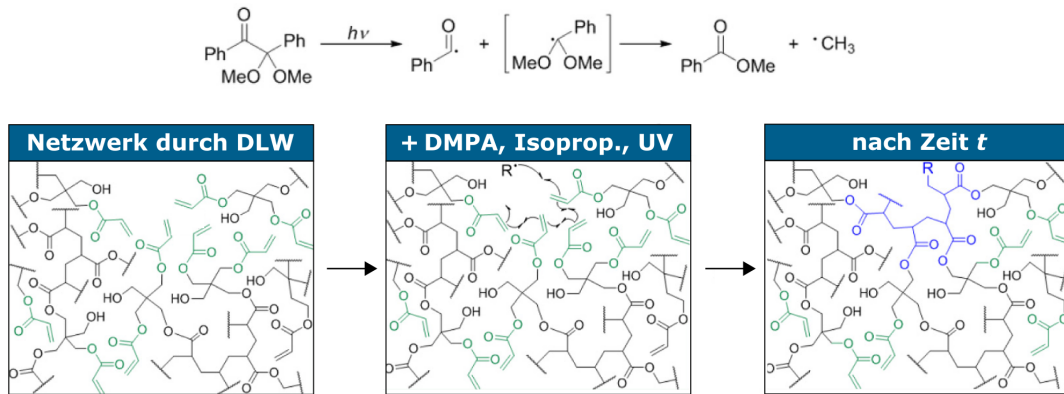
Abbildung 6.5 zeigt beispielhaft die entsprechende Entwicklung der Rauheitskennwerte  $S_a$  (a) und  $S_q$  (b) sowie die Topographietreue  $ssf$  (c) der  $(100 \times 100) \mu\text{m}^2$  *chirp* Struktur (CIN) für die oben genannten metallisch beschichteten Proben. Die initialen Rauheitswerte ähneln sich zunächst unabhängig vom Beschichtungsmaterial und liegen deutlich oberhalb des Sollwertes, an welchen sie sich jedoch innerhalb einiger weniger beschleunigter Tage annähern. Dies lässt sich bei genauerer Betrachtung des Polymernetzwerkes gut erklären: Bei der Zwei-Photonen Laserlithographie werden durch die eingebrachte Photonenenergie zu meist Radikale generiert, die die Verkettung von Monomeren initiieren (s. Abschnitt 3.2.4). Die ebenfalls ablaufende Quervernetzung einzelner Polymerisationsketten wird durch sogenannte Quencher, wie z.B. Sauerstoff, terminiert (Abb. 6.6 links), sodass das resultierende Polymernetzwerk je nach lokaler Konzentration dieser Quencher stellenweise poröser ist und damit auch zu einer Erhöhung der Oberflächenrauheit führt. Freie Radikale können diese Terminierungen aufbrechen und eine höhere Quervernetzung des bestehenden Netzwerkes induzieren (s. Abb. 6.6 Mitte und rechts). Dadurch wird das Polymernetzwerk nicht nur mechanisch stabiler<sup>[265]</sup>, sondern auch oberflächlich glatter, da die Anzahl zufälliger Terminierungen und damit die Oberflächenporosität abnimmt. Die notwendigen freien Radikale werden zum einen durch die Atmosphäre bereitgestellt und gelangen durch zufällige Diffusionsprozesse oder Konvektion an die passenden Stellen im Netzwerk. Dies dauert entsprechend lange und kann als normale Alterung bezeichnet werden. Je höher die Temperatur, desto wahrscheinlicher ist die Radikalbildung und desto schneller altert die Probe – es handelt sich um die oben beschriebene beschleunigte Alterung, was genau der Beobachtung aus Abbildung 6.5 a und b entspricht: Die Rauheitskennwerte nähern sich in Abhängigkeit der Zeit ihren jeweiligen Sollwerten zunehmend an.

Es gibt jedoch nach Referenz [265] zudem die Möglichkeit, Radikale zu einem gezielten



**Abbildung 6.5: Beschleunigtes Alterungsverhalten der CIN Struktur mit verschiedenen Beschichtungsmaterialien.** Beispielhafte Auftragung der arithmetischen  $S_a$  (a) und quadratischen  $S_q$  (b) Rauheitskennwerte sowie der Topographietreue  $ssf$  (c) für die unterschiedlichen Beschichtungsmaterialien Gold, Chrom und Iridium und einer weiteren iridiumbeschichtete Probe mit nachträglicher UV-Behandlung. Die jeweiligen  $(100 \times 100) \mu\text{m}^2$  Strukturen wurden über die angegebene Zeit in einer Klimakammer bei  $80^\circ\text{C}$  Trockenluft gelagert. Unter (d) sind beispielhafte lichtmikroskopischen Aufnahmen der verschiedenen Metallbeschichtungen im Vergleich der  $(200 \times 200) \mu\text{m}^2$  Strukturen gezeigt. Lediglich die Iridiumschicht konnte ohne zusätzliche Fabrikationsfehler reproduzierbar auf alle Maßverkörperungen aufgebracht werden.

Zeitpunkt kontrolliert zuzuführen und somit den Alterungsprozess so sehr zu beschleunigen, dass nahezu alle potenziellen Quervernetzungen im Polymernetzwerk instantan erfolgen und die metrologischen Rauheitskennwerte direkt ihren Sollwerten entsprechen (magenta-farbene Kurven in Abb. 6.5). Dafür werden die Strukturen nach der Entwicklung mit PGMEA und der Reinigung mit Isopropanol (s. Abschnitt 4.1) zusätzlich für 30 Minuten in einem Bad mit gelöstem Photoinitiator mit ultraviolettem (UV) Licht bestrahlt (DR-301A, Arebos Canbolat Vertriebs GmbH). Der Photoinitiator muss dabei einen Absorptionsspektrum im Bereich von  $365 \text{ nm}$  aufweisen, um mittels Ein-Photonen Absorption Radikale für die Erhöhung der Quervernetzung generieren zu können. In dieser Arbeit wird dafür analog zu Referenz [265]  $0,5 \text{ wt} \%$  2,2-Dimethoxy-2-Phenylacetophenon (DMPA), auch Irgacure 651 genannt, in Isopropanol verwendet. Der Photoinitiator absorbiert die Photonenenergie und spaltet sich daraufhin zunächst in ein Benzaldehyd- und ein Benzaldehyddimethylacetal-Radikal. Anschließend bindet eine der beiden Methoxygruppen an das Benzaldehyd und es entsteht Methylbenzoat, Trivialname Benzoesäuremethylester, sowie ein Methylradikal zur Quervernetzung des Polymernetzwerkes (s. Abb. 6.6 oben). Den Erwartungen entsprechend befinden sich die experimentell ermittelten Rauheitskennwerte durch diese sogenannte *post print* UV-Belichtung bereits bei der ersten Konfokalmessung im Bereich ihrer Sollwerte und unterliegen keinerlei Alterungserscheinungen (magenta-farbene Kurve in Abb. 6.6 a, und b). In Bezug auf die Topographietreue (Abb. 6.5 c) lässt sich eine ähnliche Entwicklung erkennen, jedoch bedarf es hier bei der Interpretation einiger zusätzlicher Aspekte: Bei der



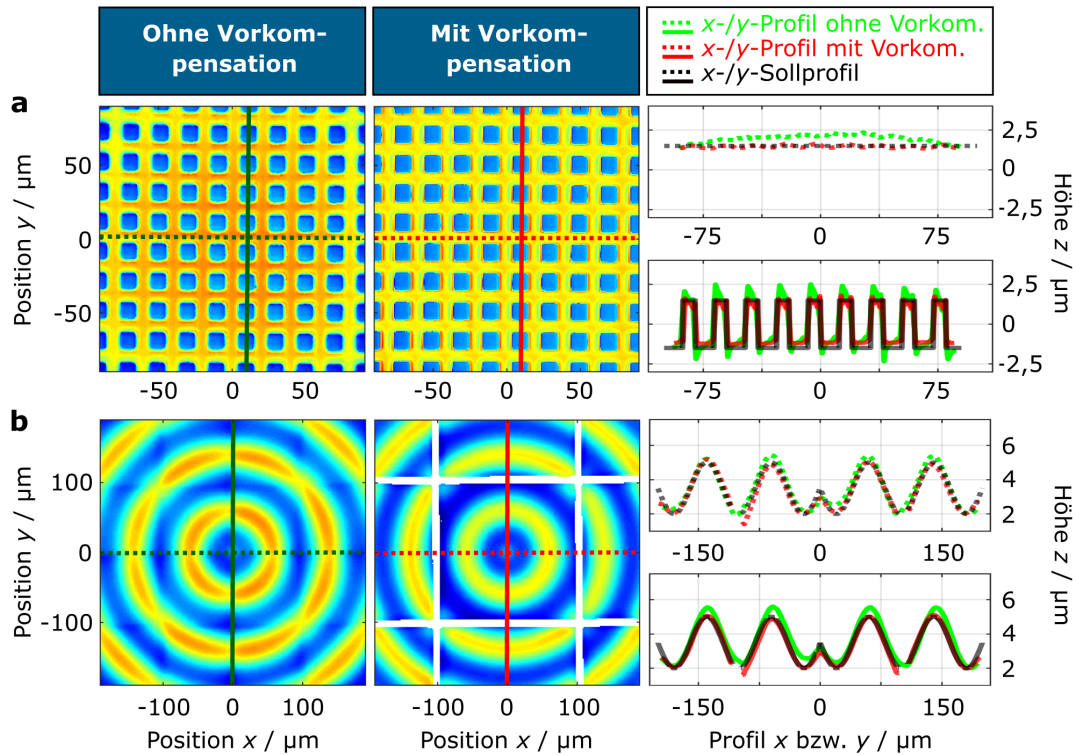
**Abbildung 6.6: Veranschaulichung der Quervernetzung.** Die laserlithographische Polymerisation generiert ein solides Netzwerk (links) mit einigen z.B. durch Sauerstoff terminierten Stellen, grün dargestellt. Unter Zugabe eines gelösten Photoinitiators unter UV-Licht können diese Terminierungen aufgebrochen (Mitte) und quervernetzt werden, blau dargestellt (rechts), rekonstruiert nach Referenz [265].

Ermittlung der Topographietreue wird ein einzelnes Oberflächenprofil von der Struktur extrahiert und sequentiell mit einem Sinus angefüttet (detaillierte Betrachtung in Abschnitt 6.3.2). Die kleinste gefittete Wellenlänge, bei der die gefittete Amplitude um weniger als 50 % von der Soll-Amplitude abweicht, entspricht der aufgetragenen *small scale fidelity ssf*<sup>[68]</sup>. Obwohl diese Strukturgeometrie sehr robust gegenüber Messartefakten ist<sup>[68]</sup>, bleibt eine deutliche Abhängigkeit vom extrahierten Profil bestehen und erklärt möglicherweise die Ausreißer bei Tag zwölf in Abbildung 6.5 c. Es bleibt dennoch zu betonen, dass die Messartefakte der Profile insbesondere an den steilen Flanken des *chirps* mit zunehmender Alterung signifikant abnehmen (s. Referenz [253] für weitere Veranschaulichungen) und die Ergebnisse damit ebenfalls dem oben beschriebenen Verhalten der Rauheitskennwerte entsprechen.

Bei der Untersuchung des Einflusses der *post print* UV-Belichtung auf das Alterungsverhalten wurde sich aus folgenden Gründen auf Iridium als einziges Beschichtungsmaterial begrenzt: Da Chrom unter sehr hohen Spannungen aufwächst, zeigen insbesondere großflächig beschichtete Polymerstrukturen nach dem Belüften der Sputteranlage vermehrt Risse in der Oberfläche, wie Abb. 6.5 d für die (200 x 200)  $\mu\text{m}^2$  AFL Maßverkörperung zeigt. Bei der Beschichtung mit Gold kommt neben den Verspannungen der darunterliegenden Chromhaftschiicht das mikrokristalline Wachstumsverhalten von Gold hinzu, was besonders bei filigranen Strukturen, wie den Topographietälern des Typs CIN, zu einer bröseligen Oberfläche und damit zu verschlechterten Kennwerten führt (s. ebenfalls Abb. 6.5 d).

#### 6.2.4 Strukturoptimierung

Die bisher gezeigten Geometriernormale eignen sich zwar prinzipiell zur flächenhaften Messgerätekalibrierung, weichen jedoch aufgrund der Geometrieabweichungen durch Vignettierung, *proximity*-Effekt und Positionierungsungenauigkeiten stets von ihrem Design und damit von ihren metrologischen Sollwerten ab. Die beiden erstgenannten Fehlerquellen wirken sich gleichermaßen auf die Maßabweichung aus: Die laterale Mitte der Strukturen ist im Vergleich zu ihrer Peripherie erhöht. Bei der Vignettierung liegt dies in der zum Bildfeldrand des Objektivs abnehmenden Laserleistung begründet, folglich wird die räumliche



**Abbildung 6.7: KM-Aufnahmen zur Veranschaulichung der Strukturoptimierung.** Die initialen Gestaltabweichungen (grün, Sollprofile in schwarz) werden durch ein vorangestelltes Modifizieren der Designgeometrie sichtlich verbessert (rot). Gezeigt sind beispielhaft das  $(200 \times 200) \mu\text{m}^2$  Kreuzgitternormal ACG (a) sowie der  $(400 \times 400) \mu\text{m}^2$  radiale Sinus ARS (b).

Ausdehnung des Polymerisationsvoxels kleiner. In der lateralen Ebene ist das bei ausreichend kleinen *hatching* Distanzen von  $\leq 0,2 \mu\text{m}$  und den verhältnismäßig hohen Laserleistungen von mindestens 63 % nicht erkennbar, da die einzelnen Linien aufgrund der resultierenden räumlichen Ausdehnung des Voxels von nach wie vor mehr als  $0,2 \mu\text{m}$  und des *proximity*-Effekts miteinander verschmelzen. Entlang der optischen Achse wirkt sich die Verkleinerung jedoch direkt auf die Höhe der Struktur aus und sollte bei exakter Strahlführung zu einer radialsymmetrischen Wölbung der Topographie führen. Zusätzlich führt der *proximity*-Effekt zu einer Erhöhung der effektiven Dosis im Zentrum der Strukturen. Dadurch sinkt der Schwellenwert für die Polymerisation, sodass identische Laserleistungen in ausgedehnteren Voxeln resultieren. In der Folge kommt es zu einem räumlich stärker ausgedehnten Polymernetzwerk und damit zu einer Erhöhung der Topographie in Zentrumsnähe der Struktur. Diese Art der unerwünschten Wölbung ist jedoch sehr stark von den Trajektorien des Laserfokus und damit von der Strukturgeometrie selbst abhängig und kann daher nicht pauschal kompensiert werden. Um die Formabweichungen dennoch so gering wie möglich zu halten, werden die oben beschriebenen Geometriennormale basierend auf ihren realen Topographien iterativ durch eine Vorkompensation des Strukturdesigns modifiziert. Dazu werden die  $M \times N$ -Matrizen der Soll-Topographien  $X^i$  und die  $P \times Q$ -Matrizen der konfokal gemessenen Ist-Topographien  $H^i$  zunächst mithilfe der zweidimensionalen Autokorrelationsfunktion<sup>[266]</sup>

$$C^i(k, l) = \iint_A X^i(m, n) \bar{H}^i(m - k, n - l) \quad \begin{array}{l} -(P - 1) \leq k \leq M - 1 \\ -(Q - 1) \leq l \leq N - 1 \end{array} \quad (6.15)$$

bestmöglich überlagert und anschließend ihre Höhendifferenz berechnet. Der Balken über der Ist-Topographie kennzeichnet ihre komplexe Konjugation. Nachdem alle Ausreißer aus

den konfokalen Datensätzen entfernt und die Verkippung über einen entsprechenden Fit ausgeglichen wurde, kann das Differenzprofil als Korrekturmaske zur Erzeugung der neuen Sollstruktur verwendet und anschließend lithographisch gefertigt werden. Nach vier bis acht Iterationsschleifen ergibt sich die in Abbildung 6.7 für die Typen ACG und ARS beispielhaft gezeigte Optimierung der Oberflächen. Das grün gestrichelte  $x$ -Profil des Kreuzgitters zeigt exemplarisch die anfänglich erwartete Topographiewölbung, sodass die folgenden Designstrukturen durch ein entsprechendes Negativ dieser Topographie gekennzeichnet sind. Darauf basierend ergeben sich für die Typen ACG, ASG und AFL, bei denen der Normalenvektor ursprünglich an jeder Position in dieselbe Richtung zeigt, entsprechend gekrümmte Oberflächen. Die Fertigung mit der ursprünglichen *slicing* Distanz von  $0,3\ \mu\text{m}$  resultiert dadurch in einer deutlich sichtbaren Stufentopographie entlang der Kompensationskrümmungen, sodass auch die jeweiligen Strukturierungsparameter adaptiert werden müssen: Für die drei genannten Strukturen wurde eine verringerte *slicing* Distanz von  $0,05\ \mu\text{m}$  und damit eine entsprechend höhere Anzahl an Strukturierungsebenen als Kompromiss zwischen Reduktion der Stufenbildung und erforderlicher Strukturierungszeit für optimal befunden (s. Abb. 6.7 a Mitte und rechts). Bei den drei übrigen Maßverkörperungen stellte sich eine entsprechende Distanz von  $0,1\ \mu\text{m}$  aufgrund der steileren Flanken der Topographien als hinreichend heraus. Die jeweilige *hatching* Distanz betrug für alle Kalibriernormale  $0,125\ \mu\text{m}$ , um eine ausreichend glatte Oberfläche und damit möglichst Sollwert-nahe Rauheitskennwerte zu generieren.

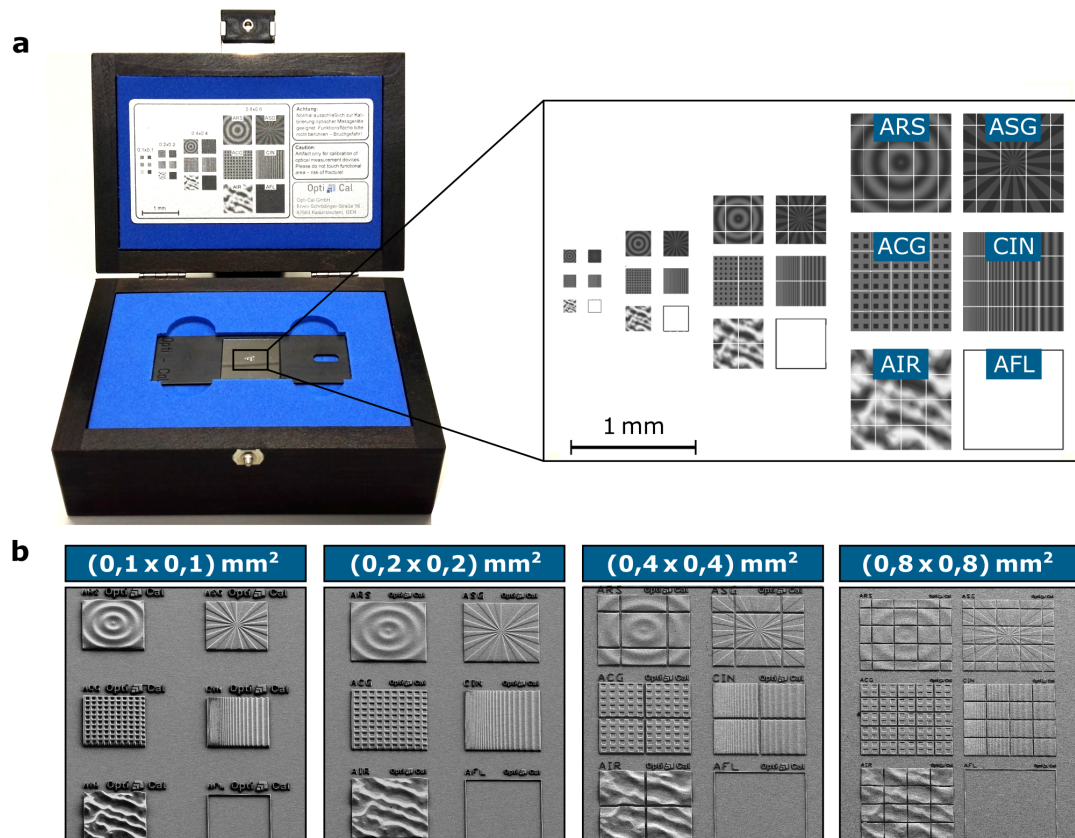
Die bereits genannte Fehlerquelle der Positionierungsgenauigkeit wirkt sich maßgeblich auf großflächige, zusammengesetzte Strukturen aus, wie in Abb. 6.7 b links zu erkennen. Die einzelnen Teile werden lediglich mit einer Genauigkeit von  $\pm 1\ \mu\text{m}$  aneinander positioniert (vgl. Tab. 4.3), was in Kombination mit der Vignettierung und dem asymmetrischen, strukturabhängigen *proximity*-Effekt zu deutlich sichtbaren *stitching* Kanten führt. Diese beeinflussen nicht nur die Rauheitskennwerte, sondern je nach Position der Kanten z.B. auch die topographische Ortsauflösung *tsr* des Siemenssterns. Zur Minimierung dieser Ergebnisverfälschung wurden die entsprechenden Strukturteile auseinandergezogen, sodass eine definierte Lücke von  $(10 \pm 1)\ \mu\text{m}$  zwischen den einzelnen Teilen entsteht, welche bei der Bestimmung der metrologischen Kennwerte einfacher berücksichtigt werden kann als variierende *stitching* Kanten. Größe und Position der Einzelteile wurden dabei so gewählt, dass keine auflösungskalibrierenden metrologischen Eigenschaften beeinflusst werden. Da die Auflösung bei der Zwei-Photonen Laserlithographie jedoch stark von der Anregungsintensität des Lasers abhängt (s. Kapitel 3 und 5), wurde diese für die Typen CIN und ASG in Abhängigkeit der lateralen Skalierung jeweils angepasst: Kleine Maßverkörperungen eignen sich für die Kalibrierung stark vergrößernder und damit meist hochauflösender Objektive, weswegen die Strukturen ihren lateralen Abmessungen entsprechend aufsteigend mit den Laserleistung 70 %, 90 %, 95 % und 100 % gefertigt wurden. Diese Werte wurden empirisch als jeweiliger Kompromiss zwischen einer ausreichend hoher Auflösung einerseits und einem solide quervernetztem Polymernetzwerk und folglich Strukturstabilität und -konformität andererseits ermittelt. Um die Absolutwerte für die Kalibrierung der Restrauhheit und des Messgeräteraushens möglichst niedrig zu halten, wurde zudem im Zuge der Strukturoptimierung auf die Fertigung des Typs AFL als vollständige Ebene verzichtet. Die Auswertung der entsprechenden Kenngrößen erfolgt stattdessen über einen lithographisch gekennzeichneten Bereich direkt auf dem Glassubstrat, sodass die Rauheit des verwendeten Photolackes von einigen zehn Nanometern<sup>[150]</sup> nicht in die Messungen einfließt. Das resultierende, vollständig optimierte Universalnormal für eine ganzheitliche, flächenhafte Messgerätekalibrierung ist in Abb. 6.8 dargestellt und die entsprechende Auflistung aller oben genannten metrologischen Kennwerte vor und nach der Designmodifikation ist in

**Tabelle 6.2: Vergleich der metrologischen Kennwerte.** Alle Topographien wurden konfokal je nach erforderlicher Bildfeldgröße mit verschiedenen Objektivvergrößerungen (100x, 60x, 50x und 20x) gemessen. Die Bestimmung der metrologischen Kennwerte erfolgte durch die eigens entwickelte Software Opti-Check (Opti-Cal GmbH). Die Abkürzungen korr. und unkor. bezeichnen den jeweiligen Kennwert vor und nach der Korrektur durch die Vorkompensation der Designstrukturen sowie der Anpassung der Strukturierungsparameter. Die Sollwert-näheren Werte sind zur leichteren Vergleichbarkeit jeweils blau hervorgehoben.

Typ	Kenngröße	Sollwert	$(100 \mu\text{m})^2$		$(200 \mu\text{m})^2$		$(400 \mu\text{m})^2$		$(800 \mu\text{m})^2$	
			unkorr.	korr.	unkorr.	korr.	unkorr.	korr.	unkorr.	korr.
ASG	$tsr / \mu\text{m}$	0	3,19	3,78	5,94	4,56	10,87	11,50	11,07	12,09
	$S_a / \text{nm}$	488	405	300	557	530	583	409	584	448
	$S_q / \text{nm}$	492	481	334	633	607	586	511	635	577
ACG	$l_x / \text{nm}$	0	173	386	964	542	832	3140	22056	1586
	$l_y / \text{nm}$	0	150	288	296	664	829	1757	2650	1069
	$\alpha_x$	1	0,996	0,999	0,994	1,001	0,998	0,999	0,994	0,996
	$\alpha_y$	1	0,995	0,997	1,002	0,997	1,000	1,002	1,001	0,995
CIN	$ssf / \mu\text{m}$	0,236 <sup>1</sup>	2,314	1,851	5,712	2,817	4,400	6,344	8,272	7,900
ARS	$S_a / \text{nm}$	944	777	950	1218	938	991	864	1015	914
	$S_q / \text{nm}$	1053	883	1062	1390	1054	1115	1039	1143	1117
AFL	$S_a / \text{nm}$	0	165	2	346	4	149	4	171	11
	$S_q / \text{nm}$	0	199	3	457	6	188	6	214	14
AIR	$S_a / \text{nm}$	2297	2279	2130	2329	2143	2247	2058	2349	2190
	$S_q / \text{nm}$	2655	2597	2458	2759	2542	2603	2473	2724	2660
	$l_z / \text{nm}$	0	428	264	358	948	358	284	300	208
	$\alpha_z$	1	0,972	0,906	0,972	0,852	0,972	0,935	0,964	1,035

Tabelle 6.2 gegeben. Unter Anbetracht der zum Teil Submikrometergrößenordnung der jeweiligen Kennwerte lässt sich eine hohe Übereinstimmung der Soll- und Istwerte ableiten. Die Strukturoptimierungen bewirkten dabei in erster Linie wie erwartet eine Reduzierung der Rauheitskennwerte, sodass die Sollwerte der Typen ASG, ARS und AFL deutlich besser abgebildet werden können. Auch die Topographiewölbung sowie der allgemeine Gesamteindruck der Strukturen konnten durch die gezeigten Schritte minimiert bzw. verbessert werden. Beim Typ AIR hingegen wurden die designten Rauheitswerte  $S_a$  und  $S_q$  aufgrund der Vielzahl unterschiedlicher Höhenwerte bereits unkorrigiert sehr gut abgebildet, sodass insbesondere die Modifikation der Strukturierungsparameter, wie *hatching* und *slicing* Distanzen, lediglich ein weiteres Glätten der Topographie und damit eine Reduzierung der Kennwerte herbeiführte. Die Linearitäten  $l_i$  sowie Verstärkungskoeffizienten  $\alpha_i$  aller drei Geräteachsen geben allesamt die Sollwerte sehr gut wieder und variieren sowohl vor als auch nach den Optimierungsschritten im Bereich der Auswerteunsicherheit. In Bezug auf die Auflösung werden die theoretischen Idealwerte für die topographische Ortsauflösung  $tsr$  und die Topographietreue  $ssf$  nicht erreicht, sondern weichen von diesen aufgrund der jeweiligen Auswerteroutinen (s. Abschnitt 6.3) sowie der auflösungsbegrenzten Fertigung und Messung erwartungsgemäß teilweise deutlich ab und skalieren mit der jeweiligen Messobjektivvergrößerung. Die nach der Optimierung bestehenden Restabweichungen von den Sollwerten der metrologischen Kenngrößen im Bereich von einigen zehn bis hundert Nanometern für die Rauheit und einigen wenigen Prozent für die Achsenlinearität und Verstärkungskoeffizienten können jedoch nicht eindeutig auf die Fertigung zurückgeführt

<sup>1</sup> für  $(200 \mu\text{m})^2$ ,  $(400 \mu\text{m})^2$  und  $(800 \mu\text{m})^2$  wurde der Sollwert für die minimale *small scale fidelity* entsprechend auf  $ssf = (0,473/0,954/1,890) \mu\text{m}$  mit skaliert.



**Abbildung 6.8: Universalnormal.** Photographische (a, links) und schematische (a, rechts) Illustration des vollständigen Universalnormals sowie rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (b) der jeweiligen Maßverkörperungen.

werden, sondern resultieren aus der Summe der Fertigungs- und Messabweichungen. Dies stellt aufgrund der generellen Rückführbarkeit (s. Abschnitt 2.2) der Daten in der Regel jedoch kein Problem dar, sodass an dieser Stelle auf eine weitere Optimierung der Parameter verzichtet wird. Lediglich bei den auflösungskalibrierenden Kennwerten muss sicher gestellt werden, dass die reale Auflösung der Strukturen höher ist, als die des zu kalibrierenden Messgerätes. Aus diesem Grund bedarf es für die Typen ASG und CIN sowie ihrer entsprechenden Kennwerten im Folgenden einer näheren Betrachtung.



## 6.3 Auflösungskalibrierung und die Vorteile der STED inspirierten Laserlithographie

Der stetige messtechnische Fortschritt und die damit verbundene Entwicklung der Abbildung realer Bauteiloberflächen durch z.B. optische Bildgebung wird maßgeblich von den hohen Qualitätsansprüchen aus Industrie und Forschung vorangetrieben. Immer schnellere und höher auflösende Mess- und Herstellungsverfahren erlauben eine Oberflächenoptimierung auf der Mikro- und Nanoskala, wie beispielsweise die Aufbringung von Ribletgeometrien von einigen zehn Mikrometern auf Flugzeugoberflächen zur Verbrauchsminimierung von Treibstoff. Während diese permanent zu verbessernde Auflösung

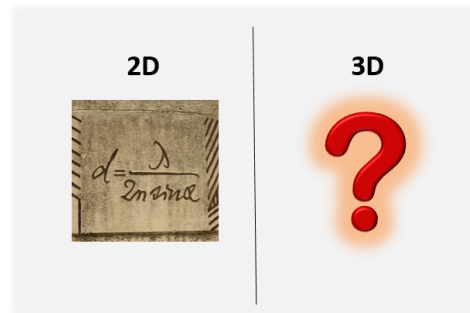


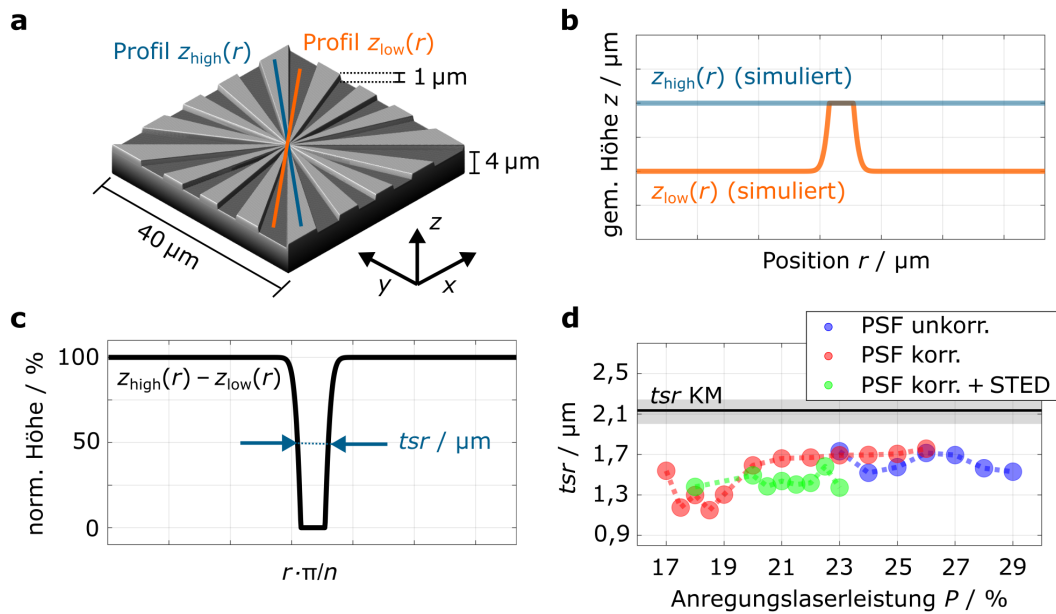
Abbildung 6.9: Gimmick zur Auflösung.

für 2D bereits seit vielen Jahren mit den Kriterien von Abbe, Rayleigh oder Sparrow (s. Abschnitt 5.4.1) für viele optische Messgeräte charakterisiert werden kann, fehlen solche Definitionen für die weit verbreitete serielle 3D Mess- und Fertigungstechnik. So können z.B. zwei eng benachbarte, *via* Zwei-Photonen Laserlithographie generierte Polymerisationsvoxel aufgrund ihrer ellipsoiden Form entlang ihrer Elongation an einigen Stellen voneinander getrennt und damit aufgelöst sein, wohingegen ihr Abstand an ihren breitesten Stellen unter Umständen nicht für eine eindeutige Auflösung ausreicht. Auch viele Nebeneffekte, wie *proximity*, Vignettierung usw. werden mithilfe der etablierten Auflösungskriterien auch bei der Messung solcher 3D Strukturen nicht hinreichend abgedeckt.

Grundsätzlich muss die Auflösung der Kalibrierkörper für eine sinnvolle Messgerätekalibrierung stets höher sein als die des zu kalibrierende Messgerätes. Daher befasst sich dieses Unterkapitel in den ersten beiden Abschnitten mit der Herstellung und Charakterisierung von auflösungskalibrierenden Strukturen, um die Grenzen der Herstellungsmethodik auszuloten. Dabei wird zunächst auf die (noch) aktuelle topographische Ortsauflösung eingegangen und im Anschluss die Topographietreue als eventuell zukünftige Alternative diskutiert. Beide Herangehensweisen treiben die Zwei-Photonen Laserlithographie aufgrund der zuvor genannten Randeffekte an seine physiko-chemischen Grenzen, sodass die im vorangegangenen Kapitel eingeführte STED inspirierte, SLM basierte Fertigungskonfiguration an dieser Stelle von Nutzen ist. Im letzten Abschnitt wird die bis dato lateral einachsige, diskrete Topographietreue auf die lateral zweiachsige Übertragungsfunktion des jeweiligen Gerätes erweitert und in Kooperation mit der PTB als potenzielle Definition zur ganzheitlich lateralen Auflösung in der 3D Mess- und Fertigungstechnik diskutiert.

### 6.3.1 Siemensstern und die topographische Ortsauflösung

In der aktuellen ISO zur flächenhaften Messgerätekalibrierung findet sich in Bezug auf die Auflösung der sogenannte Siemensstern (ASG Typ, s. Abb. 6.10 a)<sup>[34]</sup> als Maßverkörperung mit der auf Giusca *et al.* zurückzuführenden Bestimmung der topographischen Ortsauflösung (*topographic spatial resolution*) *tsr* als Auflösungsparameter<sup>[93]</sup>. Dabei werden zwei Höhenprofile durch das laterale Zentrum der gemessenen Struktur extrahiert, eines entlang einer erhöhten Stufe  $z_{\text{high}}(r)$  und eines entlang einer benachbarten erniedrigten  $z_{\text{low}}(r)$ , was schematisch in Abb. 6.10 b gezeigt ist. Ihre Differenz wird als Antwortprofil des Gerätes definiert und zur Ermittlung der lateralen Auflösung verwendet. Dafür werden die Höhenwerte auf den Maximalwert normiert und die Ortsachse mit  $\pi/n$  multipliziert, wobei  $n$  (hier  $n = 16$ ) die Anzahl der Stufen angibt (Abb. 6.10 c). Das entstehende Differenzprofil



**Abbildung 6.10: Topographische Ortsauflösung.** (a) CAD Illustration der zur Auflösungskalibrierung verwendeten Siemenssterngeometrie (Typ ASG). Die zur Auswertung der topographischen Ortsauflösung (*topographic spatial resolution*)  $tsr$  benötigten Profile sind farblich dargestellt und in (b) schematisch gegen den Ort  $r$  aufgetragen. Das resultierende genormte Differenzprofil ist ebenfalls schematisch in (c) gegen den mit  $\pi/n$  skalierten Ort geplottet. Die Halbwertsbreite dieses Profils entspricht der  $tsr$ , welche in (d) in Abhängigkeit der eingestellten Anregungslaserleistung für die drei Fabrikationskonfigurationen: ohne Aberrationskorrektur (blau), mit Aberrationskorrektur (rot) und in der STED inspirierten Konfiguration (grün) jeweils bestimmt wurde. Die einzelnen  $tsrs$  beruhen auf SFM-Messungen, die schwarze Kurve kennzeichnet die bestmögliche  $tsr$  des µSuf Konfokalmikroskops mit der zugehörigen Standardabweichung in grau.

fällt zwangsläufig zum Zentrum der Struktur hin ab, sodass die resultierende Halbwertsbreite als topographische Ortsauflösung definiert wird<sup>[93]</sup>.

Um die Eignung der Zwei-Photonen Laserlithographie als Herstellungsverfahren für hochauflösende Kalibrierkörper zu charakterisieren, wurde die entsprechende ASG Maßverkörperung in dem hochauflösenden Photolack IP-L 780 mit einer Stufenhöhe von 1 µm auf einem 4 µm hohen Sockel in den drei möglichen Fabrikationskonfigurationen hergestellt: (i) entsprechend dem kommerziellen DLW System ohne Aberrationskorrektur des Anregungsfokus, (ii) mit der in Abschnitt 5.3.3 etablierten automatisierten Aberrationskorrektur des Anregungsfokus und (iii) in der STED inspirierten Konfiguration mit dem *doughnut* Fokus als abregende Punktspreizfunktion. In allen drei Modifikationen wurde die maximale Strukturierungsgeschwindigkeit von 20 000 µm/s im Galvomodus verwendet. Vermessen wurden die jeweiligen Strukturen von Dr. Linda Hofherr (AG Ziegler, TUK) mit dem in Abschnitt 4.2.3 beschriebenen Rasterkraftmikroskop der JPK Instruments AG sowohl im Kontakt- als auch im intermittierendem Modus mit SNL-10C (Bruker Corp.) und Tap150DLC (BudgetSensors) *cantilevers*. Die resultierenden topographischen Ortsauflösungen sind in Abbildung 6.10 d dargestellt. Alle Werte übertreffen die bestmögliche  $tsr$  eines als Referenz angegebenen modernen Konfokalmikroskops mit 100x Vergrößerung und einer NA von 0,95. Dies rechtfertigt als erste Dateninterpretation die hier gezeigte Herstellungsmethode hochaufgelöster Kalibrierkörper und kann in erster Linie mit der höheren Auflösung durch die Nichtlinearität des Herstellungsprozesses (s. Abschnitt 3.2) begründet werden.

Ein grober Vergleich der Größenordnung der  $tsr$  von 1-2 µm mit den in Abschnitt 5.4 gezeigten lateralen Gitterauflösungen von etwas über 200 nm bei derselben Strukturierungsgeschwindigkeit (20 mm/s) betont die Notwendigkeit einer genormten Definition der

Auflösung für 3D Mess- und Fertigungstechnologien: Bei der Herstellung der hier gezeigten voluminösen Strukturen verschlechtert sich die laterale Auflösung desselben Gerätes aufgrund der erstarkenden Nebeneffekte wie *proximity*, Vignettierung, usw. mindestens um den Faktor fünf. Abbildung 6.10 d zeigt zudem erwartungsgemäß für alle drei Schreibkonfigurationen mit zunehmender Sollintensität des Anregungslasers  $P$  eine leichte Verschlechterung der  $tsr$ . Dies liegt wie bereits in Abschnitt 5.4 ausführlich beschrieben in der mit der Laserintensität skalierenden räumlichen Ausdehnung des Polymerisationsvoxels begründet. Der Effekt fällt jedoch verglichen mit den Schwankungen der Kurven relativ gering aus, ebenso wie die Verbesserung der Auflösung durch die Aberrationskorrektur oder den STED Fokus. Dies lässt sich bei genauerer Betrachtung des Strukturierungsprozesses gut erklären: Die Zielgeometrie muss für die Fabrikation in entsprechende Lasertrajektorien übersetzt werden. Diese sind beim aktuellen Stand der Technik innerhalb der einzelnen Strukturierungsebenen unidirektional, da die entsprechende Umrechnungssoftware DeScribe zeitoptimierte Trajektorien berechnet. Beim Siemensstern bedeutet dies, dass insbesondere um das Zentrum der Struktur herum die Laserintensität sehr häufig zwischen null und ihrem Sollwert  $P$  geschaltet wird, da teilweise mehrere Stufen innerhalb einer *hatching*-Linie generiert werden. Dabei kommen Software-interne, sogenannte *sky writing* Trajektorien zum Einsatz, welche vom Benutzer weder einsehbar, noch variierbar sind. Es handelt sich dabei um zusätzliche Galvanometerspiegelauslenkungen, während derer die Laserleistung auf ihre Sollwerte rampiert wird. Da dies jedoch ein für den Benutzer unzugänglicher, interner Optimierungsalgorithmus ist, entspricht die eingestellte Anregungslaserleistung  $P$  nicht zwangsläufig an jeder Position der realen Leistung. Es kommt zu Fabrikationsfehlern, welche insbesondere beim hier gezeigten Typ ASG aufgrund der Vielzahl an Intensitätsvariationen dominieren und nachweislich die Verbesserungen durch Aberrationskorrektur und stimulierte Emission negativ überlagern. An dieser Stelle sei jedoch ausdrücklich darauf hingewiesen, dass sämtliche Trajektorien zur Mikrostrukturierung auch eigenständig, also ohne die Verwendung der DeScribe-Software programmiert werden können. Zudem besteht die Möglichkeit, jeder einzelnen Position bei der Fertigung eine bestimmte Laserleistung zuzuordnen. Dadurch könnten z.B. die erhöhten Stufen des Siemenssterns nicht unidirektional, sondern ihrer Orientierung entsprechend gefertigt werden, sodass die angesprochenen häufigen Laserrampierungen nicht mehr erforderlich sind. In Kombination mit der gezielten, positionsabhängigen Einstellung der Laserleistung könnte zudem der *proximity*-Effekt reduziert werden. Eine solch gezielte Strukturoptimierung ist jedoch äußerst zeitaufwendig und nicht der Anspruch dieser Dissertation. Es sollen stattdessen die Unterschiede der einzelnen Schreibkonfigurationen bei konstanter und simpler Strukturzeugung charakterisiert werden, um die Technologie weiter in Richtung industrieller Anwendung zu treiben.

Die in Abb. 6.10 d gezeigten unterschiedlichen Polymerisationsschwellen lassen sich hingegen sehr gut auf die drei unterschiedlichen Schreibkonfigurationen zurückführen: Ohne jegliche Aberrationskorrektur weicht die Form des anregenden Laserfokus stark von der Idealform ab, sodass die eingebrachte Photonenenergie weniger stark fokussiert ist. Dadurch sind höhere Laserleistungen von in diesem Fall 23 % notwendig, um die minimale Dosis zur Polymerisation zu erreichen. Wurden jedoch die Aberrationen weitestgehend kompensiert, nähert sich die reale fokale Intensitätsverteilung zunehmend der Idealform an, sodass im Fokus eine deutlich höhere Photonendichte erreicht werden kann. Dies senkt in der Folge die zur Polymerisation notwendige Laserleistung auf in diesem Fall 17 % herab. In Anwesenheit des STED Fokus wird die zuvor beschriebene Photonendichte zwar nicht verändert, jedoch wird die Quantenausbeute und damit die Anzahl der zur Polymerisation notwendigen Radikale durch die gezielte stimulierte Emission reduziert, sodass eine etwas höhere Anregungslaserleistung von hier 18 % bedingt wird. Insbesondere nahe dieser Polymerisationsschwellen kommt es aufgrund der vielen strukturbedingten Laserintensitätsvariationen

und der zugehörigen Strukturierungstrajektorien sowie des *proximity*-Effekts zu deutlichen Schwankungen der *tsr*, sodass die entsprechende Herstellung der Maßverkörperung für hochauflösende Anwendungen nicht mehr unter konstanten Parametern abläuft.

Die Fabrikation *via* Zwei-Photonen Laserlithographie stellt für die Typ ASG Maßverkörperung eine nicht zu unterschätzende Herausforderung dar. Die scharfen Kanten sowie das häufige Rampieren der Laserleistung, insbesondere im relevanten Bereich des Zentrums, führen zu nachweislichen Fabrikationsfehlern. Dies senkt sowohl die Belastbarkeit der anschließenden Messdaten bei der Messgerätekalibrierung, als auch ihre Reproduzierbarkeit und führt folglich zu einer unerwünschten Streuung der topographischen Ortsauflösung. Strukturen ohne solche Kanten wären aus Sicht der Zwei-Photonen Laserlithographie deutlich besser geeignet. Die aktuell diskutierte Typ CIN Maßverkörperung als potenziell zukünftige auflösungskalibrierende Alternativstruktur stellt mit ihrer sinusartigen Topographie daher in diesem Zusammenhang eine gute Alternative dar und soll im folgenden Abschnitt betrachtet werden.

### 6.3.2 Linear-diskreter *chirp* und die Topographietreue

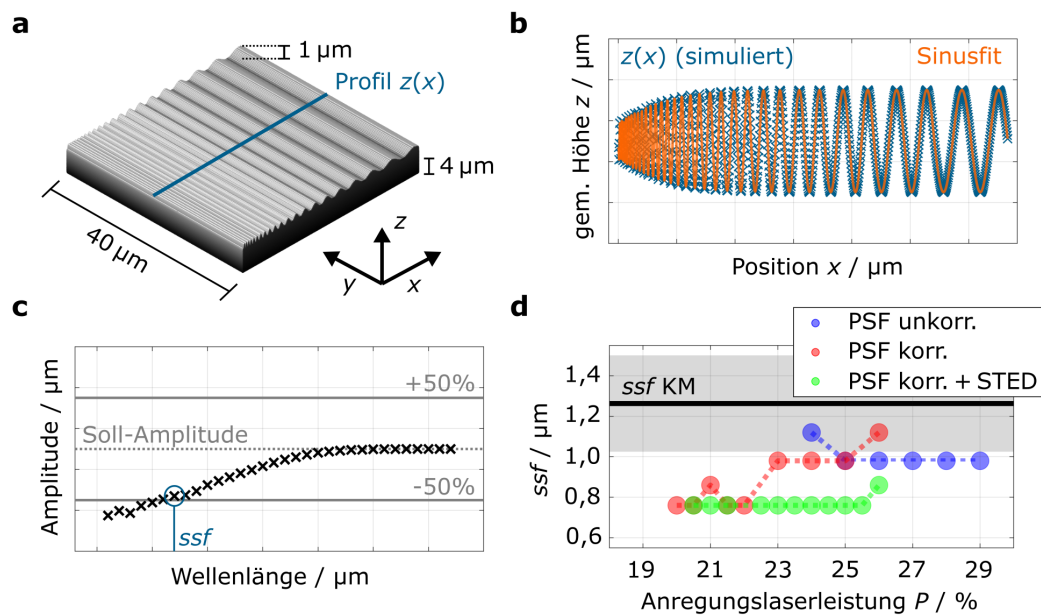
Um die zuvor beschriebenen, strukturbedingten Messartefakte bei der Datenaufnahme flächenhaft optischer Messgeräte zu minimieren sowie zusätzliche Informationen über das Geräteverhalten bezüglich Steigungen oder Krümmungen der Topographie zu erhalten, eignet sich die sogenannte Geräte-Übertragungsfunktion (*instrument transfer function*) *ITF*<sup>[267]</sup>. Diese beschreibt die Korrelation zwischen der gemessenen Amplitude einer Sinus- bzw. Kosinuswelle mit definierte Raumfrequenz und der tatsächlichen Amplitude. Das bereits mehrfach erwähnte *chirp* Normal (Typ CIN) kennzeichnet sich durch verschiedene, diskrete Topographiewellenlängen mit einer konstanten Amplitude aus und erlaubt daher die Bestimmung der *ITF* und folglich der Topographietreue als Auflösungsparameter<sup>[56,68]</sup>. Die Topographie der CIN Maßverkörperung, bestehend aus  $N$  diskreten Wertepaaren  $(x_n, z_n)$  mit  $1 \leq n \leq N$ , berechnet sich gemäß<sup>[68]</sup>:

$$z_n = z_{b,m} - \frac{P_{f,m}}{2} \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_{f,m}} \cdot (x_n - x_0)\right), \quad n \in R_m \text{ mit}$$

$$R_m = \left\{n \mid 0 \leq x_n - x_0 - \sum_{i=1}^{m-1} \lambda_{f,i} \leq \lambda_{f,m}\right\} \quad (6.16)$$

und ist in Abbildung 6.11 a schematisch dargestellt. Dabei ist  $z_{b,m} = 4 \mu\text{m}$  der vertikale *offset* durch den o.g. Sockel,  $P_{f,m} = 1 \mu\text{m}$  ist die doppelte Amplitude der Kosinusfunktion,  $\lambda_{f,m}$  beschreibt hier mit diskreten Werten zwischen  $5,20 \mu\text{m}$  und  $0,40 \mu\text{m}$  und  $f$  als *fidelity* die jeweilige Wellenlänge und  $x_0$  dient als Referenz für die *chirp* Geometrie mit  $x \geq x_0$ . Die Struktur wurde wie der Siemensstern des vorherigen Abschnittes mit  $20\,000 \mu\text{m/s}$  in IP-L 780 hergestellt.

Das analog zur ASG Maßverkörperung vermessene Typ CIN Profil  $z(x)$  wird nach Referenz [68] für jede diskrete Wellenlänge sequentiell gefittet und ist in Abb. 6.11 b schematisch dargestellt. Anschließend wird die resultierende Fitamplitude gegen die resultierende Fitwellenlänge aufgetragen, was ebenfalls schematisch in Abb. 6.11 c gezeigt ist. Weicht die Amplitude um mehr als 50 % von der Sollamplitude ab, gilt das Kriterium der Topographietreue, genannt *small scale fidelity* Limit (*ssf*-Limit) als überschritten. Die kleinste Wellenlänge, die eine Amplitudenabweichung von weniger als 50 % generiert, wird als Wert für die *ssf* und damit als Auflösungskriterium definiert<sup>[68]</sup>. Die genannte prozentuale Abweichung wird seit 2014 von der Arbeitsgruppe Nummer 16 des ISO Technikkomitees 213 diskutiert und soll voraussichtlich mit der kommenden ISO-Norm verbindlich definiert werden<sup>[68]</sup>.



**Abbildung 6.11: Topographietreue.** (a) CAD Illustration der zur Auflösungskalibrierung verwendeten *chirp* Geometrie (Typ CIN) mit dem auszuwertenden Höhenprofil in blau. Die Messdaten (hier zur besseren Veranschaulichung simuliert) werden mit einem sequentiellen Sinus für jede topographische Wellenlänge gefittet (b), sodass im Anschluss die gefittete *peak-to-valley* Amplitude gegen die entsprechende Wellenlänge aufgetragen werden kann, schematisch in (c) dargestellt. Weicht die Amplitude um mehr als 50% von der Soll-Amplitude ab, ist das *small scale fidelity* Limit überschritten. Die letzte Wellenlänge, die das Limit noch nicht überschritten hat wird als *small scale fidelity* (*ssf*) definiert. Diese wurde in (d) in Abhängigkeit der eingestellten Anregungslaserleistung für die drei Fabrikationskonfigurationen: ohne Aberrationskorrektur (blau), mit Aberrationskorrektur (rot) und in der STED inspirierten Konfiguration (grün) experimentell bestimmt. Die jeweiligen *ssfs* beruhen auf SFM-Messungen, die schwarze Kurve kennzeichnet die bestmögliche *ssf* des  $\mu$ Surf Konfokalmikroskops mit der zugehörigen Standardabweichung in grau.

Die in Abbildung 6.11d gezeigten experimentell bestimmten *ssfs* liefern im Vergleich zur ASG Maßverkörperung ein deutlicheres Bild. Auch hier kann trotz der hohen Strukturierungsgeschwindigkeit von ebenfalls 20 000  $\mu\text{m/s}$  im Galvomodus die Mindestanforderung an die Strukturen mit  $ssf \leq 1,25 \mu\text{m}$  nachweislich in allen drei Schreibkonfigurationen übertroffen werden, jedoch wird der Bereich der Standardabweichung bereits unter bestimmten Umständen tangiert. Die zu erwartende Verbesserung der *ssf* mit nominell abnehmender Anregungslaserleistung zeigt sich insbesondere in der korrigierten PSF Konfiguration. Hier skaliert die stark fokussierte Photonendichte direkt mit der Strukturierungsauflösung, da im Gegensatz zur ASG Maßverkörperung bei der unidirektionalen Strukturierung senkrecht zur Wellenlängenänderung keine häufigen Laserintensitätsvariationen benötigt werden und somit keine Vielzahl an *sky writing* Trajektorien als Fehlerquellen entstehen. Im Falle der unkorrigierten Punktspreizfunktion ist diese Qualitätszunahme nicht zu erkennen. Hier sorgt die aberrierte fokale Intensitätsverteilung insbesondere nahe der Polymerisationsschwelle zu unerwünschten Quervernetzungen des Polymernetzwerkes, sodass die Auflösung beim Strukturieren verschlechtert wird. In Anwesenheit des abregenden *doughnut* Fokus zur STED inspirierten Laserlithographie ist ein Anregungslaserleistungs-unabhängiger, konstanter Wert von  $ssf \approx 0,8 \mu\text{m}$  zu erkennen. Bei diesem Wert befindet sich die durch die Geometrie des verwendeten *cantilevers* (s. Abschnitt 6.3.2) bedingte Auflösungsgrenze des Rasterkraftmikroskops. Daher ist davon auszugehen, dass die lithographisch gefertigte *chirp*-Struktur sogar noch besser aufgelöst ist und sich eine entsprechende Ermittlung der

tatsächlichen *ssf*-Werte äußerst schwierig gestaltet. Die Erkenntnis, in der STED inspirierten Konfiguration höher aufgelöst zu fertigen, als konventionelle Rasterkraftmikroskope detektieren, soll an dieser Stelle jedoch ausreichen und unterstreicht die Eignung der Zwei-Photonen Laserlithographie zur Erzeugung flächenhafter Normale zur Auflösungskalibrierung.

Zwar zeigt sich die CIN Geometrie aufgrund der nicht vorhandenen scharfen Kanten erwartungsgemäß deutlich robuster gegenüber Messartefakten, jedoch beschränkt sich die Auflösungskalibrierung aktuell auf nur eine laterale Achse. Des Weiteren sind die Werte für die *small scale fidelity* diskretisiert, sodass die Auflösung stets auf bestimmte Werte bzw. deren Fits festgelegt ist. Diese Aspekte sollen im folgenden Abschnitt durch eine radialsymmetrische, kontinuierliche *chirp* Geometrie angegangen werden.

### 6.3.3 Zirkular-kontinuierlicher *chirp* und die Übertragungsfunktion

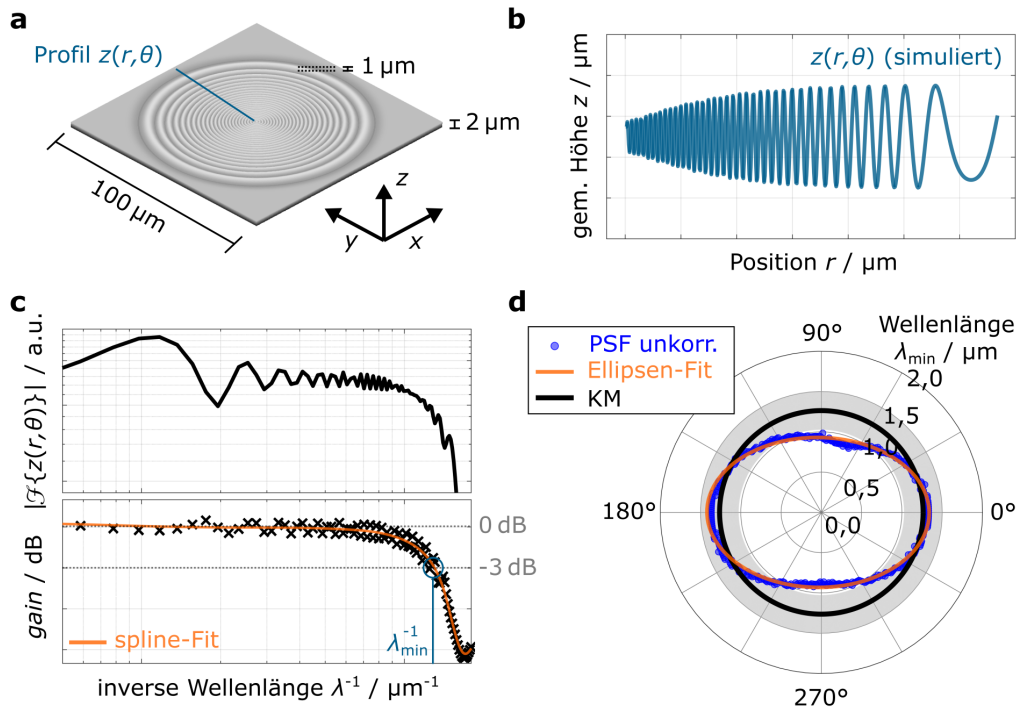
Um aus den bisherigen Ergebnissen eine sinnvolle Definition für die laterale Auflösung 3D arbeitender Mess- und Fertigungsgeräte abzuleiten, wird in Kooperation mit der Arbeitsgruppe 5.23 3D Nanometrologie der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) unter der Leitung von Dr. Gaoliang Dai und der Messdurchführung von Dr. Xiukun Hu die Zwei-Photonen Laserlithographie basierte Herstellung und Leistungsfähigkeit einer radialsymmetrischen und kontinuierlichen *chirp* Topographie charakterisiert. Dadurch wird sowohl die Diskretisierung der *small scale fidelity*, als auch die Richtungseinschränkung der Kalibrierung aufgehoben, sodass eine lateral-omnidirektionale Übertragungsfunktion des jeweiligen Gerätes erfasst werden kann. Die im Folgenden gezeigten ersten Ergebnisse dienen zunächst der generellen Machbarkeitsprüfung und Etablierung dieser neuartigen Kalibriergeometrie und werden als Gegenstand aktueller Forschung im Hinblick auf ihre Herstellungsgrenzen unter Anbetracht der zuvor verwendeten Schreibkonfigurationen untersucht.

Ähnlich zum linear-diskreten *chirp* des vorherigen Abschnittes, berechnet sich die radialsymmetrische, kontinuierliche Typ CIN Topographie nach:

$$z_n(r_n) = z_{b,m} - \frac{P_{f,m}}{2} \cdot \cos \left[ 2\pi r_n \left( f_0 + \frac{\Delta f}{2R} r_n \right) \right], \quad (6.17)$$

mit  $\Delta f = 1/\lambda_{\min} - 1/\lambda_{\max}$ . Dabei stellt  $f_0$  die initiale Frequenz der Kosinuswelle und  $\Delta f$  die entsprechende Bandbreite mit  $\lambda_{\min}$  und  $\lambda_{\max}$  als minimale bzw. maximale Topographiewellenlänge dar. Der äußerste Rand der Struktur ist durch  $R$  gegeben, jeder andere Punkt durch den entsprechenden Radius  $r_n$ . Die resultierende und *via* Zwei-Photonen Laserlithographie zu fertigende CAD Illustration ist in Abb. 6.12 a gezeigt, ein zur Veranschaulichung simulierter Querschnitt  $z(r, \theta)$  mit  $r$  und  $\theta$  als Polarkoordinaten in b. In analoger Weise zum unidirektionalen *chirp* des vorangegangenen Abschnittes, nimmt die Amplitude der Topographie mit kleiner werdender Designwellenlänge ab, da die Minima der Topographie aufgrund des *proximity*-Effektes stärker erhöht werden als die Maxima. Experimentell wurde dies mithilfe des *metrological large range AFM* (Met. LR-AFM) der PTB für alle Querschnitte entlang  $r$  für verschiedene  $\theta$  bestätigt. Die ebenfalls im vorherigen Abschnitt eingeführte Geräte-Übertragungsfunktion (*instrument transfer function, ITF*) berechnet sich als Quotient aus der Fouriertransformation  $\mathcal{F}$  des gemessenen  $z_{\text{ist}}$  und des Soll-Profiles  $z_{\text{soll}}$ :

$$ITF(\theta, f) = \frac{\mathcal{F}\{z_{\text{ist}}(r_n, \theta)\}}{\mathcal{F}\{z_{\text{soll}}(r_n, \theta)\}}. \quad (6.18)$$



**Abbildung 6.12: Radialsymmetrische Topographietreue.** (a) CAD Illustration der zur omnilateralen Auflösungskalibrierung verwendeten kontinuierlichen *chirp* Geometrie (Typ CIN) mit einem beispielhaft auszuwertendem Höhenprofil in blau. Die Messdaten, hier zur besseren Veranschaulichung simuliert (b), werden zunächst fouriertransformiert. Anschließend wird die Amplitude der Fouriertransformation ((c), oben) auf die fouriertransformierte Soll-Amplitude normiert ((c), unten). Fällt der *spline*-Fit durch die somit berechnete Verstärkung, genannt *gain*, um 3 dB ab, ist das Geräte-Übertragungslimit überschritten. Die kleinste Wellenlänge, also die größte inverse Wellenlänge, die das Limit noch nicht überschritten hat, dient als Maß für die maximale Auflösung ( $\lambda_{\min}$ ). Diese wurden in (d) für alle lateralen Raumrichtungen aufgetragen und beruhen auf den SFM-Messungen der PTB (Ellipsen-Fit in orange). Die schwarze Kurve kennzeichnet das bestmögliche  $\lambda_{\min}$  des  $\mu$ Surf Konfokalmikroskops mit der zugehörigen Standardabweichung in grau.

Die dem in Abb. 6.12 b simulierten Profil  $z(r, \theta)$  entsprechende  $|\mathcal{F}|$ -Kurve ist in Abb. 6.12 c oben dargestellt, die resultierende *ITF* in Form der Verstärkung, auch *gain* genannt, mit<sup>[268]</sup>

$$gain = 10 \log_{10} \left( \frac{P_{\text{out}}}{P_{\text{in}}} \right) = 10 \log_{10} (ITF(\theta, f)) \quad (6.19)$$

darunter. Diejenige Wellenlänge, bei der die Verstärkung um 3 dB abgefallen ist, stellt die minimale übertragbare Wellenlänge des Gerätes dar  $\lambda_{\min}$  und ist analog zur Topographietreue bzw. *small scale fidelity* des vorherigen Abschnittes zu interpretieren. Die hier vorgestellte Kalibrierstruktur erlaubt jedoch im Gegensatz dazu die Bestimmung von  $\lambda_{\min}$  für alle lateralen Raumwinkel  $\theta$  und kennzeichnet sich nach Gl. (6.17) durch eine linear-kontinuierliche Bandbreite an Topographiewellenlängen.

Unter gleichen Fabrikationsbedingungen wie bei den Typen ASG und CIN der beiden vorherigen Abschnitte (20 000  $\mu\text{m/s}$  und IP-L 780) ist  $\lambda_{\min}$  in Abhängigkeit von  $\theta$  für den Fall der unkorrigierten Punktspreizfunktion des Anregungslasers in Abb. 6.12 d aufgetragen. Deckungsgleich mit dem vorherigen, diskreten CIN Typ, liegt die Strukturierungsauflösung entlang der  $y$ -Achse ( $\theta = \{90^\circ, 270^\circ\}$ ) leicht unterhalb eines Mikrometers und somit an der Grenze der Standardabweichung eines modernen  $\mu$ Surf Konfokalmikroskops

mit 100-facher Vergrößerung ( $NA = 0,95$ ). Entlang der  $x$ -Achse ( $\theta = \{0^\circ, 180^\circ\}$ ) ist die Fabrikationsauflösung mit  $\approx 1,5\mu\text{m}$  jedoch deutlich schlechter. Dies kann mit der unidirektionalen Strukturierungsrichtung entlang der  $y$ -Achse erklärt werden: Bei der Herstellung der Topographiemaxima kommt es im Zentrum der Struktur ( $x \rightarrow 0\mu\text{m}$ ) entlang der Strukturierungsachse am häufigsten zu Ein- und Ausschaltvorgängen des Lasers. Aufgrund der nicht perfekten Synchronisation von Galvanometerspiegelauslenkung und Laser-rampierung kommt es dadurch zu einer verringerten effektiven Dosis und somit zu einem weniger stark ausgeprägten *proximity*-Effekt. Mit zunehmender Entfernung entlang  $x$  vom Zentrum der Struktur nehmen bei unveränderter Strukturierungsrichtung ( $y$ ) auch die zu fertigenden Topographiemaxima ab, sodass die folglich geringere Anzahl der Laserein- und -ausschaltprozesse eine entsprechend höhere effektive Dosis deponiert. Der dadurch erhöhte *proximity*-Effekt führt zu den  $\lambda_{\text{min}}$ -Maxima bei  $\theta = 0^\circ$  und  $\theta = 180^\circ$ . Analog zur Argumentation bei der ASG Maßverkörperung (Abschnitt 6.3.1) könnten auch hier die Strukturierungstrajektorien unabhängig von DeScribe z.B. als konzentrische Ringe mit positionsangepasster Laserleistung programmiert werden. Jedoch gilt auch in diesem Fall der Anspruch dieser Dissertation, die unterschiedlichen Schreibkonfigurationen zunächst anhand einer einfachen Herangehensweise zu charakterisieren, bevor die absoluten Limitierungen anwendungsnaher, voluminöser Strukturen bestimmt werden.

Die beiden noch fehlenden Fabrikationskonfigurationen (aberrationskorrigiert und in Kombination mit STED) sind Gegenstand aktueller Forschungsarbeit und in diesem Zusammenhang von hoher Relevanz. Die Auflösungsgrenze der eigentlich zu kalibrierenden Messgeräte, wie z.B. das  $\mu\text{Surf}$  Konfokalmikroskop ist bei der Herstellung der Kalibrierkörper nachweislich erreicht. Da die Auflösung der Maßverkörperungen jedoch höher sein muss als die der zu kalibrierenden Geräte, ist eine Verbesserung durch die Korrektur der Aberrationen sowie die Kombination mit einem abregenden STED Fokus erstrebenswert.

Grundsätzlich erlaubt die gezeigte, modifizierte Typ CIN Maßverkörperung eine deutlich bessere Bestimmung der Auflösung in die z.B. bei der Zwei-Photonen Laserlithographie Effekte wie *proximity*, Strukturierungsgeschwindigkeit und -richtung usw. mit einbezogen werden. Dadurch ist eine umfangreiche und vor allem realitätsnahe Kenntnis über das jeweilige Gerät zugänglich. Des Weiteren werden durch diese Definition im Gegensatz zu den etablierten Kriterien von Abbe, Rayleigh oder Sparrow, serielle Mess- und Fertigungsprozesse abgedeckt. Die Auflösungskalibrierung der  $z$ -Achse ist der letzte, noch fehlende Schritt zu einer ganzheitlichen, sinnvollen Auflösungskalibrierung.

## 6.4 Fazit und Ausblick

Die Zwei-Photonen Laserlithographie ist in Kombination mit einigen Optimierungsschritten im Hinblick auf die resultierende Strukturkonformität und -stabilität nachweislich zur Herstellung von Mikrostrukturen zur flächenhaft-optischen Messgerätekalibrierung geeignet. Sie erlaubt erstmals die Fabrikation eines Universalnormals, welches alle notwendigen Kalibrierkenngrößen für eine ganzheitliche Messgerätekalibrierung nach ISO auf einem Substrat abbildet.

Im Hinblick auf die Kalibrierung der Auflösung stößt das Verfahren in seiner Grundkonfiguration jedoch an seine Fertigungsgrenze. Trotz der auflösungsverbessernden Nichtlinearität bei der Herstellung reicht die resultierende Auflösung der Mikrostrukturen nicht gänzlich aus, um die Auflösung heutiger Konfokalmikroskop-Topmodelle hinreichend zu kalibrieren. Eine deutliche Verbesserung der Strukturierungsauflösung und folglich einen ausreichenden Puffer kann einerseits durch die (automatisierte) Korrektur der Aberrationen des Anregungsstrahlengangs erreicht werden. Andererseits durch die Kombination mit



einem ebenfalls aberrationskorrigierten STED Fokus, wodurch sogar typischen Rasterkraftmikroskope aufgrund ihrer *cantilever* Geometrien an ihre Auflösungsgrenze (und darüber hinaus) gelangen. Somit eignet sich das Verfahren zur Erzeugung auflösungskalibrierender Normale wie z.B. die Typ ASG oder die Typ CIN Maßverkörperungen. Beide Strukturen erlauben jedoch nur eine stark limitierte Kalibrierung der lateralen Auflösung. Deutlich umfangreicher ist die Kenntnis durch ein CIN-modifiziertes Normal, welches sich durch eine radialsymmetrische, linear-kontinuierliche Topographiewellenlänge kennzeichnet und somit eine ganzheitliche laterale Kalibrierung der Auflösung erlaubt. In Anbetracht der heutigen seriellen 3D Mess- und Fertigungstechnologien ist eine solche Definition der Auflösung deutlich realitätsnäher als die auf *single shot* Belichtung oder Messung basierenden Kriterien nach Abbe, Rayleigh oder Sparrow.

Die nächsten logischen Schritten finden sich zum einen in der Vervollständigung der Daten für das CIN-modifizierte Normal: Hier sind die Verbesserungen der Strukturauflösung durch die Aberrationskorrektur und die STED inspirierte Fabrikationskonfiguration interessant. Zum anderen ist eine höhere Industrietauglichkeit der generierten Maßverkörperungen erstrebenswert: Zwar erhöht die aktuell verwendete Metallbeschichtung die Härte der Strukturen, voll-metallische Kalibrierkörper z.B. mithilfe des direkten Metallschreibens oder einer galvanischen Metallabformung wären jedoch noch besser geeignet. Ein weiterer Aspekt ist die Minimierung der Strukturierungszeit. Das genannte Universalnormal beansprucht unter den genannten Fabrikationsparametern aktuell ca. 35 Stunden in der Herstellung. Abformungs- bzw. Stempeltechniken sind hier ein sehr interessantes Forschungsfeld. Zusätzlich stellt die Erweiterung auf die Herstellung von Kalibrierkörpern für die hochaufgelöste taktile Messgerätekalibrierung einen großen Reiz dar.



## Kapitel 7

# Gesamtresümee und Perspektiven

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden im Wesentlichen zwei ineinandergreifende Ziele verfolgt: (i) die Zwei-Photonen lithographische Erzeugung und anschließende Charakterisierung von Mikrostrukturen zur ganzheitlichen Kalibrierung flächenhafter Topographiemessgeräte sowie (ii) die dafür notwendige Weiterentwicklung dieses additiven Fertigungsprozesses. Nur durch eine hochaufgelöste und schnelle Fabrikation der Kalibrierkörper kann den hohen Ansprüchen moderner Messgeräte auch in Zukunft gerecht werden.

Bei der Weiterentwicklung der Zwei-Photonen Laserlithographie lag der Fokus zunächst auf der Implementierung einer SLM basierten und STED inspirierten Konfiguration, bei der primär mithilfe der räumlichen Lichtmodulatoren eine automatisierte Aberrationskorrektur der fokalen Intensitätsverteilungen ermöglicht wird. Der dafür entwickelte 3D Algorithmus erlaubt erstmals die Korrektur von Phasenfehlern in Systemen hoher numerischer Apertur für nahezu beliebige Punktspizfunktionen. Der zweidimensionale Korrelationskoeffizient als Maß für die Übereinstimmung zwischen den dadurch optimierten und theoretischen fokalen Feldverteilungen stieg zum Teil auf Werte von über 99 %. Somit kann z.B. eine Optimierung des Anregungsfokus und folglich der resultierenden Strukturqualität bei der Zwei-Photonen Laserlithographie auf einfache Weise und einer Zeitskala von Minuten erreicht werden. Neben dieser ersten Qualitätssteigerung konnte zudem die bereits bekannte STED inspirierte Fabrikationskonfiguration auf das Hochgeschwindigkeitsstrukturieren mittels Galvanometerspiegel übertragen werden. Die Fourieroptischen Simulationen zur Bestimmung des räumlichen Strukturierungsbereiches wurden dabei in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen gefunden. Aufgrund der Wellenlängenabhängigkeit der Fokuspositionen ist die Strukturierungsfläche in der STED inspirierten Konfiguration auf einige wenige zehn Mikrometer im Durchmesser limitiert. Innerhalb dieses Bereiches konnten mit der *hardware*-bedingten Maximalgeschwindigkeit von bis zu 20 mm/s sowohl lateral als auch axial Verbesserungen der Strukturierungsaufösung erreicht werden. Unter Berücksichtigung der Vignettierung des optischen Systems stellte sich die genannte wellenlängenabhängige Position der An- und Abregungsfokusse sogar als vorteilhaft heraus: Die zunehmende räumliche Entfernung der Fokusse in Abhängigkeit der Galvanometerspiegelauslenkung verringert zwar die gewünschte Strukturierungsverbesserung durch das Prinzip der stimulierten Emission, davon unabhängig sinkt jedoch die Anregungsintensität aufgrund der Vignettierung, sodass sich in Summe ein vergrößerter lateraler Fabrikationsbereich mit konstanten Strukturdimensionen (z.B. Linienbreiten) ergibt.

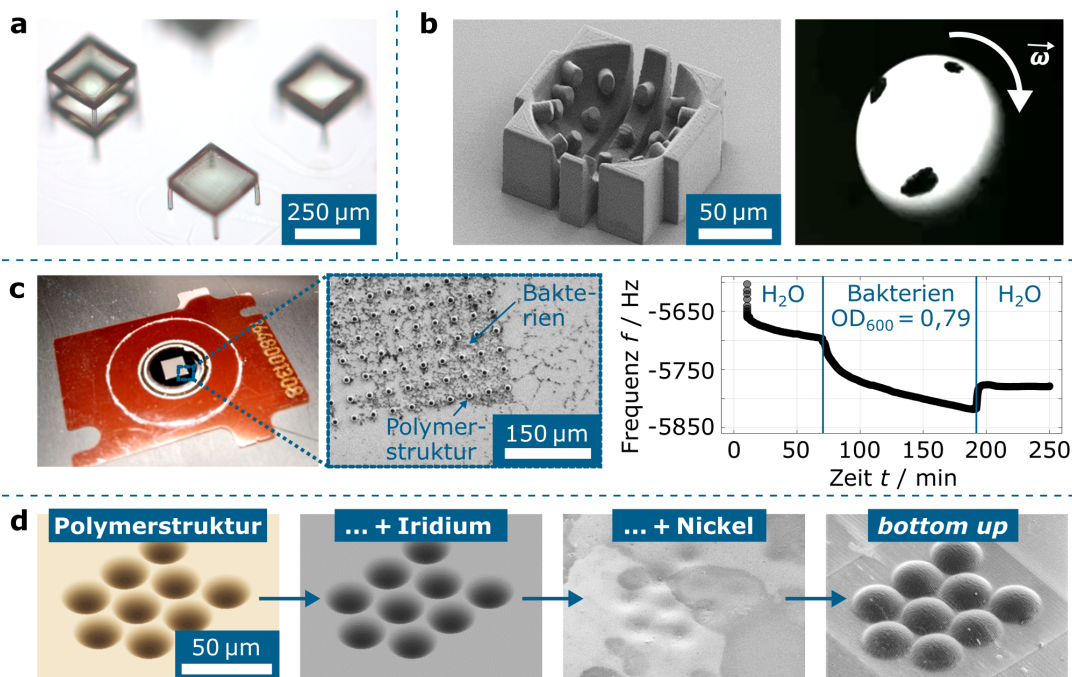
Zukünftige Forschungsarbeiten wären in diesem Zusammenhang zum Beispiel der Ausbau dieses konstanten Fabrikationsbereiches durch schnellere SLMs. Dadurch könnten die Fokuspositionen der An- und Abregungslaser bei unzureichender räumlicher Überlagerung durch entsprechende Hologramme während des Strukturierens nachgeregelt und die schnelle STED inspirierte Lithographie auf das komplette Bildfeld des verwendeten Objektivs

erweitert werden. Bei der aktuell typischen Maximalfrequenz von 60 Hz bis 480 Hz<sup>[269]</sup> zur Anzeige der Hologramme steht dieser Ansatz jedoch (noch) im starken Widerspruch zu der gewünschten Fabrikationsgeschwindigkeit von ca. 65 000 Voxel/s, ist allerdings in Anbetracht der technologischen SLM-Entwicklung künftig nicht auszuschließen. Ein weiterer Fortschritt wäre die Implementierung des Doppelhelix Fokus in den Aberrationskorrekturalgorithmus. Dadurch könnten sämtliche Aberrationen des Systems mit nur einer fokalen Intensitätsverteilung identifiziert und kompensiert werden, sodass sich die Initialisierung und Wartung des Lithographiesystems weiter beschleunigt und vereinfacht.

Anwendung findet die Zwei-Photonen Laserlithographie in dem Feld der Metrologie. Zwar existiert aufgrund des verhältnismäßig jungen Alters der flächenhaften Messtechnik noch keine verbindliche und ganzheitliche ISO Normung zu deren Kalibrierung, jedoch wurden bereits einige Teile der entsprechenden DIN EN ISO 25178 veröffentlicht, die die zugehörigen Maßverkörperungen und Kalibrierkennwerte beinhalten. Darauf basierend konnten sowohl die prinzipiellen Erzeugungsmöglichkeiten *via* Zwei-Photonen Laserlithographie, als auch die chemisch-mechanische Alterung der gefertigten Normale anhand der metrologischen Kalibrierkenngrößen charakterisiert werden. Es zeigte sich, dass das der jeweiligen Struktur zugrundeliegende Polymernetzwerk einer deutlichen zeitlichen Modifikation unterliegt. Durch eine geeignete Nachbehandlung des Polymernetzwerkes mithilfe von ultravioletter Strahlung konnten die Kalibrierkennwerte jedoch innerhalb weniger Minuten in einen stationären Endzustand befördert werden, sodass die Normale als alterungsbeständig betrachtet werden konnten. Generelle Abweichungen von der Soll-Geometrie aufgrund der Vignettierung des Fabrikationssystems und des photolackabhängigen *proximity*-Effektes konnten zudem durch eine iterative Design-Strukturkompensation minimiert werden. Letztlich wurde durch eine geschickte Kombination verschiedener optimierter Maßverkörperungen und die dafür notwendige Flexibilität der Zwei-Photonen Laserlithographie ein Universalnormal erzeugt, welches erstmals eine ganzheitliche Messgerätekalibrierung mit nur einer einzelnen Probe ermöglicht.

Zukünftig ist eine Erweiterung der Maßverkörperungen für die taktile Messgerätekalibrierung erstrebenswert. Dies ist aufgrund der vergleichsweise geringen Härte polymerer Strukturen zur Zeit noch nicht pauschal möglich. Das Forschungsfeld des direkten Metallschreibens erscheint in diesem Zusammenhang vielversprechend. Leider beschränkt sich die Fabrikationsgeschwindigkeit derzeit auf wenige  $\mu\text{m/s}$ , sodass hier weitere Forschungsarbeiten zur Etablierung notwendig sind. Denkbar wäre auch eine SLM basierte Parallelisierung des Fabrikationsprozesses sowohl beim direkten Metallschreiben, als auch bei der polymeren Zwei-Photonen Laserlithographie zur weiteren Geschwindigkeitserhöhung.

In Anbetracht der zunehmenden Qualität moderner Messgeräte müssen insbesondere diejenigen Maßverkörperungen zur Kalibrierung der Auflösung von hoher Qualität sein. In diesem Zusammenhang konnte die eingangs genannte Weiterentwicklung der Zwei-Photonen Laserlithographie in der automatisiert optimierten, SLM basierten und STED inspirierten hochgeschwindigkeits-Konfiguration für die hochaufgelöste Fertigung der entsprechenden Normale genutzt werden. Dabei konnte die hinreichende Auflösung des Herstellungsprozesses zweifelsfrei gezeigt werden. Auf dieser Grundlage basierend befinden sich die Lehrstühle von Prof. von Freymann und Prof. Seewig zur Zeit in Kooperation mit der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) zur Entwicklung und Etablierung eines modifizierten *chirp*-Normals zur ganzheitlich lateralen Auflösungskalibrierung 3D arbeitender Mess- und Fertigungsgeräte. Die ersten Ergebnisse der in der Fabrikationsgrundkonfiguration erzeugten Strukturen, also ohne Aberrationskorrektur und ohne STED Fokus, sind im Hinblick auf die lateral-omnidirektionale Auflösungsbestimmung vielversprechend. Sowohl generelle Richtungsabhängigkeiten der Geräte, als auch Materialantworten, z.B. von Photolacken



**Abbildung 7.1: Aktuelle Forschungsfelder mit Bezug zur Zwei-Photonen Laserlithographie.** Im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 926 der TUK findet die Zwei-Photonen Laserlithographie zur Zeit Anwendung in der Fertigung von (a) Normalen für die (axiale) Kalibrierung optischer Kohärenztomographen, (b) Stempeln für Mikropartikel zu deren Rotationsanalyse, (c) in der Erzeugung von Topographien zur gezielten Bakterienanlagerung sowie (d) zur galvanischen Metallisierung der jeweiligen Mikrostrukturen.

bei der Herstellung, werden durch dieses Normal abgebildet und erlauben eine deutlich realitätsnähere Charakterisierung der Geräte. Zudem wurde die Notwendigkeit der Aberrationskorrektur und STED Konfiguration deutlich: Ohne diese Fabrikationsverbesserungen ist die Auflösung der Kalibrierkörper aktuell kaum besser als die der zu kalibrierenden Messgeräte. Um auch in Zukunft eine präzise Kalibrierung ebendieser zu gewährleisten, müssen die Maßverkörperungen entsprechend höher aufgelöst strukturiert sein, was durch die o.g. Aspekte erreicht wird.

Die Auflösungskalibrierung entlang der axialen Achse ist die vorerst letzte, fehlende metrologische Kenngröße und somit ein potenziell entscheidendes zukünftiges Forschungsfeld sowohl für die ISO-Normung als auch für die entsprechende Normalerzeugung. Erste Schritte in diesem Zusammenhang sind in Abbildung 7.1 a gezeigt. Zur Kalibrierung der axialen Auflösung und Präzision optischer Kohärenztomographen (OCT) werden beispielsweise Strukturen mit definierter Dicke in unterschiedlichen Höhen benötigt. Die (schräge) lichtmikroskopische Aufnahme solcher laserlithographisch gefertigter Strukturen zeigt die prinzipielle Machbarkeit und offenbart das weitere Entwicklungspotential und die Etablierung der additiven Fertigung auf dem Gebiet der Metrologie.

Darüber hinaus findet die Zwei-Photonen Laserlithographie unter anderem im Rahmen des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) geförderten Sonderforschungsbereichs (SFB) 926 der TU Kaiserslautern unterschiedliche weitere Anwendungen auf dem Gebiet der Bauteiloberflächen und unterstreicht somit die Vielseitigkeit der Herstellungsmethode. So können beispielsweise lithographisch gefertigte polymere Stempelstrukturen (Abb. 7.1 b) mit Tinte befüllt werden. Aufgrund des Designs der Strukturen kann die Tinte durch die

entsprechenden Schlitze ablaufen, sodass es effektiv zu einer Benetzung der Stempeloberfläche kommt. Mithilfe einer Mikropinzette können daraufhin sphärische Mikropartikel in die Stempelmulde deponiert werden. Anschließend zeigen diese eine entsprechende farbliche Markierung (rechts dargestellt) und können in Hinblick auf ihre Rotationseigenschaften und -änderungen bei elastischen Stößen, z.B. mit einer mikrostrukturierten Oberfläche analysiert werden. Auf der Partikeldurchmesserskala von einigen Millimetern ist diese Interaktion von Partikel und Oberfläche in der Literatur bereits ausführlich charakterisiert<sup>[270]</sup>, jedoch noch nicht auf der Mikroskala.

Ein weiteres Beispiel ist die gezielte Anhaftung von Bakterienzellen<sup>[271]</sup>, wie dem in Abbildung 7.1 c gezeigten *Staphylococcus sciuri*. Eine periodische Anordnung polymerer Halbkugeln auf einem sogenannten Schwingquarz mit Titanoberfläche erlaubt in Kombination mit einer Quarzkristall-Mikrowaage die präzise Bestimmung der auf dem Quarz befindlichen Masse durch die Detektion der entsprechenden Schwingungsfrequenzänderung (rechts). Bei der Fabrikation auf der Titanoberfläche kommt es wie in Abschnitt 3.2.3 skizziert durch die Reflektion des Anregungsfokus an der Grenzfläche zu Interferenzerscheinungen und einer Intensitätsnullstelle, sodass ein Photolack mit genügend hohem *proximity*-Effekt zur Herstellung der Probe benötigt wird. Durch die Strukturierung vergrößert sich die effektive Oberfläche der Probe, sodass sich Zellen vermehrt anhaften können (Abb. 7.1 c Mitte). Da die Dimensionen der Mikrostrukturen in der Größenordnung der Zellen liegen, findet sich hier außerdem in Abhängigkeit der gewählten Bakterienkultur eine weitere potenzielle Anwendung der schnellen STED inspirierten Fabrikationskonfiguration.

Als letztes Beispiel sei die aktuell untersuchte galvanische Abscheidung von Nickel genannt (Abb. 7.1 d). Dabei wird in einem ersten Ansatz zunächst das Negativ der gewünschten Mikrostruktur lithographisch gefertigt und mit einer leitfähigen Schicht besputtert, z.B. einige Nanometer Iridium. Anschließend kann die elektrische Abscheidung des Nickels erfolgen, sodass die Mikrostrukturen „aufgefüllt“ werden. Nach dem Entfernen vom Substrat und Herumdrehen der abgeschiedenen Nickelschicht ist die massive Metallstruktur zugänglich (rechts im Bild). Das Grundprinzip basiert dabei auf den Arbeiten von Gansel *et al.*<sup>[272]</sup> und wird aktuell auf weitere Photolacksysteme erweitert. Das Anwendungspotential dieser metallischen Mikrostrukturen liegt zum Beispiel in der gezielten Einstellung tribologischer Kennwerte zur Verschleißminimierung von Bauteiloberflächen oder der Härteerhöhung von Kalibriernormalen für den Einsatz in taktilen Messgeräten.

## Literaturverzeichnis

- [1] B. Meyerson, *Top 10 emerging technologies of 2015*, <https://www.weforum.org/agenda/2015/03/top-10-emerging-technologies-of-2015-2/>, aufgerufen am 14.08.2019, 2015.
- [2] EFI – Expertenkommission Forschung und Innovation, “Gutachten zu Forschung, Innovation und technologischer Leistungsfähigkeit Deutschlands 2015”, Berlin: EFI, Techn. Ber., 2015.
- [3] C. Weiss, *World’s first 3D-printed supercar aimed at shaking up the auto industry*, <https://newatlas.com/divergent-microfactories-blade-first-3d-printed-supercar/38201/>, aufgerufen am 14.08.2019, 2015.
- [4] R. Haria, *Nanoscribe Photonic Professional GT 3D printer produces microscopic molds in series*, <https://3dprintingindustry.com/news/3d-printer-nanoscribe-photonic-polymer-molds-125041/>, aufgerufen am 15.08.2019, 2017.
- [5] M. Kadic, T. Bückmann, N. Stenger, M. Thiel und M. Wegener, “On the practicality of pentamode mechanical metamaterials”, *Applied Physics Letters*, Jg. 100, Nr. 19, S. 191901, 2012.
- [6] G. Göring, P.-I. Dietrich, M. Blaicher, S. Sharma, J. G. Korvink, T. Schimmel, C. Koos und H. Hölscher, “Tailored probes for atomic force microscopy fabricated by two-photon polymerization”, *Applied Physics Letters*, Jg. 109, Nr. 6, S. 063101, 2016.
- [7] L. Joffe, “Invisalign®: early experiences”, *Journal of orthodontics*, Jg. 30, Nr. 4, S. 348–352, 2003.
- [8] L. Koch, S. Kuhn, H. Sorg, M. Gruene, S. Schlie, R. Gaebel, B. Polchow, K. Reimers, S. Stoelting, N. Ma, P. M. Vogt, G. Steinhoff und B. Chichkov, “Laser Printing of Skin Cells and Human Stem Cells”, *Tissue Engineering Part C: Methods*, Jg. 16, Nr. 5, S. 847–854, 2010.
- [9] D. G. Nguyen, J. Funk, J. B. Robbins, C. Crogan-Grundy, S. C. Presnell, T. Singer und A. B. Roth, “Bioprinted 3D primary liver tissues allow assessment of organ-level response to clinical drug induced toxicity in vitro”, *PloS one*, Jg. 11, Nr. 7, e0158674, 2016.
- [10] B. Leukers, H. Gülkan, S. H. Irsen, S. Milz, C. Tille, M. Schieker und H. Seitz, “Hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering made by 3D printing”, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Jg. 16, Nr. 12, S. 1121–1124, 2005.
- [11] M. Jejes, *Premiere at Hannover Messe: Fully 3D-Printed Electric Motors*, <https://www.tu-chemnitz.de/tu/pressestelle/aktuell/8718/en>, aufgerufen am 14.08.2019, 2018.
- [12] R. Lachmayer und R. B. Lippert, “Additive Manufacturing Quantifiziert”, *Additive Manufacturing Quantifiziert*, 2017.
- [13] S. Maruo, O. Nakamura und S. Kawata, “Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization”, *Optics letters*, Jg. 22, Nr. 2, S. 132–134, 1997.

- [14] M. Göppert-Mayer, "Über elementarakte mit zwei quantensprüngen", *Annalen der Physik*, Jg. 401, Nr. 3, S. 273–294, 1931.
- [15] E. Waller und G. von Freymann, "Spatio-temporal proximity characteristics in 3D  $\mu$ -printing via multi-photon absorption", *Polymers*, Jg. 8, Nr. 8, S. 297, 2016.
- [16] E. Abbe, "XV.—The Relation of Aperture and Power in the Microscope (continued)", *Journal of the royal microscopical society*, Jg. 3, Nr. 6, S. 790–812, 1883.
- [17] DIN EN ISO 25178-600, *Geometrical product specifications (GPS) - Surface texture: Areal - Part 600: Metrological characteristics for areal-topography measuring methods*. Beuth Verlag, Berlin, 2017.
- [18] L. Rayleigh, "XXXI. Investigations in optics, with special reference to the spectroscope", *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, Jg. 8, Nr. 49, S. 261–274, 1879.
- [19] C. M. Sparrow, "On spectroscopic resolving power", *The Astrophysical Journal*, Jg. 44, S. 76, 1916.
- [20] NobelPrize.org, Nobel Media AB, *The Nobel Prize in Chemistry 2014*, <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2014/summary/>, aufgerufen am 23.08.2019, 2014.
- [21] S. W. Hell und M. Kroug, "Ground-state-depletion fluorescence microscopy: A concept for breaking the diffraction resolution limit", *Applied Physics B*, Jg. 60, Nr. 5, S. 495–497, 1995.
- [22] T. A. Klar und S. W. Hell, "Subdiffraction resolution in far-field fluorescence microscopy", *Optics letters*, Jg. 24, Nr. 14, S. 954–956, 1999.
- [23] T. F. Scott, B. A. Kowalski, A. C. Sullivan, C. N. Bowman und R. R. McLeod, "Two-color single-photon photoinitiation and photoinhibition for subdiffraction photolithography", *Science*, Jg. 324, Nr. 5929, S. 913–917, 2009.
- [24] L. Li, R. R. Gattass, E. Gershgoren, H. Hwang und J. T. Fourkas, "Achieving  $\lambda/20$  resolution by one-color initiation and deactivation of polymerization", *Science*, Jg. 324, Nr. 5929, S. 910–913, 2009.
- [25] J. Fischer, G. von Freymann und M. Wegener, "The materials challenge in diffraction-unlimited direct-laser-writing optical lithography", *Advanced materials*, Jg. 22, Nr. 32, S. 3578–3582, 2010.
- [26] Y. Cao, Z. Gan, B. Jia, R. A. Evans und M. Gu, "High-photosensitive resin for super-resolution direct-laser-writing based on photoinhibited polymerization", *Optics express*, Jg. 19, Nr. 20, S. 19 486–19 494, 2011.
- [27] J. Fischer und M. Wegener, "Three-dimensional direct laser writing inspired by stimulated-emission-depletion microscopy [Invited]", *Opt. Mater. Express*, Jg. 1, Nr. 4, S. 614–624, 2011.
- [28] J. Fischer, "Three-dimensional optical lithography beyond the diffraction limit", Diss., Karlsruher Institut für Technologie, KIT, 2012.
- [29] J. Fischer und M. Wegener, "Three-dimensional optical laser lithography beyond the diffraction limit", *Laser & Photonics Reviews*, Jg. 7, Nr. 1, S. 22–44, 2013.
- [30] R. Wollhofen, J. Katzmann, C. Hrelescu, J. Jacak und T. A. Klar, "120 nm resolution and 55 nm structure size in STED-lithography", *Opt. Express*, Jg. 21, Nr. 9, S. 10 831–10 840, 2013.



- [31] T. A. Klar, R. Wollhofen und J. Jacak, "Sub-Abbe resolution: from STED microscopy to STED lithography", *Physica Scripta*, Jg. 2014, Nr. T162, S. 014 049, 2014.
- [32] D. Wildanger, B. R. Patton, H. Schill, L. Marseglia, J. Hadden, S. Knauer, A. Schönle, J. G. Rarity, J. L. O'Brien und S. W. Hell, "Solid Immersion Facilitates Fluorescence Microscopy with Nanometer Resolution and Sub-Ångström Emitter Localization", *Advanced Materials*, Jg. 24, Nr. 44, OP309–OP313, 2012.
- [33] J. O. Smith, *Mathematics of the Discrete Fourier Transform (DFT)*. W3K Publishing, 2007.
- [34] DIN EN ISO 25178-70, *Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Oberflächenbeschaffenheit: Flächenhaft - Teil 70: Maßverkörperungen*. Beuth Verlag, Berlin, 2014.
- [35] Bureau International des Poids et Mesures (BIPM), *What is metrology? Celebration of the signing of the Metre Convention, World Metrology Day 2004*, <https://web.archive.org/web/20110927012931/http://www.bipm.org/en/convention/wmd/2004/>, aufgerufen am 08.10.2019, 2004.
- [36] Bureau International des Poids et Mesures (BIPM), *International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM)*, Version 3, Bureau International des Poids et Mesures (BIPM), 2008.
- [37] B. Brinkmann, *Internationales Wörterbuch der Metrologie - Grundlegende und allgemeine Begriffe und zugeordnete Benennungen (VIM)*. Beuth Verlag, Berlin, 2007.
- [38] T. Bayes, "LII. An essay towards solving a problem in the doctrine of chances. By the late Rev. Mr. Bayes, FRS communicated by Mr. Price, in a letter to John Canton, AMFR S", *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, Nr. 53, S. 370–418, 1763.
- [39] Measurement Science Conference, *History of Metrology*, <https://web.archive.org/web/20170301094329/http://www.msc-conf.com/history-of-metrology/>, aufgerufen am 09.10.2019, 2017.
- [40] M. Goldsmith, *A Beginner's Guide to Measurement*, Measurement Good Practice Guide No. 118, Version 3, 2010.
- [41] La metrologie française, *History of measurement*, <https://web.archive.org/web/20110425025041/http://www.french-metrology.com/en/history/history-mesurement.asp>, aufgerufen am 09.10.2019.
- [42] D. Placko u. a., *Metrology in Industry: The key for quality*. John Wiley & Sons, 2013.
- [43] Bureau International des Poids et Mesures (BIPM), *List of Metrology Areas*, <http://kcdb.bipm.org/appendixc/>, aufgerufen am 09.10.2019, 2004.
- [44] Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), *Kilogramm und Mol: Atome zählen*, <https://www.ptb.de/cms/de/forschung-entwicklung/forschung-zum-neuen-si/ptb-experimente/kilogramm-und-mol-atome-zaehlen.html>, aufgerufen am 09.10.2019, 2019.
- [45] Bureau International des Poids et Mesures (BIPM), *The BIPM Kibble balance (watt balance)*, <https://www.bipm.org/en/bipm/mass/watt-balance/>, aufgerufen am 09.10.2019.
- [46] Bureau International des Poids et Mesures (BIPM), *International Avogadro Project*, <https://www.bipm.org/en/bipm/mass/avogadro/>, aufgerufen am 09.10.2019.

- [47] H. Czichos, T. Saito und L. E. Smith, *Springer handbook of metrology and testing*. Springer Science & Business Media, 2011.
- [48] J. G. Webster und H. Eren, *Measurement, instrumentation, and sensors handbook: spatial, mechanical, thermal, and radiation measurement*. CRC press, 2016.
- [49] P. Howarth, F. Redgrave, P. Germany, S. Madsen und S. Grafisk, "Metrology - in short, 3rd edition", *EURAMET project*, Jg. 1011, 2008.
- [50] Bureau International des Poids et Mesures (BIPM), *26th CGPM (2018) - Resolutions adopted / Résolutions adoptées*. <https://www.bipm.org/utills/common/pdf/CGPM-2018/26th-CGPM-Resolutions.pdf>, aufgerufen am 10.10.2019, 2018.
- [51] Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM), *Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement*, [https://www.bipm.org/utills/common/documents/jcgm/JCGM\\_100\\_2008\\_E.pdf](https://www.bipm.org/utills/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf), aufgerufen am 11.10.2019, 2008.
- [52] Bureau International des Poids et Mesures (BIPM), *International Organization for Standardization (ISO)*, <https://www.bipm.org/en/worldwide-metrology/liaisons/iso.html>, aufgerufen am 11.10.2019.
- [53] Christina Tippmann, *The National Quality Infrastructure*, [https://web.archive.org/web/20170306130935/https://innovationpolicyplatform.org/sites/default/files/rdf\\_imported\\_documents/TheNationalQualityInfrastructure.pdf](https://web.archive.org/web/20170306130935/https://innovationpolicyplatform.org/sites/default/files/rdf_imported_documents/TheNationalQualityInfrastructure.pdf), aufgerufen am 10.10.2019, 2013.
- [54] DIN 1319-1, *Grundlagen der Meßtechnik - Teil 1: Grundbegriffe*. Beuth Verlag, Berlin, 1995.
- [55] R. Leach, *Fundamental principles of engineering nanometrology*. Elsevier, 2014.
- [56] R. Krüger-Sehm, P. Bakucz, L. Jung und H. Wilhelms, "Chirp-Kalibriernormale für Oberflächenmessgeräte (Chirp calibration standards for surface measuring instruments)", *tm-Technisches Messen*, Jg. 74, Nr. 11, S. 572–576, 2007.
- [57] U. Brand, T. Kleine-Besten und H. Schwenke, "Development of a special CMM for dimensional metrology on microsystem components", in *Proc. ASPE Conf., Scottsdale, Arizona, 22th-27th Oct*, 2000, S. 542–546.
- [58] M. Eifler, F. Schneider, J. Seewig, B. Kirsch und J. C. Aurich, "Manufacturing of new roughness standards for the linearity of the vertical axis—Feasibility study and optimization", *Engineering Science and Technology, an International Journal*, Jg. 19, Nr. 4, S. 1993–2001, 2016.
- [59] W. Hillmann, V. Jäger und M. Krystek, "Superfeine Rauhnormale mit unregelmäßigem Profil zum Kalibrieren von mechanisch und optisch antastenden Oberflächenmeßgeräten", *qz - Qualität und Zuverlässigkeit*, Jg. 42, Nr. 1, S. 76–79, 1997.
- [60] J. Frühauf und S. Krönert, "Linear silicon gratings with different profiles: Trapezoidal, triangular, rectangular, arched", in *X. International Colloquium on Surfaces, Proceedings Chemnitz University of Technology*, 2004.
- [61] J. Frühauf und S. Krönert, "Wet etching of silicon gratings with triangular profiles", *Microsystem Technologies*, Jg. 11, Nr. 12, S. 1287–1291, 2005.
- [62] J. Häsing, "Herstellung und Eigenschaften von Referenznormalen für das Einstellen von Oberflächenmeßgeräten", *Werkstattstechnik*, Jg. 55, Nr. 8, 1965.
- [63] H. H. Gatzert und C. Kourouklis, "The fabrication of nano-roughness standards for the calibration of atomic force microscopes", in *Proc. ASPE 16th Annual Meeting*, 2001, S. 493–6.

- [64] DIN EN ISO 5436-1, *Geometrical Product Specifications (GPS) - Surface texture: Profile method; Measurement standards - Part 1: Material measures*. Beuth Verlag, Berlin, 2000.
- [65] S. Pehnelt, W. Osten und J. Seewig, "Comparative analysis of optical surface measuring systems with a chirp calibration standard", *tm-Technisches Messen*, Jg. 78, Nr. 10, S. 457–462, 2011.
- [66] A. Fujii, H. Suzuki und K. Yanagi, "Development of measurement standards for verifying functional performance of surface texture measuring instruments", in *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing, Bd. 311, 2011, S. 012 009.
- [67] Physikalisch-Technische Bundesanstalt, *Physikalisch-Technische Bundesanstalt Jahresbericht 2012*, [https://www.ptb.de/cms/fileadmin/internet/publikationen/jahresberichte/pdf\\_jahresberichte/jahresbericht\\_2012.pdf](https://www.ptb.de/cms/fileadmin/internet/publikationen/jahresberichte/pdf_jahresberichte/jahresbericht_2012.pdf), aufgerufen am 14.08.2019, 2012.
- [68] J. Seewig, M. Eifler und G. Wiora, "Unambiguous evaluation of a chirp measurement standard", *Surface Topography: Metrology and Properties*, Jg. 2, Nr. 4, S. 045 003, 2014.
- [69] R. Krüger-Sehm, J. Frühauf und T. Dziomba, "Determination of the short wavelength cutoff of interferential and confocal microscopes", *Wear*, Jg. 264, Nr. 5-6, S. 439–443, 2008.
- [70] L. Koenders, "Preliminary Comparison on Nanometrology According to the Rules of CCL Key Comparisons", *Nano*, Jg. 2,
- [71] L. Koenders und G. Wilkening, "Supplementary comparison in the field of nanometrology: step height (NANO 2)", *XI. Int. Col. on Surfaces, Part II*, S. 139–145, 2004.
- [72] R. Leach und C. Giusca, "Calibration of optical surface topography measuring instruments", in *Optical Measurement of Surface Topography*, Springer, 2011, S. 49–70.
- [73] K. J. Kim, C. S. Jung und T. E. Hong, "A new method for the calibration of the vertical scale of a stylus profilometer using multiple delta-layer films", *Measurement Science and Technology*, Jg. 18, Nr. 9, S. 2750, 2007.
- [74] VDI/VDE 2655 Blatt 1.1, *Optische Messtechnik an Mikrotopographien - Kalibrieren von Interferenzmikroskopen und Tiefeneinstellnormalen für die Rauheitsmessung*. Beuth Verlag, Berlin, 2008.
- [75] J. Song, "Random profile precision roughness calibration specimens", *Surface Topography*, Jg. 1, Nr. 1, 1988.
- [76] C. Kourouklis, "Entwicklung und Fertigung von Nano-Raunormalen", Diss., Leibniz Universität Hannover, 2007.
- [77] R. Krüger-Sehm, T. Dziomba und G. Dai, "Profile assessment of nano roughness standards by contact and non-contact methods", *Proc. 11th Int. Coll. on Surfaces (Chemnitz)*, S. 31–40, 2004.
- [78] P. Rubert und C. Frenzel, "The use of standard specimens to check stylus tip size in surface measuring instruments", in *XI International Colloquium on Surfaces, Chemnitz (Germany)*, 2004, S. 129–138.
- [79] M. Franke, O. Jusko, M. Krystek, M. Neugebauer, U. Neuschaefer-Rube und F. Wäldele, "Artefacts and test procedures for contour measuring instruments", in *Proceedings of the XI International Colloquium on Surfaces ICS, Chemnitz*, Bd. 2, 2004, S. 102–107.

- [80] M. Neugebauer und U. Neuschaefer-Rube, "Vergleichsmessungen mit optischen Koordinatenmessgeräten an einem speziellen 2D-Konturnormal", CM-P00061938, Techn. Ber., 2005.
- [81] J. F. Ville, "Calibration Procedures for Stylus and Optical", *Advanced Techniques for Assessment Surface Topography: Development of a Basis for 3D Surface Texture StandardsSSurfstand*, S. 119, 2003.
- [82] Rubert & Co Ltd, <http://www.rubert.co.uk/reference-specimens/>, aufgerufen am 24.07.2019.
- [83] Halle Präzisions-Kalibriernormale, <http://www.halle-normale.de/framesets/english/products/products.html>, aufgerufen am 24.07.2019.
- [84] SiMetrics GmbH, <http://www.simetrics.de/en/produkte.html>, aufgerufen am 24.07.2019.
- [85] J. Frühauf, R. Krüger-Sehm, A. Felgner und T. Dziomba, "Areal roughness standards", in *Proc. 12th Int. Conf. EUSPEN,(Stockholm, Sweden, 4–7 Jun)*, 2012, S. 133–6.
- [86] K. Nemoto, K. Yanagi, M. Aketagawa, I. Yoshida, M. Uchidate, T. Miyaguchi und H. Maruyama, "Development of a roughness measurement standard with irregular surface topography for improving 3D surface texture measurement", *Measurement Science and Technology*, Jg. 20, Nr. 8, S. 084 023, 2009.
- [87] R. Leach, C. Giusca, K. Rickens, O. Riemer und P. Rubert, "Development of material measures for performance verifying surface topography measuring instruments", *Surface Topography: Metrology and Properties*, Jg. 2, Nr. 2, S. 025 002, 2014.
- [88] M. Uchidate, K. Yanagi, I. Yoshida, T. Shimizu und A. Iwabuchi, "Generation of 3D random topography datasets with periodic boundaries for surface metrology algorithms and measurement standards", *Wear*, Jg. 271, Nr. 3-4, S. 565–570, 2011.
- [89] Y. Chen, X. Zhang, T. Luo, X. Liu und W. Huang, "Fabrication and characterization of areal roughness specimens for applications in scanning probe microscopy", *Measurement Science and Technology*, Jg. 24, Nr. 5, S. 055 402, 2013.
- [90] R. Volk und S. Feifel, "Full Scale Calibration of a Combined Tactile Contour and Roughness Measurement Device", in *Key Engineering Materials*, Trans Tech Publ, Bd. 613, 2014, S. 94–100.
- [91] C. L. Giusca, R. K. Leach und F. Helery, "Calibration of the scales of areal surface topography measuring instruments: part 2. Amplification, linearity and squareness", *Measurement Science and Technology*, Jg. 23, Nr. 6, S. 065 005, 2012.
- [92] Ö. Tan, "Characterization of Micro- and Nanometer Resolved Technical Surfaces with Function-oriented Parameters", Diss., Universität Erlangen-Nürnberg, 2012.
- [93] C. L. Giusca und R. K. Leach, "Calibration of the scales of areal surface topography measuring instruments: part 3. Resolution", *Measurement Science and Technology*, Jg. 24, Nr. 10, S. 105 010, 2013.
- [94] C. L. Giusca, R. K. Leach, F. Helary, T. Gutauskas und L. Nimishakavi, "Calibration of the scales of areal surface topography-measuring instruments: part 1. Measurement noise and residual flatness", *Measurement Science and Technology*, Jg. 23, Nr. 3, S. 035 008, 2012.
- [95] T. Dziomba, L. Koenders, H. Danzebrink und G. Wilkening, "Lateral & vertical calibration of scanning probe microscopes and their measurement uncertainty", in *Proceed. of the XIth Int. Colloq. on Surfaces, Chemnitz, Germany*, 2004, S. 117–128.

- [96] G. Dai, L. Jung, F. Pohlenz, H.-U. Danzebrink, R. Krüger-Sehm, K. Hasche und G. Wilkening, "Measurement of micro-roughness using a metrological large range scanning force microscope", *Measurement Science and Technology*, Jg. 15, Nr. 10, S. 2039, 2004.
- [97] M. Eifler, "Modellbasierte Entwicklung von Kalibriernormalen zur geometrischen Produktspezifikation", Diss., Technische Universität Kaiserslautern, 2016.
- [98] DIN EN ISO 4287, *Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren - Benennungen, Definitionen und Kenngrößen der Oberflächenbeschaffenheit*. Beuth Verlag, Berlin, 2010.
- [99] DIN EN ISO 25178-603, *Geometrical product specifications (GPS) - Surface texture: Areal - Part 603: Nominal characteristics of non-contact (phase-shifting interferometric microscopy) instruments*, Beuth Verlag, Berlin, 2013.
- [100] R. Lachmayer, R. B. Lippert und T. Fahlbusch, *3D-Druck beleuchtet*, 1. Aufl. Springer, 2016.
- [101] Nanoscribe GmbH, *Photonic Professional (GT) User Manual*, Nanoscribe GmbH, Deutschland.
- [102] H. Duan, D. Winston, J. K. Yang, B. M. Cord, V. R. Manfrinato und K. K. Berggren, "Sub-10-nm half-pitch electron-beam lithography by using poly (methyl methacrylate) as a negative resist", *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, Jg. 28, Nr. 6, S. C6C58–C6C62, 2010.
- [103] K. Li, J. Li, C. Reardon, C. S. Schuster, Y. Wang, G. J. Triggs, N. Damnik, J. Muenchenberger, X. Wang, E. R. Martins u. a., "High speed e-beam writing for large area photonic nanostructures—a choice of parameters", *Scientific reports*, Jg. 6, S. 32945, 2016.
- [104] Y. Chen, H. Yue und X. Wang, "Microstructure, texture and tensile property as a function of scanning speed of Ti-47Al-2Cr-2Nb alloy fabricated by selective electron beam melting", *Materials Science and Engineering: A*, Jg. 713, S. 195–205, 2018.
- [105] C. Doñate-Buendía, F. Frömel, M. B. Wilms, R. Streubel, J. Tenkamp, T. Hupfeld, M. Nachev, E. Gökce, A. Weisheit, S. Barcikowski u. a., "Oxide dispersion-strengthened alloys generated by laser metal deposition of laser-generated nanoparticle-metal powder composites", *Materials & Design*, Jg. 154, S. 360–369, 2018.
- [106] X. Ni, D. Kong, W. Wu, L. Zhang, C. Dong, B. He, L. Lu, K. Wu und D. Zhu, "Corrosion behavior of 316L stainless steel fabricated by selective laser melting under different scanning speeds", *Journal of Materials Engineering and Performance*, Jg. 27, Nr. 7, S. 3667–3677, 2018.
- [107] E. Balliu, H. Andersson, M. Engholm, T. Öhlund, H.-E. Nilsson und H. Olin, "Selective laser sintering of inkjet-printed silver nanoparticle inks on paper substrates to achieve highly conductive patterns", *Scientific reports*, Jg. 8, Nr. 1, S. 10408, 2018.
- [108] S. Kirihaara, K. Nonaka, S. Kisanuki, H. Nozaki und K. Sakaguchi, "Ultraviolet Laser Lithography of Titania Photonic Crystals for Terahertz-Wave Modulation", *Materials*, Jg. 11, Nr. 5, S. 835, 2018.
- [109] A. Marino, C. Filippeschi, G. G. Genchi, V. Mattoli, B. Mazzolai und G. Ciofani, "The Osteoprint: a bioinspired two-photon polymerized 3-D structure for the enhancement of bone-like cell differentiation", *Acta biomaterialia*, Jg. 10, Nr. 10, S. 4304–4313, 2014.

- [110] J. K. Gansel, M. Latzel, A. Frölich, J. Kaschke, M. Thiel und M. Wegener, "Tapered gold-helix metamaterials as improved circular polarizers", *Applied Physics Letters*, Jg. 100, Nr. 10, S. 101 109, 2012.
- [111] N. GmbH, *A wide range of applications in research, prototyping and production processes*, <https://www.nanoscribe.com/en/applications>, aufgerufen am 02.09.2019, 2019.
- [112] T. Frenzel, M. Kadic und M. Wegener, "Three-dimensional mechanical metamaterials with a twist", *Science*, Jg. 358, Nr. 6366, S. 1072–1074, 2017.
- [113] S. Thiele, K. Arzenbacher, T. Gissibl, H. Giessen und A. M. Herkommer, "3D-printed eagle eye: Compound microlens system for foveated imaging", *Science advances*, Jg. 3, Nr. 2, e1602655, 2017.
- [114] C. De Marco, C. C. Alcântara, S. Kim, F. Briatico, A. Kadioglu, G. de Bernardis, X. Chen, C. Marano, B. J. Nelson und S. Pané, "Indirect 3D and 4D Printing of Soft Robotic Microstructures", *Advanced Materials Technologies*, S. 1900 332, 2019.
- [115] G. von Freymann, *Metamaterials and photonic crystals*. Postgraduate distance studies science & engineering, 2014.
- [116] J. U. Surjadi, L. Gao, H. Du, X. Li, X. Xiong, N. X. Fang und Y. Lu, "Mechanical metamaterials and their engineering applications", *Advanced Engineering Materials*, Jg. 21, Nr. 3, S. 1800 864, 2019.
- [117] S. Tibbits, "4D printing: multi-material shape change", *Architectural Design*, Jg. 84, Nr. 1, S. 116–121, 2014.
- [118] E. H. Waller und G. von Freymann, "From photoinduced electron transfer to 3D metal microstructures via direct laser writing", *Nanophotonics*, Jg. 7, Nr. 7, S. 1259–1277, 2018.
- [119] W.-E. Lu, Y.-L. Zhang, M.-L. Zheng, Y.-P. Jia, J. Liu, X.-Z. Dong, Z.-S. Zhao, C.-B. Li, Y. Xia, T.-C. Ye u. a., "Femtosecond direct laser writing of gold nanostructures by ionic liquid assisted multiphoton photoreduction", *Optical Materials Express*, Jg. 3, Nr. 10, S. 1660–1673, 2013.
- [120] Nanoscribe GmbH, *IP-L 780 Datenblatt*, Version 1/11, Nanoscribe GmbH, Deutschland.
- [121] M. Born und R. Oppenheimer, "Zur Quantentheorie der Molekeln", *Annalen der physik*, Jg. 389, Nr. 20, S. 457–484, 1927.
- [122] J. E. Jones, "On the determination of molecular fields.—II. From the equation of state of a gas", *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, Jg. 106, Nr. 738, S. 463–477, 1924.
- [123] J. Franck und E. Dymond, "Elementary processes of photochemical reactions", *Transactions of the Faraday Society*, Jg. 21, Nr. February, S. 536–542, 1926.
- [124] E. Condon, "A theory of intensity distribution in band systems", *Physical Review*, Jg. 28, Nr. 6, S. 1182, 1926.
- [125] J. Fischer, J. B. Mueller, J. Kaschke, T. J. Wolf, A.-N. Unterreiner und M. Wegener, "Three-dimensional multi-photon direct laser writing with variable repetition rate", *Optics express*, Jg. 21, Nr. 22, S. 26 244–26 260, 2013.
- [126] W. Demtröder, *Experimentalphysik 2 - Elektrizität und Optik*, 6. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer Spektrum, 2017.

- [127] R. Wollhofen, B. Buchegger, C. Eder, J. Jacak, J. Kreutzer und T. A. Klar, "Functional photoresists for sub-diffraction stimulated emission depletion lithography", *Optical Materials Express*, Jg. 7, Nr. 7, S. 2538–2559, 2017.
- [128] N. Corp., *Application Note Two-Photon Excited Fluorescence Microscopy*, [https://www.spectra-physics.com/assets/client\\_files/files/documents/AppsNote32.pdf](https://www.spectra-physics.com/assets/client_files/files/documents/AppsNote32.pdf), aufgerufen am 06.09.2019, 2007.
- [129] E. H. Waller, "Structured light in direct laser writing", Diss., Technische Universität Kaiserslautern, 2015.
- [130] D. Wöhrle, M. W. Tausch und W.-D. Stohrer, *Photochemie: Konzepte, Methoden, Experimente*. John Wiley & Sons, 2012.
- [131] J. Guillet, "Polymer photophysics and photochemistry", 1985.
- [132] J. J. McKetta Jr, *Encyclopedia of Chemical Processing and Design: Volume 36-Phosphorus to Pipeline Failure: Subsidence Strains*. CRC press, 1990.
- [133] J. H. Lambert, *Photometria, sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbræ*. Sumptibus Vidæ Eberhardi Klett, 1760.
- [134] A. Beer, "Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten", *Annalen der Physik und Chemie Physik*, Jg. 162, S. 78–88, 1852.
- [135] K Schwarzschild, "On the Effect of Intermittent Exposure on Bromide of Silver Gelatine", *The Astrophysical Journal*, Jg. 11, S. 92, 1900.
- [136] P. Delrot, D. Loterie, D. Psaltis und C. Moser, "Single-photon three-dimensional microfabrication through a multimode optical fiber", *Optics express*, Jg. 26, Nr. 2, S. 1766–1778, 2018.
- [137] D. T. T. Nguyen, Q. C. Tong, I. Ledoux-Rak und N. D. Lai, "One-step fabrication of submicrostructures by low one-photon absorption direct laser writing technique with local thermal effect", *Journal of Applied Physics*, Jg. 119, Nr. 1, S. 013 101, 2016.
- [138] W. Heisenberg, "Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik", in *Original Scientific Papers Wissenschaftliche Originalarbeiten*, Springer, 1985, S. 478–504.
- [139] L. Yang, A. Münchinger, M. Kadic, V. Hahn, F. Mayer, E. Blasco, C. Barner-Kowollik und M. Wegener, "On the Schwarzschild Effect in 3D Two-Photon Laser Lithography", *Advanced Optical Materials*, S. 1901040, 2019.
- [140] J. C. Maxwell, "VIII. A dynamical theory of the electromagnetic field", *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, Nr. 155, S. 459–512, 1865.
- [141] B. E. A. Saleh und M. C. Teich, *Grundlagen der Photonik*, 2. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, 2008.
- [142] N. Bohr, R. Peierls und G. Placzek, "Nuclear reactions in the continuous energy region", in *Selected Scientific Papers Of Sir Rudolf Peierls: (With Commentary)*, World Scientific, 1997, S. 260–263.
- [143] A. Hayat, A. Nevet, P. Ginzburg und M. Orenstein, "Applications of two-photon processes in semiconductor photonic devices: invited review", *Semiconductor Science and Technology*, Jg. 26, Nr. 8, S. 083 001, 2011.
- [144] H.-B. Sun und S. Kawata, "Two-photon photopolymerization and 3D lithographic microfabrication", in *NMR • 3D Analysis • Photopolymerization*, Springer, 2004, S. 169–273.

- [145] A. Van de Nes, L. Billy, S. Pereira und J. Braat, "Calculation of the vectorial field distribution in a stratified focal region of a high numerical aperture imaging system", *Optics Express*, Jg. 12, Nr. 7, S. 1281–1293, 2004.
- [146] E. Wolf, "Electromagnetic diffraction in optical systems-I. An integral representation of the image field", *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, Jg. 253, Nr. 1274, S. 349–357, 1959.
- [147] B. Richards und E. Wolf, "Electromagnetic diffraction in optical systems, II. Structure of the image field in an aplanatic system", *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, Jg. 253, Nr. 1274, S. 358–379, 1959.
- [148] W. T. Welford, *Aberrations of optical systems*. Routledge, 2017.
- [149] J. W. Cooley und J. W. Tukey, "An algorithm for the machine calculation of complex Fourier series", *Mathematics of computation*, Jg. 19, Nr. 90, S. 297–301, 1965.
- [150] Nanoscribe GmbH, *NanoGuide*, Nanoscribe GmbH, Deutschland.
- [151] M. N. Polyanskiy, *Refractive index database*, <https://refractiveindex.info>, aufgerufen am 02.08.2019.
- [152] T. Baldacchini, *Three-dimensional microfabrication using two-photon polymerization: fundamentals, technology, and applications*. William Andrew, 2015.
- [153] T. J. Wolf, *Ultrafast photophysics and photochemistry of radical precursors in solution*. KIT Scientific Publishing, 2012.
- [154] R. G. Norrish und F. W. Kirkbride, "204. Primary photochemical processes. Part I. The decomposition of formaldehyde", *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, S. 1518–1530, 1932.
- [155] E. Frick, "Mechanistic Investigation of Photoinitiation Processes via PLP-ESI-MS", Diss., Karlsruher Institut für Technologie, KIT, 2016.
- [156] C Decker, "Photoinitiated crosslinking polymerisation", *Progress in polymer science*, Jg. 21, Nr. 4, S. 593–650, 1996.
- [157] G. Odian, *Principles of polymerization*. John Wiley & Sons, 2004.
- [158] C Decker, "Laser-induced curing of functional polymers", *Designed Monomers and Polymers*, Jg. 1, Nr. 1, S. 47–64, 1998.
- [159] G. Cox und C. J. Sheppard, "Practical limits of resolution in confocal and non-linear microscopy", *Microscopy research and technique*, Jg. 63, Nr. 1, S. 18–22, 2004.
- [160] G. von Freymann, V. Kitaev, B. V. Lotsch und G. A. Ozin, "Bottom-up assembly of photonic crystals", *Chemical Society Reviews*, Jg. 42, Nr. 7, S. 2528–2554, 2013.
- [161] B. E. Saleh und M. C. Teich, *Fundamentals of photonics*. John Wiley & Sons, 2019.
- [162] S. W. Hell und J. Wichmann, "Breaking the diffraction resolution limit by stimulated emission: stimulated-emission-depletion fluorescence microscopy", *Optics letters*, Jg. 19, Nr. 11, S. 780–782, 1994.
- [163] V. Okhonin, "Method of investigating specimen microstructure", *Patent SU*, Jg. 1-374992, 1986.
- [164] C. Z. M. GmbH, *The Stimulated Emission Depletion (STED) Concept*, <http://zeiss-campus.magnet.fsu.edu/tutorials/superresolution/stedconcept/indexflash.html>, aufgerufen am 17.09.2019.



- [165] G. G. Stokes, "XXX. On the change of refrangibility of light", *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, Nr. 142, S. 463–562, 1852.
- [166] A. Jablonski, "Efficiency of anti-Stokes fluorescence in dyes", *Nature*, Jg. 131, Nr. 3319, S. 839, 1933.
- [167] V. Westphal und S. W. Hell, "Nanoscale resolution in the focal plane of an optical microscope", *Physical review letters*, Jg. 94, Nr. 14, S. 143903, 2005.
- [168] J. Keller, A. Schönle und S. W. Hell, "Efficient fluorescence inhibition patterns for RESOLFT microscopy", *Optics express*, Jg. 15, Nr. 6, S. 3361–3371, 2007.
- [169] Z. Gan, Y. Cao, R. A. Evans und M. Gu, "Three-dimensional deep sub-diffraction optical beam lithography with 9 nm feature size", *Nature communications*, Jg. 4, S. 2061, 2013.
- [170] P. Mueller, M. Thiel und M. Wegener, "3D direct laser writing using a 405 nm diode laser", *Optics letters*, Jg. 39, Nr. 24, S. 6847–6850, 2014.
- [171] P. Müller, R. Müller, L. Hammer, C. Barner-Kowollik, M. Wegener und E. Blasco, "STED-Inspired Laser Lithography Based on Photoswitchable Spirothiopyran Moieties", *Chemistry of Materials*, Jg. 31, Nr. 6, S. 1966–1972, 2019.
- [172] E. H. Waller und G. von Freymann, "Multi foci with diffraction limited resolution", *Optics Express*, Jg. 21, Nr. 18, S. 21708–21713, 2013.
- [173] B. M. Hanser, M. G. Gustafsson, D. A. Agard und J. W. Sedat, "Phase retrieval for high-numerical-aperture optical systems", *Optics letters*, Jg. 28, Nr. 10, S. 801–803, 2003.
- [174] B. M. Hanser, M. G. Gustafsson, D. Agard und J. W. Sedat, "Phase-retrieved pupil functions in wide-field fluorescence microscopy", *Journal of microscopy*, Jg. 216, Nr. 1, S. 32–48, 2004.
- [175] R. Di Leonardo, F. Ianni und G. Ruocco, "Computer generation of optimal holograms for optical trap arrays", *Optics Express*, Jg. 15, Nr. 4, S. 1913–1922, 2007.
- [176] R. W. Gerchberg und O. W. Saxton, "A practical algorithm for the determination of phase from image and diffraction plane pictures", *Optik*, Jg. 35, S. 237–246, 1972.
- [177] E. P. Plueddemann, "Nature of adhesion through silane coupling agents", in *Silane coupling agents*, Springer, 1982, S. 111–139.
- [178] Nanoscribe GmbH, *IP Photoresins*, Nanoscribe GmbH, Deutschland.
- [179] Nanoscribe GmbH, *IP-S Datenblatt*, Version EN 1.1/2017, Nanoscribe GmbH, Deutschland.
- [180] Nanoscribe GmbH, *IP-L 780 Datenblatt*, Version EN 1.1/2017, Nanoscribe GmbH, Deutschland.
- [181] Nanoscribe GmbH, *IP-Dip Datenblatt*, Version EN 1.1/2017, Nanoscribe GmbH, Deutschland.
- [182] Coherent Inc., *Chameleon Ultra and Chameleon Vision Laser Operator's Manual*, Version Part No. 1086757 Rev AC, Coherent Inc., USA.
- [183] W. Demtröder, *Experimentalphysik 3 - Atome, Moleküle und Festkörper*, 5. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer Spektrum, 2016.
- [184] J. Kerr, "XL. A new relation between electricity and light: Dielectric media birefringent", *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, Jg. 50, Nr. 332, S. 337–348, 1875.

- [185] J. Kerr, "LIV. A new relation between electricity and light: Dielectric media birefringent (Second paper)", *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, Jg. 50, Nr. 333, S. 446–458, 1875.
- [186] Crystal Technology Inc., *Acousto-Optic application note – modulator model 3000 series*, Version DO-16-A, Crystal Technology Inc., USA.
- [187] W. H. Bragg und W. L. Bragg, "The reflection of X-rays by crystals", *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, Jg. 88, Nr. 605, S. 428–438, 1913.
- [188] E. H. Waller, M. Renner und G. von Freymann, "Active aberration- and point-spread-function control in direct laser writing", *Opt. Express*, Jg. 20, Nr. 22, S. 24 949–24 956, 2012.
- [189] P. J. Collings und M. Hird, *Introduction to liquid crystals: chemistry and physics*. CRC Press, 2017.
- [190] J. W. Goodman, *Introduction to Fourier Optics*, 4. Aufl. New York: W. H. Freeman und Company, 2017.
- [191] Hamamatsu Photonics K.K., *LCOS - Spatial Light Modulators*, <https://lcos.hamamatsu.com/jp/en/index.html>, aufgerufen am 14.08.2019, 2019.
- [192] Hamamatsu Photonics K.K., *LCOS-SLM X10468 Series Hardware instruction manual*, Version Doc. Version 2.8, Hamamatsu Photonics K.K., Japan.
- [193] Hamamatsu Photonics K.K., *Final inspection sheet X10468-02*, Hamamatsu Photonics K.K.
- [194] F. Träeger, *Handbook of Lasers and Optics*, 1. Aufl. New York: Springer, 2007.
- [195] E. Hecht, *Optik*, 5. Aufl. München: Oldenbourg Verlag, 2009.
- [196] E. Wehner, "Always in focus - how to avoid drifting", *G.I.T. Imaging & Microscopy*, Jg. 2, 2008.
- [197] T. Suntola und J. Antson, *Method for producing compound thin films*, US Patent 4,058,430, 1977.
- [198] S. M. George, "Atomic layer deposition: an overview", *Chemical reviews*, Jg. 110, Nr. 1, S. 111–131, 2009.
- [199] R. Wittig, E. Waller, G. von Freymann und R. Steiner, "Direct laser writing-mediated generation of standardized topographies for dental implant surface optimization", *Journal of Laser Applications*, Jg. 24, Nr. 4, S. 042 011, 2012.
- [200] J. K. Hohmann und G. von Freymann, "Influence of Direct Laser Written 3D Topographies on Proliferation and Differentiation of Osteoblast-Like Cells: Towards Improved Implant Surfaces", *Advanced Functional Materials*, Jg. 24, Nr. 42, S. 6573–6580, 2014.
- [201] P. Martin, "Ion-based methods for optical thin film deposition", *Journal of materials science*, Jg. 21, Nr. 1, S. 1–25, 1986.
- [202] H. Frey und G. Kienel, *Dünnschichttechnologie*. VDI-Verlag Düsseldorf, 1987, Bd. 130.
- [203] Hitachi High-Technologies Corp., *Ultra-high Resolution Scanning Electron Microscope - SU8000 Series*, Hitachi High-Technologies Corp., Japan.
- [204] Martin Dufek, *Helios NanoLab 450 / 450 S / 450 ML / 650 / 600i User Operation Manual*, Version 2, FEI Company, USA.

- [205] H. Goldmann, "Spaltlampenphotographie und - photometric", *Ophthalmologica*, Jg. 98, Nr. 5-6, S. 257–270, 1939, ISSN: 0030-3755.
- [206] NanoFocus AG, *Operation Manual  $\mu$ surf explorer*, Version 7.0, NanoFocus AG, Deutschland.
- [207] G. Binnig, C. F. Quate und C. Gerber, "Atomic Force Microscope", *Phys. Rev. Lett.*, Jg. 56, S. 930–933, 9 1986.
- [208] G. K. Binnig, *Atomic force microscope and method for imaging surfaces with atomic resolution*, US Patent 4,724,318, 1988.
- [209] G. Dai, H. Wolff, F. Pohlenz und H.-U. Danzebrink, "A metrological large range atomic force microscope with improved performance", *Review of Scientific Instruments*, Jg. 80, Nr. 4, S. 043702, 2009.
- [210] JPK Instruments AG, *NanoWizard AFM Handbook*, Version 2.2a, JPK Instruments AG, Deutschland.
- [211] Y. N. Denisyuk, "Photographic reconstruction of the optical properties of an object in its own scattered radiation field", in *Soviet Physics Doklady*, Bd. 7, 1962, S. 543.
- [212] Y. N. Denisyuk, "On the reproduction of the optical properties of an object by the wave field of its scattered radiation. Pt. I", *Opt. Spectrosc. Engl. Transl.*, Jg. 15, S. 279–284, 1963.
- [213] Y. N. Denisyuk, "On the reproduction of the optical properties of an object by the wave field of its scattered radiation. Pt. II", *Opt. Spectrosc. Engl. Transl.*, Jg. 18, S. 152–157, 1965.
- [214] B. J. Chang, R. Alferness und E. N. Leith, "Space-invariant achromatic grating interferometers: theory", *Applied optics*, Jg. 14, Nr. 7, S. 1592–1600, 1975.
- [215] E. N. Leith und G. J. Swanson, "Achromatic interferometers for white light optical processing and holography", *Applied optics*, Jg. 19, Nr. 4, S. 638–644, 1980.
- [216] Y.-S. Cheng und E. N. Leith, "Successive Fourier transformation with an achromatic interferometer", *Applied optics*, Jg. 23, Nr. 22, S. 4029–4033, 1984.
- [217] E. N. Leith und R. Hershey, "Transfer functions and spatial filtering in grating interferometers", *Applied optics*, Jg. 24, Nr. 2, S. 237–239, 1985.
- [218] Zygo Corp., *Nexview<sup>TM</sup> / NewView<sup>TM</sup> 8000 / ZeGage<sup>TM</sup> Objective Chart*, Version SS-0101, Zygo Corp.
- [219] J. Hering, E. H. Waller und G. V. Freymann, "Automated aberration correction of arbitrary laser modes in high numerical aperture systems", *Opt. Express*, Jg. 24, Nr. 25, S. 28 500–28 508, 2016.
- [220] Coherent Inc., *Operator's Manual. Vitarra Modelocked Ti:Sa Laser*, Version Part No. 1210871 Rev AA, Coherent Inc., USA.
- [221] Coherent Inc., *Introducing the Verdi G10 - Technology proven in the most noise sensitive applications*, <https://edge.coherent.com/assets/pdf/Verdi-G-Series-Lasers-Technology-Proven-in-the-Most-Noise-Sensitive-Applications.pdf>, aufgerufen am 20.06.2019.
- [222] C. Sheppard, "Approximate calculation of the reflection coefficient from a stratified medium", *Pure and Applied Optics: Journal of the European Optical Society Part A*, Jg. 4, Nr. 5, S. 665, 1995.
- [223] Hamamatsu Photonics K.K., *Final inspection sheet X10468-01*, Hamamatsu Photonics K.K.

- [224] J. Hering, *Aufbau und Inbetriebnahme einer SLM basierten STED-Lithographie*, Diplomarbeit, Kaiserslautern, Juli 2015.
- [225] R. Juškaitis und T. Wilson, "The measurement of the amplitude point spread function of microscope objective lenses", *J. Microsc.*, Jg. 189, Nr. 1, S. 8–11, 1998.
- [226] K. Ahi und M. Anwar, "Developing terahertz imaging equation and enhancement of the resolution of terahertz images using deconvolution", *Proc. SPIE 9856, Terahertz Physics, Devices, and Systems X: Advanced Applications in Industry and Defense*, S. 98 560, Mai 2016.
- [227] C. Solomon und T. Breckon, *Fundamentals of Digital Image Processing: A practical approach with examples in Matlab*. John Wiley & Sons, 2011.
- [228] F. von Zernike, "Beugungstheorie des Schneidenverfahrens und seiner verbesserten Form, der Phasenkontrastmethode", *Physica*, Jg. 1, Nr. 7-12, S. 689–704, 1934.
- [229] R. J. Noll, "Zernike polynomials and atmospheric turbulence", *JOSA*, Jg. 66, Nr. 3, S. 207–211, 1976.
- [230] D. Malacara, *Optical shop testing*. John Wiley & Sons, 2007, Bd. 59.
- [231] W. J. Smith, *Modern optical engineering*. Tata McGraw-Hill Education, 2008.
- [232] V. Sacek, *Notes on amateur telescope optics*, [https://www.telescope-optics.net/higher\\_order\\_spherical\\_aberration.htm](https://www.telescope-optics.net/higher_order_spherical_aberration.htm), aufgerufen am 04.06.2019, 2006.
- [233] E. H. Waller und G. von Freymann, "Independent spatial intensity, phase and polarization distributions", *Optics express*, Jg. 21, Nr. 23, S. 28 167–28 174, 2013.
- [234] A. Jesacher und M. J. Booth, "Parallel direct laser writing in three dimensions with spatially dependent aberration correction", *Opt. Express*, Jg. 18, Nr. 20, S. 21 090–21 099, 2010.
- [235] A. Jesacher, A. Schwaighofer, S. Fürhapter, C. Maurer, S. Bernet und M. Ritsch-Marte, "Wavefront correction of spatial light modulators using an optical vortex image", *Opt. Express*, Jg. 15, Nr. 9, S. 5801–5808, 2007.
- [236] R. A. Gonsalves, "Phase retrieval and diversity in adaptive optics", *Optical Engineering*, Jg. 21, Nr. 5, S. 215 829, 1982.
- [237] J. R. Fienup, "Phase-retrieval algorithms for a complicated optical system", *Applied optics*, Jg. 32, Nr. 10, S. 1737–1746, 1993.
- [238] D. Acton, D. Soltau und W. Schmidt, "Full-field wavefront measurements with phase diversity.", *Astronomy and Astrophysics*, Jg. 309, S. 661–672, 1996.
- [239] R. Lyon, J. Dorband und J. Hollis, "Hubble space telescope faint object camera calculated point-spread functions", *Applied optics*, Jg. 36, Nr. 8, S. 1752–1765, 1997.
- [240] J. Leach, M. R. Dennis, J. Courtial und M. J. Padgett, "Vortex knots in light", *New Journal of Physics*, Jg. 7, Nr. 1, S. 55, 2005.
- [241] R. McGorty, J. Schnitzbauer, W. Zhang und B. Huang, "Correction of depth-dependent aberrations in 3D single-molecule localization and super-resolution microscopy", *Optics letters*, Jg. 39, Nr. 2, S. 275–278, 2014.
- [242] A. von Diezmann, M. Y. Lee, M. D. Lew und W. Moerner, "Correcting field-dependent aberrations with nanoscale accuracy in three-dimensional single-molecule localization microscopy", *Optica*, Jg. 2, Nr. 11, S. 985–993, 2015.
- [243] Z. Wang, Y. Cai, Y. Liang, D. Dan, B. Yao und M. Lei, "Aberration correction method based on double-helix point spread function", *Journal of biomedical optics*, Jg. 24, Nr. 3, S. 031 005, 2018.

- [244] E. Hecht, *Optik, 4., überarbeitete Auflage*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2005.
- [245] W. Zinth und U. Zinth, *Optik: Lichtstrahlen–Wellen–Photonen*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2018.
- [246] J. W. Goodman, *Introduction to Fourier optics*, 3. Aufl. Roberts und Company Publishers, 2005.
- [247] E. T. Whittaker, “XVIII.—On the functions which are represented by the expansions of the interpolation-theory”, *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh*, Jg. 35, S. 181–194, 1915.
- [248] S. Ray, *Applied photographic optics*. Routledge, 2002.
- [249] M. Eifler, J. Seewig, J. Hering und G. von Freymann, “Calibration of z-axis linearity for arbitrary optical topography measuring instruments”, in *Optical Measurement Systems for Industrial Inspection IX*, International Society for Optics und Photonics, Bd. 9525, 2015, S. 952 510.
- [250] F. Ströer, J. Hering, M. Eifler, I. Raid, G. von Freymann und J. Seewig, “Ultrafast 3D high precision print of micro structures for optical instrument calibration procedures”, *Additive Manufacturing*, Jg. 18, S. 22–30, 2017.
- [251] J. Hering, M. Eifler, L. Hofherr, C. Ziegler, J. Seewig und G. von Freymann, “Two-photon laser lithography in optical metrology”, in *Advanced Fabrication Technologies for Micro/Nano Optics and Photonics XI*, International Society for Optics und Photonics, Bd. 10544, 2018, S. 1054 412.
- [252] M. Eifler, J. Hering, G. von Freymann und J. Seewig, “Manufacturing of the ISO 25178-70 material measures with direct laser writing: a feasibility study”, *Surface Topography: Metrology and Properties*, Jg. 6, Nr. 2, S. 024 010, 2018.
- [253] M. Eifler, J. Hering, G. von Freymann und J. Seewig, “Calibration sample for arbitrary metrological characteristics of optical topography measuring instruments”, *Optics express*, Jg. 26, Nr. 13, S. 16 609–16 623, 2018.
- [254] M. Eifler, F. Ströer, J. Hering, G. von Freymann und J. Seewig, “User-oriented evaluation of the metrological characteristics of areal surface topography measuring instruments”, in *Optical Measurement Systems for Industrial Inspection XI*, International Society for Optics und Photonics, Bd. 11056, 2019, 110560Y.
- [255] DIN EN ISO 25178-2, *Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Oberflächenbeschaffenheit: Flächenhaft - Teil 2: Begriffe und Oberflächen-Kenngrößen*. Beuth Verlag, Berlin, 2012.
- [256] R. K. Leach, C. L. Giusca und P. Rubert, “A single set of material measures for the calibration of areal surface topography measuring instruments: the NPL Areal Bento Box”, *Proc. Met. & Props*, Jg. 23, S. 406–413, 2013.
- [257] G. Dai, F. Pohlentz, T. Dziomba, M. Xu, A. Diener, L. Koenders und H.-U. Danzebrink, “Accurate and traceable calibration of two-dimensional gratings”, *Measurement Science and Technology*, Jg. 18, Nr. 2, S. 415, 2007.
- [258] G. V. Samsonov, *Handbook of the Physicochemical Properties of the Elements*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [259] Engelhard Technical Bulletin, *The PGM Database*, <http://pgmdatabase.com/jmpgm/index.jsp>, aufgerufen am 29.07.2019, 1965.
- [260] K. Klauer, M. Eifler, F. Schneider, J. Seewig und J. Aurich, “Ageing of roughness artefacts—impact on the measurement results”, in *Proc. of euspen’s 17th Int. Conf. & Exhibition, Hannover*, 2017, S. 403–404.

- [261] DIN EN ISO 11607-1, *Verpackungen für in der Endverpackung zu sterilisierende Medizinprodukte - Teil 1: Anforderungen an Materialien, Sterilbarrieresysteme und Verpackungssysteme*. Beuth Verlag, Berlin, 2017.
- [262] S. Arrhenius, "Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren", *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Jg. 4, Nr. 1, S. 226–248, 1889.
- [263] E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2019.
- [264] J. Janting, J. G. Theander und H. Egesborg, "On Thermal Acceleration of Medical Device Polymer Aging", *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, 2019.
- [265] J. S. Oakdale, J. Ye, W. L. Smith und J. Biener, "Post-print UV curing method for improving the mechanical properties of prototypes derived from two-photon lithography", *Optics express*, Jg. 24, Nr. 24, S. 27 077–27 086, 2016.
- [266] P. F. Dunn und M. P. Davis, *Measurement and data analysis for engineering and science*. CRC press, 2017.
- [267] P. De Groot und X. C. de Lega, "Interpreting interferometric height measurements using the instrument transfer function", in *Fringe 2005*, Springer, 2006, S. 30–37.
- [268] R. F. Graf, *Modern dictionary of electronics*. Elsevier, 1999.
- [269] S.-Q. Li, X. Xu, R. M. Veetil, V. Valuckas, R. Paniagua-Domínguez und A. I. Kuznetsov, "Phase-only transmissive spatial light modulator based on tunable dielectric metasurface", *Science*, Jg. 364, Nr. 6445, S. 1087–1090, 2019.
- [270] S. Antonyuk, S. Heinrich, J. Tomas, N. G. Deen, M. S. van Buijtenen und J. Kuipers, "Energy absorption during compression and impact of dry elastic-plastic spherical granules", *Granular Matter*, Jg. 12, Nr. 1, S. 15–47, 2010.
- [271] J. K. Hohmann und G. von Freymann, "Influence of Direct Laser Written 3D Topographies on Proliferation and Differentiation of Osteoblast-Like Cells: Towards Improved Implant Surfaces", *Advanced Functional Materials*, Jg. 24, Nr. 42, S. 6573–6580, 2014.
- [272] J. K. Gansel, "Helical Optical Metamaterials", Diss., Karlsruher Institut für Technologie, KIT, 2012.

# Danksagung

An erster Stelle gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Georg von Freymann, meinem Doktorvater, für die Ermöglichung und Betreuung meiner Arbeit. Der von dir gewährte Freiraum bei der Ausgestaltung dieses interdisziplinären Themas, das Ermöglichen unzähliger Konferenzbesuche, sowie der häufige fachliche und persönliche Austausch sind keine Selbstverständlichkeit. Vielen Dank dafür!

Für die tolle Zusammenarbeit und die Übernahme des Zweitgutachtens möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Jörg Seewig ausdrücklich bedanken.

Des Weiteren bedanke ich mich bei Dr. Erik H. Waller und Dr. Matthias Eifler für die unzähligen fachlichen Diskussionen, Anmerkungen, Hilfestellungen und persönliche Unterstützung im Rahmen dieser Dissertation, sowie für die tollen Zusammenarbeit.

Für den physikalisch-technischen, jedoch tendenziell fachfremden *input* und die zahlreichen Gespräche auf intellektueller und persönlicher Ebene gilt mein Dank Dr. Stefan Weber und Johanna Stratemeier. Unsere konstruktiven Dialoge habe ich stets als Ermutigung und Motivation empfunden.

Der gesamten Kollegschaft der Arbeitsgruppe Optische Technologien und Photonik (OTP) möchte ich für die hervorragende Zusammenarbeit danken. Besonderer Dank gilt dabei Peter Frohnhöfer für die außergewöhnlich gute und konstruktive Unterstützung technisch-experimenteller Fragestellungen und Heike Buchinger für ihren Einsatz zum Bewältigen der anfallenden Bürokratie.

Außerdem möchte ich dem gesamten Team des Nano Structuring Centers (NSC) für die Möglichkeit der Gerätebenutzung, sowie die stets hilfreichen Ratschläge danken.

*Last but not least* gilt mein Dank natürlich all meinen Freunden und meiner Familie für die Geduld, das Verständnis und die Unterstützung beim Gelingen dieser Dissertation in jederlei Hinsicht.





# Lebenslauf



## Persönliche Daten

Name: Julian Hering  
Geburtsdatum/-ort: 10.08.1990 in Limburg an der Lahn  
Anschrift: [REDACTED]  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Familienstand: [REDACTED]

## Bildungsweg und akademischer Werdegang

08/97 - 06/01 Schellenberg-Schule (Grundschule), Hellenhahn-Schellenberg  
08/01 - 03/10 Konrad-Adenauer-Gymnasium (Vollabitur), Westerburg  
04/11 - 07/15 Studium der Biophysik (Dipl.-Biophys.), TUK, Kaiserslautern  
07/15 - heute wissenschaftlicher Mitarbeiter des Sonderforschungsbereichs 926, TUK, Kaiserslautern  
09/16 - heute Studiengangsberater für TechnoPhysik, TUK, Kaiserslautern  
01/18 - heute Entwicklungsleiter, Prokurist & Gesellschafter, Opti-Cal GmbH, Kaiserslautern

## Praktische Erfahrungen

07/10 - 12/10 Zivildienst im Ambulanten Pflegedienst Antje Weingarten, Rennerod  
04/13 - 07/15 Übungsleiter für Experimentalphysik I, Experimentalphysik II sowie Physik für Biologen und Chemiker, TUK, Kaiserslautern  
09/13 - 07/14 Studentischer Hilfswissenschaftler in der AG Grenzflächen | Nanomaterialien | Biophysik, TUK, Kaiserslautern  
02/14 - 04/14 Forschungspraktikum am Institut für Technische Physik (ITEP), Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe  
10/14 - 07/15 Diplomarbeit mit dem Thema: Aufbau und Inbetriebnahme einer SLM basierten STED-Lithographie in der AG Optische Technologien und Photonik (OTP), TUK, Kaiserslautern  
06/17 - 12/17 Teilnahme am DPG-Leadership-Programm für Physikerinnen und Physiker „Leading for Tomorrow“, Deutsche Physikalische Gesellschaft e. V., Berlin  
11/17 - heute stellvertretender Mitarbeitersprecher des Sonderforschungsbereichs 926, TUK, Kaiserslautern

## Aktivitäten/Interessen

Sport: Mountainbiking, Snowboarding, Klettern, Bouldern, Joggen, Wandern  
Musik: Gitarre, Gesang (Bühnenerfahrung)

Kaiserslautern, 13.11.2019



# Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die eingereichte Dissertation selbständig und ohne unzulässige fremde Hilfe verfasst, andere als die in ihr angegebene Literatur nicht benutzt und dass ich alle ganz oder annähernd übernommenen Textstellen sowie verwendete Grafiken, Tabellen und Auswertungsprogramme kenntlich gemacht habe. Außerdem versichere ich, dass die vorgelegte elektronische mit der schriftlichen Version der Dissertation übereinstimmt und die Abhandlung in dieser oder ähnlicher Form noch nicht anderweitig als Promotionsleistung vorgelegt und bewertet wurde.

---

Ort, Datum

---

Unterschrift