KfK 3732 April 1984

# Untersuchungen zur Abbildungsgenauigkeit der Röntgentiefenlithografie mit Synchrotronstrahlung bei der Herstellung technischer Trenndüsenelemente

E. W. Becker, W. Ehrfeld, D. Münchmeyer Institut für Kernverfahrenstechnik

# Kernforschungszentrum Karlsruhe

## KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE Institut für Kernverfahrenstechnik

KfK 3732

# UNTERSUCHUNGEN ZUR ABBILDUNGSGENAUIGKEIT DER RÖNTGENTIEFENLITHOGRAFIE MIT SYNCHROTRONSTRAHLUNG BEI DER HERSTELLUNG TECHNISCHER TRENNDÜSENELEMENTE

von

E.W. Becker, W. Ehrfeld, D. Münchmeyer\*)

\*) von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe genehmigte Dissertation

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH ISSN 0303-4003 Untersuchungen zur Abbildungsgenauigkeit der Roentgentiefenlithografie mit Synchrotronstrahlung bei der Herstellung technischer Trennduesenelemente

#### Zusammenfassung

Zur Herstellung technischer Trenndüsenelemente für hohe Betriebsdrücke wird im Institut für Kernverfahrenstechnik der Universität und des Kernforschungszentrums Karsruhe in Zusammenarbeit mit der Siemens AG, München, und dem Fraunhofer-Institut für Festkörpertechnologie, das LIGA-Verfahren entwickelt. Dieses beruht München, auf der Strukturierung von etwa 0.5 mm dicken PMMA-Resistplatten mit Hilfe der Röntgentiefenlithografie der mit Synchrotronstrahlung und anschließenden galvanoplastischen Abformung der Strukturen mit Nickel. Die kleinsten charakteristischen Strukturabmessungen betragen dabei etwa 3 μm. Mit Hilfe von Simulationsrechn**u**ngen für den Bestrahlungsund den Entwicklungsschritt wird die erreichbare Strukturgenauigkeit bei der Röntgentiefenlithografie untersucht. Dabei zeigt es sich, daß die Einflüsse der breiten spektralen Verteilung der Synchrotronstrahlung sowie von Beugung, Fotoelektronen und Strahldivergenz unter bestimmten Bestrahlungsbedingungen jeweils weniger als 0.1 µm zu Fehlern an den Strukturkanten beitragen. Der Simulation des Entwicklungsvorgangs werden experimentelle Untersuchungen zum Lösungsverhalten von bestrahltem und unbestrahltem PMMA in einem Spezialentwickler zugrundegelegt. Die Rechnungen zeigen, daß die für die Trenndüsenfertigung aus strömungstechnischen Gründen erforderliche Genauigkeit und das Aspektverhältnis bereits im Einschrittprozeß bei einer charakteristischen Wellenlänge um 0.2 nm Für besondere Anforderungen an Strukturhöhe und erreichbar sind. Genauigkeit oder bei nicht ausreichend kurzer charakteristischer Wellenlänge der Strahlenquelle kann der Mehrschrittprozeß zur Anwendung kommen. Es werden außerdem Methoden bereitgestellt, um für andere Randbedingungen bezüglich Strahlenquelle oder Entwicklercharakteristik die erzeugte Struktur vorauszuberechnen.

On the Accuracy of X-Ray Lithography using Synchrotron Radiation for the Fabrication of Technical Separation Nozzle Elements

#### Abstract

As a method for the fabrication of technical separation nozzle elements with extremely small characteristic dimensions, the Institut für Kernverfahrenstechnik of the University and the Nuclear Research Centre of Karlsruhe in co-operation with the Siemens AG, Munich, and the Fraunhofer Institute for Solid-State Technology, Munich, are developping LIGA-process. In this process, poly(methylthe methacrylate) layers of an approximate thickness of 0.5 mm are structured by means of x-ray depth-lithography using synchrotron radiation. Subsequently, the nozzle structures are electroformed with nickel using the PMMA-layers as a mould. The manufacturing precision which can be obtained by x-ray depth-lithography was investigated by means of computer simulation of both the irradiation and the development step. In the first step the precision is limited by diffraction, photoelectrons, and beam divergency, respectively. It is shown, that under appropriate conditions each of these effects contributes only some  $0.1 \ \mu m$  to errors at the structure edges. The simulation of the development step is based on experiments on the dissolution properties of both irradiated and unirradiated PMMA in a special developing agent. From the results of the computer simulation it can be seen, that the ratio of the slit length to the smallest width which is required for the fabrication of separation nozzles and the required precision are already obtainable in the one-step lithographic process at a characteristic wavelength of 0.2 nm. If an extreme structure height in combination with high precision is required or if a radiation source with a longer characteristic wavelength has to be used, the multi-step process can be applied. The calculations may easily be adapted to different manufacturing parameters concerning the radiation source or the developer characteristic.

### INHALTSVERZEICHNIS:

		<u>Seite:</u>
1.	EINLEITUNG UND ÜBERBLICK	1
2.	SPEZIELLE RANDBEDINGUNGEN DER ARBEIT	7
	2.1 Anforderungen an Genauigkeit und Aspektverhältnis	7
	2.2 Poly-Methacrylsäure-Methylester (PMMA) als Resistmaterial	9
	2.3 Benutzte Strahlenquellen	10
3.	BERECHNUNG DER DOSISVERTEILUNG BEI DER BESTRAHLUNG VON PMMA- RESIST MIT SYNCHROTRONSTRAHLUNG	11
	3.1 Dosisverteilung bei monochromatischer Röntgenstrahlung	11
	3.2 Berechnung der Dosisverteilung bei Verwendung von Synchrotron- strahlung	14
	3.3 Dosisverteilung unter Berücksichtigung von Beugungseffekten	19
	3.4 Einfluss von Fotoelektronen auf die Dosisverteilung	25
	3.5 Einfluss der Strahldivergenz auf die Dosisverteilung	33
4.	TEMPERATUREFFEKTE BEI DER BESTRAHLUNG VON PMMA	39
	4.1 Berechnung der Temperaturerhöhung	39
	4.1.1 Physikalisches und mathematisches Modell 4.1.2 Temperaturverlauf bei Bestrahlung einer feststehenden Prob 4.1.3 Temperaturverlauf bei gescannter Probe	39 e 42 44
	4.2 Berechnung der Wärmeausdehnung	46
	4.3 Einfluss der Temperatur auf die strahlenchemische Umsetzung von PMMA	49
5.	ENTWICKLUNG DER RESISTPROFILE	50
	5.1 Bestimmung des Lösungsverhaltens von PMMA in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis	50
	5.2 Computersimulation des Entwicklungsprozesses	53
	5.2.1 Simulation mit festgehaltener Orientierung der Oberflächen elemente 5.2.2 Simulation mit freier Orientierung der Oberflächenelemente 5.2.3 Vergleich der Ergebnisse der beiden Simulationsmethoden	- 53 54 58

5.3 Verlauf des Entwicklungsvorgangs am Beispiel einer Dosisver- teilung bei beugungsbehafteter Abbildung	60					
6. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE BEI DER LITHOGRAFISCHEN STRUKTURERZEUGUNG	65					
7. DISKUSSION	71					
LITERATURVERZEICHNIS						
Anhang A. Spektrale Verteilung der Synchrotronstrahlung	78					
Anhang B. Durchführung der Berechnung der Dosisleistung im Resist bei Belichtung mit Synchrotronstrahlung	82					
Anhang C. Liste der durchgehend verwendeten Formelzeichen	85					

<u>Seite</u>

#### 1. EINLEITUNG UND UEBERBLICK

Für die Erzeugung von Brennstoff für Kernreaktoren wurde im Kernforschungszentrum Karlsruhe (KfK) das Trenndüsenverfahren zur Anreicherung des leichten Uranisotops <sup>235</sup>U entwickelt [1-6]. Es beruht auf der teilweisen Entmischung der Uranisotope in einem Zentrifugalfeld in einem gekrümmten Strahl aus gasförmigem Uranhexafluorid  $(UF_6)$ und einem leichten Zusatzgas. Da der auf die Produktionsleistung bezogene Investitionsaufwand bei der industriellen Realisierung des Trenndüsenverfahrens mit steigendem Gasdruck stark abnimmt, wird ein möglichst hoher Gasdruck angestrebt.

Der für die Isotopentrennung optimale Gasdruck ist umgekehrt proportional den charakteristischen Abmessungen zu der Trenndüsensysteme. Bei der durch die Gefahr der Kondensation des UFs unter den üblichen Betriebsbedingungen aeaebenen oberen Grenze des Gemisch-Einlaßdrucks von 1.5 bar liegen die optimalen Umlenkradien der Trenndüsensysteme bei etwa 15 µm und die optimalen Weiten der Abschälerkanäle bei etwa 3 µm. Trenndüsensysteme mit derartig kleinen charakteristischen Abmessungen lassen sich mit den heute verfügbaren Verfahren [6] kaum herstellen. Um das Potential der Erhöhung des Betriebsdrucks voll nutzen zu können, wurde deshalb von einer Arbeitsgruppe des Instituts für Kernverfahrenstechnik des Kernforschungszentrums und der Universität Karlsruhe (IKVT) ein Fertigungsverfahren vorgeschlagen, das auf der Kombination von Synchrotronstrahlung<sup>+)</sup> Röntgentiefenlithografie mit und Mikrogalvanik beruht ("LIGA"-Verfahren) [8,9]. Es wird vom IKVT gemeinsam mit dem Institut für Festkörpertechnologie der Fraunhofergesellschaft (IFT) und der Siemens AG entwickelt [10,11].

<sup>+)</sup> Als Synchrotronstrahlung bezeichnet man die von ringförmigen Elektronenbeschleunigern bei Teilchenenergien im GeV-Bereich ausgehende Röntgenstrahlung, die sich durch hohe Intensität bei kleiner Strahldivergenz auszeichnet.

Das Deutsche Elektronen-Synchrotron (DESY), Hamburg, das Physikalische Institut der Universität Bonn und die Berliner Gesellschaft für Synchrotronstrahlung (BESSY) unterstützen die Arbeiten durch Bereitstellung von Bestrahlungskapazität.

der vorliegenden Arbeit wird die Abbildungsgenauigkeit der In Röntgentiefenlithografie mit Synchrotronstrahlung unter den bei der Herstellung von Trenndüsensystemen anzustrebenden Randbedingungen theoretisch und experimentell untersucht. Zur Veranschaulichung der ist in Abb. 1.1 ein Trenndüsensystem mit Aufgabe einfacher Strahlumlenkung perspektivisch dargestellt. Das von links kommende aus UF6 und He bzw. H<sub>2</sub> strömt unter der Wirkung Gemisch eines Druckgefälles durch eine gekrümmte schlitzförmige Düse. Am Ende der Umlenkung wird der Gasstrom mit Hilfe eines keilförmigen Abschälers in eine leichte und eine schwere Fraktion aufgeteilt, die 235U 2381 an bzw. angereichert sind und getrennt abgesaugt werden.

Um den Einfluß der Reibungsverluste an den Enden der Trenndüsenschlitze genügend klein zu halten, soll das Verhältnis von Schlitzlänge zu Schlitzweite ("Aspektverhältnis") im Fall des Abschälerschlitzes über 150 liegen. Bei einer Weite des Abschälerschlitzes von 3 µm wird also eine Strukturhöhe von etwa 500 µm angestrebt. Zur Begrenzung der Vermischungsverluste sollen die Maßabweichungen des Abschälerschlitzes auf seiner gesamten Länge unter 0.3 µm liegen.



Abb. 1.1: Perspektivische Ansicht eines Trennduesensystems

Abb. 1.2 zeigt das Grundprinzip des LIGA-Verfahrens, mit dem diese Forderungen erfüllt werden sollen, am Beispiel der Herstellung einer Nickel-Platte mit einem zylindrischen Loch im Fall des sogenannten "Einschrittprozesses": Auf einem Maskenträger aus einem für die Synchrotronstrahlung weitgehend durchlässigen Material befindet sich eine für die Strahlung undurchlässige scheibenförmige Absorberstruktur (z.B. aus Gold). Über diese Maske wird eine Platte aus einem speziellen Kunststoff, in der Regel spezielle Sorten des unter dem Namen "Plexiglas" bekannten Kunststoffs Poly-Methacrylsäure-Methylester (PMMA), der Strahlung ausgesetzt. Die Röntgenstrahlen verkürzen in den Bereichen die Kettenlänge des bestrahlten Kunststoffs und machen ihn dadurch in einem flüssigen "Entwickler" löslich, während der abgeschattete Resist unbeeinflußt bleibt. Nach

dem Entwicklungsprozeß verbleibt ein auf der elektrisch leitfähigen Grundplatte stehender Kunststoffzylinder, der bei dem nachfolgenden Galvanikschritt in eine Nickelschicht eingebettet wird. Nach dem Weglösen der Grundplatte und des Kunststoffzylinders verbleibt die gewünschte Nickelplatte mit dem zylindrischen Loch.

\_\_ 4 \_\_

Bei besonderen Ansprüchen an die Strukturhöhe oder an die Fertigungsgenauigkeit kann es zweckmäßig sein, die Bestrahlung mit anschließender Entwicklung nach Abb 1.3 in mehreren Schritten durchzuführen [10,11] ("Mehrschrittprozeß"). Dabei kann die Maske gegebenenfalls fest mit dem Resist verbunden sein.

In Vorversuchen wurde festgestellt, daß unter den für die Herstellung von Trenndüsensystemen maßgeblichen Bedingungen die Qualität der Kunststofformen Nickelstrukturen weitgehend der Qualität der entspricht. Zur Untersuchung der möglichen Fertigungsgenauigkeit des LIGA-Verfahrens genügt es also im vorliegenden Fall, die Genauigkeit untersuchen. des Lithografieschrittes zu Wesentlich für die Begrenzung der Genauigkeit sind die Beugung, Strahldivergenzen, die endliche Reichweite der durch die Röntgenstrahlung ausgelösten Fotoelektronen, die Inhomogenität der Dosiverteilung im bestrahlten Resist, thermische Effekte und Vorgänge während des Entwicklungsprozesses.

Zur isolierten Betrachtung der einzelnen genauigkeitsbegrenzenden Effekte werden in der vorliegenden Arbeit Modellrechnungen durchgeführt, die detaillierte Aufschlüsse über die Dosisablagerung im Resist und über die Strukturerzeugung bei der Entwicklung liefern. Aus der Arbeit geht hervor, unter welchen Bedingungen das angestrebte Aspektverhältnis bei Einhaltung der erforderlichen Genauigkeit erreicht werden kann. Darüber hinaus stellen die hier entwickelten Simulationsmethoden ein wichtiges Hilfsmittel für Parameterstudien zur Optimierung der Fertigungsbedingungen bei der Röntgentiefenlithografie dar und ermöglichen die Erarbeitung von Spezifikationen für die erforderlichen Synchrotronstrahlungsquellen.



Abb. 1.2: Grundprinzip des LIGA-Verfahrens: Eine Resistschicht wird mit Hilfe der Röntgentiefenlithografie strukturiert und anschließend galvanisch abgeformt. In der Abbildung wird angenommen, daß die Strukturierung in einem Schritt erfolgt. ("Einschrittprozeß")



Abb. 1.3: Strukturierung des Kunststoffs beim LIGA-Verfahren in mehreren Schritten ("Mehrschrittprozess")

#### 2. SPEZIELLE RANDBEDINGUNGEN DER ARBEIT

Die spezifischen Probleme der Trenndüsenfertigung nach dem LIGA-Verfahren liegen, wie in der Einleitung erläutert, in der Kombination von Aspektverhältnis extremem und kleinen Strukturabmessungen. Im vorliegenden Kapitel werden diese Anforderungen quantifiziert und weitere Randbedingungen der Arbeit diskutiert.

#### 2.1 Anforderungen an Genauigkeit und Aspektverhaeltnis

Die höchsten Genauigkeitsanforderungen werden bei Trenndüsenelementen an den Abstand des Abschälers von der Umlenkwand gestellt, da Schwankungen dieser Größe den stärksten Einfluß auf die Trennleistung haben. Als "Aspektverhältnis" einer Trenndüsenstruktur wird daher das Verhältnis von Strukturhöhe zur Weite des zwischen Abschäler und Umlenkwand gebildeten Kanals bezeichnet. Die des Strukturhöhe ist dabei mit der Schlitzlänge einzelnen Trenndüsensystems identisch.

Diese Definition impliziert eine Annahme über die Strukturgenauigkeit: Gibt man vor, daß der Trennleistungsverlust aufgrund von Schwankungen der genannten Kanalweite gegenüber toleranzfreien Trennelementen maximal 5 % betragen soll, so folgt aus früheren Rechnungen und experimentellen Ergebnissen, daß eine Abweichung von ± 12 % des Sollwerts Verglichen mit zugelassen werden kann. dieser Toleranzanforderung, die bei einem Betriebsdruck von 1.5 bar einer Absolutgenauigkeit von  $\pm$  0.3  $\mu$ m entspricht, sind die anderen charakteristischen Düsenabmessungen unkritisch.

Wie bereits in der Einleitung angedeutet, findet an den Endflächen einer Trenndüse eine Abbremsung der Gasströmung statt, die zu einer Verringerung des entmischenden Zentrifugalfeldes und darüber hinaus zu rückmischenden Sekundärströmungen führt, was weitere Trennleistungsverluste zur Folge hat. Quantitativ qehen diese Verluste aus Abb. 2.1 hervor, in der über dem Aspektverhältnis der Düsen der typische Verlauf der Trennleistung pro Längeneinheit des Düsenschlitzes bezogen auf die Trennleistung pro Längeneinheit einer unendlich langen Trenndüse in Prozent aufgezeichnet ist. Der Verlauf dieser Kurve wurde bei Betriebsdaten mit minimalem spezifischen 220 zwischen 15 und Aspektverhältnisse Energieverbrauch für experimentell bestimmt und unter der Annahme einer konstanten Dicke der Abbremsungszone an den Endflächen extrapoliert. In dieser Normierung eingesetzten Trennelemente die üblicherweise im Labor haben (Aspektverhältnis ≃200) bereits eine Minderleistung von etwa 8 %. Unterhalb des Aspektverhältnisses 100 fällt die Trennleistung steil ab: oberhalb von 200 nimmt die Trennleistung nur noch langsam zu. Man kann hieraus erkennen, daß bei einer Abschälerweite von 3 μm die einzelnen Düsenschlitze eine Länge von etwa 0.5 mm oder darüber aufweisen sollten. Die nachfolgenden Betrachtungen gehen deshalb von einer Resistdicke von 0.5 mm aus.



Abb. 2.1: Trennleistungswirkungsgrad in Abhaengigkeit vom Aspektverhaeltnis. Dargestellt ist der typische Verlauf des Verhältnisses der Trennleistung pro Längeneinheit des Düsenschlitzes zur Trennleistung pro Längeneinheit eines unendlich langen Düsenschlitzes in Abhängigkeit vom Aspektverhältnis der Trenndüse. Die Kurve ist anwendbar für Betriebsbedingungen im Bereich des minimalen spezifischen Energieverbrauchs.

#### 2.2 Poly-Methacrylsaeure-Methylester (PMMA) als Resistmaterial

Die vorliegenden Untersuchungen beschränken sich auf Polv-Methacrylsäure-Methylester (PMMA) als Resistmaterial. Dieses Polymer wird bereits seit langem in der Röntgen- und Elektronenstrahllithografie eingesetzt und zeichnet sich durch ein besonders hohes hohen Auflösungsvermögen des Auflösungsvermögen aus. Dem PMMA steht jedoch als Nachteil eine relativ geringe Empfindlichkeit Positivresistmaterialien<sup>&)</sup>. wie gegenüber. Andere etwa Poly-Buten(1)-Sulfon, sowie Negativresists konnten aus Zeitgründen bislang nicht näher erprobt werden. Das in Abb 1.3 beschriebene Mehrschrittverfahren ist im übrigen nur mit Positivresists möglich.

Unter den verschiedenen PMMA-Sorten hat sich ein handelsübliches Plexiglas<sup>+)</sup> bewährt. das in 0.5 mm starken Platten erhältlich ist. Wegen ihrer geringeren Neigung zur Bildung von Spannungsrissen besonders sind auch gegossene Platten aus vernetzendem Methylmethacrylat<sup>#)</sup> geeignet. Als weniger geeignet haben sich dagegen aus PMMA-Granulat<sup>\*)</sup> kalandrierte Folien oder aus Lösungen durch Verdampfen des Lösungsmittels hergestellte Schichten erwiesen. Weitere PMMA-Sorten sind in der Erprobung.

- &) Unter Positivresists versteht man Materialien, bei denen die Lösungsgeschwindigkeit im Entwickler infolge der Bestrahlung ansteigt. Aus diesem Grund entspricht beim Posistivresist die lithografisch erzeugte Resiststruktur den Absorberstrukturen. Negativresists zeigen das umgekehrte Verhalten, so daß die lithografisch erzeugte Struktur komplementär zu den Absorberstrukturen ist.
- +) Fa. Röhm, Darmstadt, Typ GS 233
- #) Fa. Röhm, Darmstadt, Gießmasse PLEXIT 74 mit 5 % Härterzusatz (Katalysator 20)
- \*) Fa. DuPont, Typ 2010

#### 2.3 Benutzte Strahlenquellen

Bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten und der Elektronenspeicherring diskutierten Versuchen wurde DORIS (Deutsches Elektronensynchrotron DESY in Hamburg) sowie das 2.5-GeV-Elektronensynchrotron Bonn II (Physikalisches Institut der Universität Bonn) verwendet. Einige Überlegungen beziehen sich auch auf den Elektronenspeicherring BESSY (Berliner Gesellschaft für Synchrotronstrahlung). Die wichtigsten Daten dieser Maschinen sind in Tab. 2.1 zusammengestellt. Detaillierte Angaben zur spektralen Verteilung der Synchrotronstrahlung, die durch die charakteristische Wellenlänge gekennzeichnet ist, finden sich in Anhang A.

	DORIS	Bonn 2	BESSY
Тур	Speicherring	Synchrotron	Speicherring
max. Elektronenenergie [GeV]	5.5	2.0 (2.3)	0.8
Umlenkradius [m]	12.12	7.65	1.778
typ. Elektronenstrom [mA]	100	30	300
kleinste charak. Wellenlänge [nm]	0.04	0.63 (0.42)	2.0
Abstand der Probe vom Tangentenpunkt [m]	27	10	10

Tab. 2.1	l: Wic	htige Da	aten der	betrachteten	Strahleng	uellen.
----------	--------	----------	----------	--------------	-----------	---------

## 3. BERECHNUNG DER DOSISVERTEILUNG BEI DER BESTRAHLUNG VON PMMA-RESIST MIT SYNCHROTRONSTRAHLUNG

Ziel der folgenden theoretischen Untersuchungen ist es, die einzelnen Schritte des Lithografieprozesses unter verschiedenen Randbedingungen rechnerisch zu simulieren und so die lithografisch erzeugten Profile zu berechnen. Die Berechnung der Profile spaltet sich auf in die Berechnung der jeweiligen Dosisverteilung unter Berücksichtigung der Eigenschaften der verwendeten Strahlung und die numerische Simulation des Lösungsprozesses des Resists im Entwickler. Zum besseren Verständnis wird bei der Berechnung der Dosisverteilung zunächst von monochromatischer Strahlung ausgegangen und erst im Anschluß daran werden die besonderen Verhältnisse berücksichtigt, die sich durch die Verwendung von Synchrotronstrahlung ergeben. Abschließend werden die Einflüsse von Beugung, Fotoelektronen und Strahldivergenz auf die Dos sverteilung in der Nähe der Grenze zwischen bestrahlten und unbestrahlten Resistbereichen analysiert. Die Rechnungen gehen ausschließlich von PMMA als Resist aus, der sich durch eine besonders gute Strukturauflösung auszeichnet (s. Kap. 2).

#### 3.1 Dosisverteilung bei monochromatischer Roentgenstrahlung

Fällt auf den Resist monochromatische Röntgenstrahlung der Wellenlänge  $\lambda$  mit einer bestimmten Leistung pro Fläche P/A ein, so wird in der oberflächennächsten Schicht pro Volumen die Dosisleistung P(z=0)/V absorbiert, die über den Absorptionskoeffizienten  $\mu$  mit der eingestrahlten Energiestromdichte P/A zusammenhängt:

$$P(0)/V = \mu(\lambda) P/A$$
(3.1)

In einer Tiefe z verringert sich der Photonenfluß exponentiell und die Dosisleistung beträgt

$$D(z) = P(z)/V = \mu(\lambda) \exp(-\mu(\lambda)z) P/A$$
(3.2)

Der Absorptionskoeffizient von PMMA setzt sich zusammen aus den Massenschwächungskoeffizienten  $\mu/\rho$  der Bestandteile Kohlenstoff,

Sauerstoff und Wasserstoff [14,15] und deren Partialdichten, die sich wiederum aus der Gesamtdichte des PMMA (1.18 g/cm<sup>3</sup> [16]) und der stöchiometrischen Häufigkeit der Bestandteile ergeben. In Abb. 3.1 ist für PMMA die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Wellenlänge der Röntgenstrahlung aufgetragen.

Bei der Röntgentiefenlithografie muß einerseits die abgelagerte Dosis auch in der Tiefe des Resists so groß sein, daß eine ausreichende Löslichkeit bestrahlten Resistmaterials erreicht wird, des und andererseits muß sichergestellt sein, daß das PMMA an der Oberfläche nicht aufschäumt oder durch starke Vernetzung unlöslich wird. Für eine erste Abschätzung der erforderlichen Wellenlänge für die Bestrahlung dicker PMMA-Schichten kann man annehmen, daß innerhalb des zu bestrahlenden Bereichs die lokale Dosis in der Tiefe maximal bis auf ein Zehntel der Dosis an der Oberfläche abfallen darf. Hieraus ergibt sich unmittelbar der für das LIGA-Verfahren geeignete Wellenlängenbereich. Abb. 3.2 Aus kann man ablesen, daß Resistdicken von einigen hundert μm beim Einschrittprozeß erfordern. Röntgenstrahlung mit etwa 0.3 nm Wellenlänge Beim Mehrschrittprozeß kann die Wellenlänge etwa um die dritte Wurzel aus der Anzahl der Bearbeitungschritte größer sein. Auf der anderen Seite wird man die Wellenlänge nicht kürzer als nötig wählen, da es dann zunehmend schwieriger wird, Absorberstrukturen mit genügendem Kontrast herzustellen, und weil die Verschmierung der Dosisverteilung durch langreichweitige Fotoelektronen ansteigt (vgl. Abschn. 3.4).

<sup>+)</sup> PMMA mit einem mittleren Molekulargewicht von etwa 5•10<sup>4</sup>, etwa DuPont Typ 2010, vernetzt bei einer Dosis von 10<sup>5</sup> J/cm<sup>3</sup> /22/. Bei den im Rahmen dieser Arbeit bevorzugt verwendeten PMMA-Sorten (vgl. Abschn. 2.2 und 5.1), die bereits ein extrem hohes mittleres Molekulargewicht von einigen 10<sup>6</sup> (Röhm GS 233) aufweisen oder quervernetzt sind (Röhm PLEXIT 74), führen zu hohe Dosen zu Blasenbildung und in der Folge zu Muschelbrüchen und anderen mechanischen Beschädigungen des Resists. (vgl. Abschn. 4.3 und Kap. 6)



Abb. 3.1: Wellenlaengenabhaengigkeit des Absorptionskoeffizienten von PMMA



Abb. 3.2: Eindringtiefe von monochromatischer Roentgenstrahlung in PMMA. Die beiden Kurven geben die Tiefe wieder, in der die Intensität auf ein Zehntel bzw. 1/e des Wertes an der Oberfläche abfällt.

## 3.2 Berechnung der Dosisverteilung bei Verwendung von Synchrotronstrahlung

Bei Verwendung von Synchrotronstrahlung muß zur Berechnung der Verteilung der abgelagerten Energie pro Resistvolumen über der Tiefe des Resists die räumliche und spektrale Verteilung der Synchrotronstrahlung berücksichtigt werden. Die Verteilungsfunktionen zur mathematischen Beschreibung der Synchrotronstrahlung sind im Anhang A zusammengestellt.

Der prinzipielle Aufbau für die Bestrahlung einer Probe an einer Synchrotronstrahlungsquelle wird durch Abb. 3.3 veranschaulicht. Wie die Skizze verdeutlicht, leuchten die umlaufenden Elektronen im zeitlichen Mittel einen schmalen Streifen der Probe aus. Zur Bestrahlung der gesamten Probenfläche bewegt ein sogenannter Scanner die Probe vertikal durch die Strahletene. Durch das Scannen wird jeder Punkt der Probe durch das gesamte Strahlprofil bewegt. Allen Berechnungen können deshalb die Strahleigenschaften integriert über alle Azimutalwinkel zugrundegelegt werden und die Bestrahlungsgeometrie reduziert sich auf ein zylindersymmetrisches Problem.

Aus Abb. 3.3 kann man ablesen, wie sich die pro Probenfläche im zeitlichen Mittel einfallende Leistungsdichte durch den Abstand R der Probe vom Tangentenpunkt, die ausgeleuchtete Höhe H - diese ist durch den Hub des Scanners, der die Probe durch den Strahl bewegt, gegeben, wenn der Scanhub groß gegenüber der Strahlbreite ist - und die pro Umfangswinkel & abgestrahlte Leistung der Quelle ausdrücken läßt:

$$P/A\left[\frac{W}{cm^{2}}\right] = P\left[\frac{W}{mrad\theta}\right] \frac{10^{3}}{R[cm] H[cm]}$$
(3.3)



Abb. 3.3: Probenbestrahlung an einer Synchrotronstrahlungsquelle. Die hochrelativistischen Elektronen strahlen in einer engen Keule in Flugrichtung und leuchten beim Umlauf einen schmalen Probenstreifen aus. Zur Ganzflächenbestrahlung bewegt ein Scanner die Probe durch die Strahlebene.

Mit Gleichung (3.2) und unter Verwendung der spektralen Verteilung der abgestrahlten Leistung (A.3) ergibt sich durch Integration über alle Wellenlängen die absorbierte Dosisleistung  $\overset{\bullet}{D}$  in einer mit Synchrotronstrahlung bestrahlten PMMA-Schicht in der Tiefe z zu

$$\begin{split} \tilde{D}(z)[W \ cm^{-3}] &= 1.421 \cdot 10^{-17} \ s^{7} \ r_{o}^{-2}[m] \ \underline{I[A]} \\ R[m] \ H[cm] \\ R[m] \ R$$

% ist hierbei das Verhältnis von kinetischer Energie zur Ruheenergie der Elektronen, r<sub>o</sub> der Krümmungsradius der Elektronenbahn. Befinden sich absorbierende Materialien – wie etwa Absorberstrukturen auf der Maske, Maskenträger, Strahlfenster oder Gas zur Kühlung – im Strahlweg, so tritt jeweils ein zusätzlicher Term  $exp(-\mu_{Abs}(\lambda) d_{Abs})$  unter dem Integral auf. Details zur Berechnung von (3.4) finden sich im Anhang B.

Verwendet man als Strahlenquelle statt eines Speicherrings mit zeitlich konstanter Energie ein Elektronensynchrotron, so muß zusätzlich über den zeitlichen Verlauf der Elektronenenergie – diese steht implizit in  $\Im$  und y – integriert werden. Im Fall des Synchrotrons Bonn, bei dem der zeitliche Verlauf der Energie E(t) konstruktionsbedingt durch

$$E(t) = 0.4827 - 0.5173 \cos(\pi t / 10ms) E_{max}$$
(3.5)

vorgegeben ist [17], läßt sich die Zeitintegration über die spektrale Verteilung der abgestrahlten Leistung mit guter Näherung im Bereich der lithografierelevanten Wellenlängen vorweg ausführen [18]. Man erhält gegenüber einem äquivalenten Speicherring mit der Energie E<sub>max</sub> ein um einen Faktor 1.17 zu größeren Wellenlängen verschobenes Spektrum mit reduzierter Intensität.

 $<P(\lambda,t)> = 0.209 P(\lambda')$  (3.6)  $\lambda' = \lambda/1.17$ 

In Abb. 3.4 sind die Dosisverteilungen aufgetragen, die für eine Bestrahlung im Labor des IFT bei DESY [18], dessen Bestrahlungskammer 27 m vom Tangentenpunkt des Speicherrings DORIS entfernt ist, berechnet wurden. Hierbei wurde angenommen, daß ein Fenster aus Polyimidfolie mit einer Dicke von 15  $\mu$ m die nur mäßig evakuierte oder zur Probenkühlung mit Helium geflutete Bestrahlungskammer vom Hochvakuum des Speicherrings abtrennt. Aufgetragen ist die absorbierte Dosisleistung pro Ampere umlaufender Elektronenstrom, wobei die Elektronenenergie zwischen 2.2 und 3.6 GeV variiert wird und der Hub des Scanners 1 cm überstreicht.

Die Abbildung zeigt, daß die Dosisleistung bei konstantgehaltenem Elektronenstrom mit zunehmender Elektronenenergie vor allem in der Tiefe des Resists ansteigt, während die Strahlenbelastung der oberflächennahen Schichten weniger stark zunimmt. Läßt man einen maximalen Intensitätsabfall im Resist um einen Faktor zehn zu, so kann man ablesen, daß zur Bestrahlung von Resistschichten mit mehreren



Resisttiefe [µm]

Abb. 3.4: Verteilung der Dosisleistung ueber der Resisttiefe. Der Rechnung zugrunde liegen die Verhältnisse am Speicherring DORIS. Aufgetragen ist die Dosisleistung pro Ampere gespeichertem Elektronenstrahl bei 1cm Scannerhub und einem Polyimidfenster von 15 μm Dicke. Parameter ist die Energie der Elektronen.

hundert μm Dicke Elektronenergien von mehr als 3 GeV  $(\lambda_c = 0.251 \text{ nm})$ erforderlich sind. Legt man eine schrittweise Bestrahlung mit Schrittweiten von etwa 100  $\mu$ m zugrunde, so kommen Energien ab 2.2 GeV ( $\lambda_c = 0.636$  nm) infrage. Bei Kenntnis der Dosis, die nötig ist, um den Resist löslich zu machen (vgl. Abschn. 5.1), kann mit Hilfe von Abb. 3.4 die erforderliche Bestrahlungszeit am Speicherring DORIS abgeschätzt werden.

Die Abb. 3.4 entsprechenden Darstellungen für das Synchrotron II in Bonn und für den Speicherring BESSY sind in den Abbn. 3.5 und 3.6 wiedergegeben. Da sich die Intensitäten und Eindringtiefen bei den verschiedenen Strahlenquellen stark unterscheiden, wurden in den Abbn. 3.4 bis 3.6 unterschiedliche Skaleneinteilungen verwendet.



Resisttiefe [ µm ]

Abb. 3.5: Verteilung der Dosisleistung ueber der Resisttiefe. Der Rechnung zugrunde liegen die Verhältnisse am 2.5 GeV-Elektronensynchrotron der Universität Bonn. Aufgetragen ist die Dosisleistung pro Ampere Elektronenstrahl bei 1 cm Scannerhub und einem Polyimidfenster von 15 µm Dicke. Parameter ist die Energie der Elektronen.



# Resisttiefe [ µm ]

Abb. 3.6: Verteilung der Dosisleistung ueber der Resisttiefe. Der Rechnung zugrunde liegen die Verhältnisse am Speicherring BESSY in Berlin. Aufgetragen ist die Dosisleistung pro Ampere gespeichertem Elektronenstrahl bei 1cm Scannerhub und einem Polyimidfenster von 7.5 µm Dicke. Parameter ist die Energie der Elektronen.

# 3.3 Dosisverteilung unter Beruecksichtigung von Beugungseffekten

Wie bereits erwähnt, erfolgt beim LIGA-Verfahren die Abgrenzung zwischen bestrahlten und unbestrahlten Resistbereichen durch Schattenprojektion einer Maske. Die Schärfe der Abgrenzung in der abgelagerten Dosis ist dabei unter anderem durch Beugungseffekte begrenzt. Dies kommt besonders bei tiefliegenden Resistschichten zum Tragen, die notwendigerweise einen großen Abstand zur Maske haben.

Für die Berechnung der Dosisverteilung in der Nähe einer Absorberkante bei der Bestrahlung von PMMA mit Synchrotronstrahlung wird (3.4) durch einen Intensitätsfaktor I/I<sub>0</sub>, der von der

Wellenlänge  $\lambda$  und den Ortskoordinaten x $_k$  und z abhängt, unter dem Integral ergänzt:

Dadurch wird berücksichtigt, daß sich die Beugungsstrukturen der einzelnen Komponenten aus dem kontinuierlichen Spektrum der Synchrotronstrahlung zu einer Gesamtintensitätsverteilung überlagern.

Die bei der Schattenprojektion zu untersuchenden Probleme sind vom Typ der Fresnel-Beugung. Zur Bestimmung des Intensitätsfaktors wird von der Überlagerung von Elementarwellen<sup>+)</sup> ausgegangen, die vom transparenten Bereich der Maske ausgehen. Als mathematische Beschreibung ergibt sich das Fresnel-Kirchhoff-Integral [19] und es kann der Intensitätsfaktor unmittelbar abgeleitet werden:

$$I/I_{0} = \frac{1}{2} \left\{ \left[ \frac{1}{2} + C(w) \right]^{2} + \left[ \frac{1}{2} + S(w) \right]^{2} \right\}$$
(3.8)

C(w) und S(w) sind dabei die Fresnel-Integrale. Diese sind definiert als

$$C(w) = \int \cos(\pi/2 \tau^2) d\tau$$
(3.9)  
0

$$S(w) = J \sin(\pi/2 \tau^2) d\tau$$

...

und können in einfacher Weise als Näherungspolynome berechnet werden [20].

Der Parameter w, der allein den Intensitätsfaktor bestimmt, wird durch die Geometrie der Anordnung, die Ortskoordinaten des untersuchten Bildpunktes und die Wellenlänge mit Hilfe von (3.10) bestimmt:

$$w = \begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 \\ - & (- & + & -) \\ \lambda & R & s' \end{pmatrix}^{\frac{1}{2}} x_{k} \cos \delta$$
(3.10)

Die Bedeutung der Längen und Winkel in (3.10) geht aus Abb. 3.7 hervor. Gleichung (3.10) zeigt, daß bei großem Beleuchtungsabstand R der Abstand einer bestimmten Beugungsstruktur von der Schattengrenze  $(\simeq x_{\nu})$ , der durch einen festen Wert vom w charakterisiert wird, von der Wurzel des Abstandes s' des untersuchten Bildpunktes vom Absorber abhängt. Beugungsbedingte Strukturverzeichnungen nehmen also nur mit der Wurzel der Strukturhöhe zu. Gleichung (3.10) zeigt aber auch. Reduzierung des Beugungseinflusses bei daß eine der Schattenprojektion durch Verkürzung der Wellenlänge nur entsprechend der Wurzel der Wellenlänge möglich ist.

+) Bei der Anwendung für die lichtoptische und die UV-Lithografie geht man heute meist von einer genaueren Lösung des Beugungsproblems aus, die auf einen Grundgedanken von Sommerfeld [21] zurückgeht. Hierbei werden unmittelbar die Maxwellschen Gleichungen mit der Randbedingung, daß die zur Oberfläche parallele Komponente des E-Vektors am Absorber identisch Null ist, gelöst. Es handelt sich hierbei im Gegensatz zur Kirchhoff - Fresnelschen Lösung um eine vektorielle Theorie. Im Fall der Röntgenlithografie liefert die vektorielle Theorie, die mit einem erheblich höheren Rechenaufwand verbunden ist als die skalare, jedoch keine genaueren Ergebnisse, denn die Randbedingung der Lösung von Sommerfeld ist wegen der nicht vollständigen Absorption der Strahlung im Absorber ähnlich problematisch, wie die mathematischen Schwierigkeiten, die sich daraus ergeben, daß E = O an der Absorberoberfläche gelten soll, wie es das Fresnel-Kirchhoff-Integral verlangt. Im Zusammenhang mit der Röntgenlithografie wird deshalb allgemein die skalare Beugungstheorie angewandt (vgl. z.B. [18,22]). Bei der Anwendung für die lichtoptische und die UV-Lithografie, bei denen ideale Absorber verwirklicht werden können, kommen dagegen die Vorteile der vektoriellen Theorie zum Tragen. Entsprechende Rechnungen [23,24] liefern auch die Abhängigkeit der Beugung von der Polarisation des einfallenden Lichts, die in der skalaren Theorie nicht Polarisation enthalten ist. Trotz der hohen der Synchrotronstrahlung wäre diese zusätzliche Information beim LIGA-Verfahren jedoch ohne Bedeutung, denn erstens zeichnet die Trenndüsen-Geometrie keine Richtung aus, in der man stärkere beugungsbedingte Strukturabweichungen zulassen könnte und zweitens zeigen die Rechnungen für die UV-Lithografie, daß schon in einem Abstand von zehn Wellenlängen hinter der Absorberkante die Intensitätsverteilungen für die TE- und die TM-Polarisation praktisch zusammenfallen [23]. Auch die Reflexion der Strahlung am Substrat, die nur in der vektoriellen Theorie erfaßbar ist, spielt in der Röntgenlithografie keine Rolle.



Abb. 3.7: Zur Fresnel-Beugung an einer Kante. Die Strahlung geht von der Lichtquelle im Punkt P aus; untersucht wird die Intensität am Punkt P' im Resist. Dazu wird ein Koordinatensystem gewählt, dessen Ursprung durch den Schnittpunkt der Verbindungslinie PP' mit der Resistoberfläche gegeben ist. Die x- und die y-Achse liegen in der Ebene der Oberfläche, wobei die x-Achse senkrecht auf die Absorberkante zeigt. Die z-Achse zeigt in die Tiefe des Resists.

Für ein Synchrotronstrahlungsspektrum mit einer charakteristischen Wellenlänge  $\lambda_c = 0.2$  nm, das beispielsweise bei einer Elektronenenergie von 3.24 GeV am Speicherring DORIS abgestrahlt wird, ist das Ergebnis der Integration von (3.7) in Abb. 3.8 aufgetragen. Zum Vergleich ist außerdem die Intensitätsverteilung für monochromatische Strahlung mit 0.2 nm Wellenlänge dargestellt. Man erkennt den bereits aus Abb. 3.4 bekannten Abfall der Dosis mit zunehmender Resisttiefe. Dieser Abfall ist bei der monochromatischen Strahlung mit  $\lambda = 0.2$  nm wegen des Wegfalls der langwelligen Komponenten nur schwach ausgeprägt..

Die Beugung verursacht bei Synchrotronstrahlung nur ein

Intensitätsmaximum. Die Lage des Maximums verschiebt sich mit zunehmender Tiefe von der geometrischen Schattengrenze weg in den hellen Bereich; etwa proportional zu  $z^{0.4}$ . In 0.5 mm Tiefe ist der Beugungseinfluß nur etwa halb so groß wie im zum Veraleich herangezogenen monochromatischen Fall. Von diesem Maximum weg in Richtung der Hellzone wird die Dosis von Beugung nicht mehr nennenswert beeinflußt: die zahlreichen Extrema der einzelnen Wellenlängen löschen sich beim kontinuierlichen Spektrum gegenseitig aus. An der Schattengrenze selbst beträgt die Dosis ein Viertel der Dosis in entsprechender Tiefe im Hellbereich. Im Dunkelbereich erkennt man einen mit wachsendem Abstand von der Schattengrenze etwa exponentiell abfallenden Dosisverlauf.

Für eine erste qualitative Analyse der Auswirkung der Beugung auf die Strukturerzeugung kann man einen 'idealen' Resist zugrundelegen mit der Eigenschaft, daß dieser oberhalb einer bestimmten Dosis im Entwickler löslich ist, da unter aber völlig unlöslich bleibt. Wie später gezeigt wird, kommt das Resist-Entwickler-Verhalten bei den hier extrem hochmolekularen PMMA-Sorten diesem eingesetzten, idealen Verhalten sehr nahe. Die Struktur, die sich beim Entwickeln ergibt, ist dann durch die zugehörige Isodosiskurve gegeben. Wählt man in dem in Abb. 3.8 gezeigten Beispiel die Bestrahlungsdosis so, daß die lokale Dosis in der Tiefe von 500 µm und in großer Entfernung von der Schattengrenze etwas über der erforderlichen Minimaldosis liegt, so wird in der Tiefe nicht ganz bis zur geometrischen Schattengrenze entwickelt und in geringen Resisttiefen etwas darüber hinaus. Die Isodosiskurve ist in Abb. 3.8 eingezeichnet. entsprechende Die Gesamtabweichung beträgt etwa 0.1 µm. Wählt man eine höhere Bestrahlungsdosis, so nimmt die Kantensteilheit etwas zu, bei geringerer Dosis ab.

Zusammengefaßt ergibt sich, daß schmale Kanäle, die durch die Tiefenlithografie in Positivresist erzeugt werden, sich durch Beugung zunächst etwas erweitern und dann in der Tiefe wieder verengen, während Stege einen taillenförmigen Querschnitt aufweisen. Bei Negativresists würde die Abweichung in der entgegengesetzten Richtung erfolgen. Die Abweichung der Kante von der idealen Struktur beträgt dabei etwa ein Drittel der insgesamt zulässigen Toleranz für den Abschälerkanal von Trenndüsenelementen, wenn man die in Abb. 3.8 angenommenen Randbedingungen zugrundelegt.



Lokale Dosis

- 24 ----

Unten: Einfluss der Beugung auf die Dosisverteilung in der Nache der Schattengrenze in logarithmischer, normierter Darstellung bis zu einer Resisttiefe von 0.5 mm. Der Rechnung liegt eine charakteristische Wellenlänge von 0.2 nm zugrunde. Dieser Wert ergibt sich am Speicherring DORIS bei einer Elektronenenergie von 3.24 GeV. Die Absolutwerte der Dosis erhält man unter Zuhilfenahme von Abb. 3.5. Im Strahlweg ist ein 15  $\mu$ m dickes Polyimidfenster angenommen. Zum Vergleich ist im oberen Teil der Abbildung die Dosisverteilung bei monochromatischer Strahlung ( $\lambda = 0.2$  nm) aufgetragen. Die Röntgenstrahlung löst im Resist bevorzugt Fotoelektronen sowie Augerelektronen aus, deren Wechselwirkung mit dem Resistmaterial die angestrebte chemische Veränderung des Polymers bewirkt. Diese Elektronen haben aufgrund ihrer Energie eine gewisse Reichweite und geben auf ihrem Weg die Energie nach und nach ab. Auch dadurch kann Energie in die abgeschatteten Bereiche gelangen, was zu einer Verringerung der Kantenschärfe führt. Dieser Effekt steigt mit kürzer werdender Wellenlänge der Röntgenstrahlung an, da hierbei die Energie der ausgelösten Elektronen zunimmt.

Die effektive Eindringtiefe, d.h. die Schichtdicke, in der eine strahlenchemische Veränderung PMMA. nennenswerte des durch Fotoelektronen bei der Röntgenlithografie erfolgt, wurde experimentell Bei von Spiller et al. [25] untersucht. Verwendung von Al-k\_-Strahlung  $(\lambda = 0.83 \text{ nm})$ sich dabei eine ergab Dicke einer durch die Elektronen löslich gemachten, jedoch nicht direkt von Röntgenstrahlung getroffenen PMMA-Schicht von 40 nm. Die bei diesem Experiment verwendete Strahlung kommt wegen ihrer großen Wellenlänge für die Tiefenlithografie jedoch nicht infrage, so daß das Ergebnis kaum auf die Verhältnisse beim LIGA-Verfahren übertragen werden kann. Auch die sehr weitgehenden Erfahrungen bei der Elektronenstrahllithografie (vgl. hierzu z.B. [27]) sind hier kaum anwendbar, da die dort relevanten Elektronenenergien deutlich über den Energien der Fotoelektronen bei der Röntgenlithografie liegen. Aus diesen Gründen wird im vorliegenden Abschnitt theoretisch untersucht, welchen Einfluß die Reichweite der ausgelösten Elektronen auf die Strukturgenauigkeit bei der Tiefenlithografie mit Synchrotronstrahlung Zur isolierten Darstellung des Effekts wird von hat. einer geometrischen Schattenprojektion der einfallenden Strahlung an der Absorberkante ausgegangen.

Das zur Berechnung der Dosisverteilung an der Schattengrenze erstellte Computerprogramm geht von der halbempirischen Beziehung (4.26) in [28] aus, die die Energieabgabe niederenergetischer Elektronen  $(E_p \ll m_p c^2)$  an ein bremsendes Medium angibt:

$$dE = 2\pi e^{4} = E_{e}$$

$$- - - = - N^{\Box} (ln - + 0.15) \qquad (3.11)$$

$$dx = E_{e} = J$$

$$E_{e} = Energie \ des \ Elektrons$$

$$e = Elementarladung$$

$$N^{\Box} = Teilchendichte$$

$$J = mittleres \ Ionisationspotential$$

Die mit Hilfe von (3.11) bestimmbaren Reichweiten stimmen gut mit den in [29] angegebenen Werten überein. Die verwendete Energie-Reichweite-Beziehung ist allerdings nur oberhalb von 10 keV gemessen und wird zu kleineren Energien hin extrapoliert. Die Unsicherheiten werden dadurch relativ groß, sind jedoch für die vorliegenden Betrachtungen ohne größere Bedeutung. Durch Integration über die Energieverteilung der absorbierten Photonen (vgl. Anhang) läßt sich bei gegebenen Bestrahlungsparametern für jede Resisttiefe berechnen, wie die Elektronen im Mittel die Energie auf den Resist übertragen. Zur Vereinfachung wird die Annahme gemacht, daß jedes absorbierte Quant ein Elektron freisetzt, dessen kinetische Energie der Energie des Röntgenquants entspricht. Bezüglich der Kantenschärfe stellt dies die ungünstigste Annahme dar.

In Abb. 3.9 ist diese Dosisverteilung in Abhängigkeit von der Entfernung vom Absorptionspunkt des Röntgenquants dargestellt, wobei zur Veranschaulichung zunächst davon ausgegangen wurde, daß die Elektronen alle in dieselbe Richtung laufen. Der Rechnung zugrundegelegt wurde ein Synchrotronstrahlungsspektrum mit einer charakteristischen Wellenlänge von 0.2 nm und eine Resisttiefe von 0.25 mm. Die maximale Energieablagerung tritt bei diesen Bedingungen etwa 0.2 µm vom Ursprung entfernt auf. In 1 µm Entfernung, was etwa mittleren Reichweite von Fotoelektronen entspricht, deren der kinetische Energie gleich der Quantenenergie der Strahlung mit der charakteristischen Energie ist, ist die Dosis bereits auf weniger als ein Zehntel des Maximalwerts abgefallen. Da die Intensität der Synchrotronstrahlung oberhalb der charakteristischen Energie steil abfällt, tragen Elektronen mit hohen Energien nur wenig zur Gesamtdosis bei, auch wenn deren Reichweite einige zehn µm erreicht.

— 26 —

Bei größeren Resisttiefen nimmt der relative Anteil der hochenergetischen Elektronen zu und die Kante wird flacher.



#### Entfernung vom Absorptionspunkt (µm)

Abb. 3.9: Energieablagerung der Fotoelektronen in PMMA. Dargestellt ist das Ergebnis einer eindimensionalen Rechnung zur mittleren Energieablagerung von Elektronen in PMMA, die durch Synchrotronstrahlung mit einer charakteristischen Wellenlänge von 0.2 nm in einer Resisttiefe von 0.25 mm ausgelöst wurden.

Von diesem Zwischenergebnis ausgehend wird in den nächsten Programmschritten berücksichtigt, daß sich die Elektronen nicht in einer Richtung, sondern eher isotrop vom Absorptionspunkt des Röntgenquants wegbewegen.<sup>+)</sup> Die räumliche Isotropie hat zur Folge, daß die Zone des Dunkelbereichs, in der in nennenswertem Umfang

<sup>+)</sup> Genauer betrachtet werden die Fotoelektronen bevorzugt parallel zum E-Vektor der einfallenen Strahlung ausgelöst. Bei kleinen Energien ist die Anisotropie allerdings gering und verliert sich nach wenigen Stößen der Elektronen völlig; trotz der starken Polarisation der Synchrotronstrahlung kann deshalb von einer isotropen Verteilung ausgegangen werden.



Abb. 3.10: Einfluss der Fotoelektronen auf die Dosisverteilung in der Nache der Schattengrenze in logarithmischer, normierter Darstellung bis zu einer Resisttiefe von 0.5 mm. Der Rechnung liegt eine charakteristische Wellenlänge von 0.2 nm zugrunde. Dieser Wert ergibt sich am Speicherring DORIS bei einer Elektronenenergie von 3.24 GeV. Im Strahlweg ist ein 15 µm dickes Polyimidfenster angenommen.
Energie abgelagert wird, gegenüber der aus der eindimensionalen Rechnung folgenden Eindringtiefe deutlich verringert ist, denn im Mittel haben die Elektronen nur eine kleine Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Schattengrenze. Im letzten Schritt wird aus der räumlichen Dosisverteilung bei Absorption der Röntgenquanten an einem Punkt die Dosisverteilung an der Grenze zwischen einem Gebiet mit homogener Bestrahlung und einem unbestrahlten Gebiet berechnet.

Das Ergebnis ist in Abb. 3.10 dargestellt. Die Berechnung erfolgte hierbei unter denselben Randbedingungen wie die Berechnung der in Abb. 3.8 dargestellten Dosisverteilung, also für einen 0.5 mm dicken Resist und eine charakteristische Wellenlänge von 0.2 nm. Die Verteilung der Röntgenquanten im Bereich der Absorberkante entspricht einer idealen Schattenprojektion. In Abb. 3.10 erkennt man, daß die endliche Reichweite der Fotoelektronen im Hellbereich die abgelagerte Dosis praktisch nicht verändert, sondern daß diese lediglich in einem Bereich an der Schattengrenze leicht abfällt. Die im schmalen geometrischen Dunkelbereich durch die Fotoelektronen abgelagerte Dosis fällt an der Schattengrenze zunächst sehr steil ab, jedoch wird dieser Abfall mit zunehmendem Abstand von der Schattengrenze wieder flacher. Der Beitrag sehr weitreichender Fotoelektronen zur Dosis im Dunkelbereich ist so klein, daß er in Abb. 3.10 nicht mehr sichtbar ist.

Ein Prozeß höherer Ordnung, über den die Fotoelektronen zu einer weiteren Verschmierung der Dosisablagerung beitragen können, besteht darin, die Fotoelektronen Bremsstrahlung erzeugen, daß deren Reichweite bis zu einigen hundert µm betragen kann, bis diese wiederum Fotoelektronen erzeugen. Bei Fotoelektronen mit einer kinetischen Energie von 10 keV (bei 0.2 nm charakteristischer Wellenlänge werden drei Viertel der einfallenden Energie von Röntgenquanten mit kleinerer Energie eingestrahlt) wird nur ein Anteil von etwa 5 $\cdot 10^{-5}$ in Bremsstrahlung umgesetzt [30]. Wegen der langen Reichweite der Bremsstrahlung kann man davon ausgehen, daß ein Teil den Resist verläßt und der Rest zu einer gleichförmigen Dosisverteilung führt, 1-2•10<sup>-5</sup> Geometrie etwa die je der mittleren nach Bestrahlungsdosis im Hellbereich ausmachen dürfte. Diese Dosis ist

klein gegenüber der durch die endliche Durchlässigkeit auch dicker Maskenstrukturen verursachten Dunkeldosis: Bei einer charakteristischen Wellenlänge von 0.2 nm lassen 10 µm Gold etwa 5•10<sup>-5</sup> der einfallenden Energie durch. Etwas anders liegen die Verhältnisse in der Nähe des Substrats und bei streifendem Einfall an den Maskenkanten, da hier Materialien mit hoher Kernladungszahl und deshalb stärkerer Bremsstrahlungserzeugung eingesetzt werden. Bei Gold, das als Absorbermaterial verwendet wird, beträgt der Anteil der  $3 \cdot 10^{-3}$ . Bremstrahlungserzeugung bei 10 keV bei Kupfer, einem 8•10<sup>-4</sup>. Trägermaterial, Am Substrat ist typischen die Zehntel Strahlenbelastung jedoch schon auf etwa ein der Oberflächendosis daß hier auch abgefallen. der so Die Bremsstrahlungserzeugung an Bremsstrahlungseinfluß klein wird. den Absorberkanten bewirkt eine sehr geringe Dosisüberhöhung auf der hellen Seite der Schattengrenze.

Die Abbildungen 3.8 und 3.10 bieten die Möglichkeit, den Einfluß der Fotoelektronen und der Beugung auf die Dosisverteilung isoliert von anderen Effekten miteinander zu vergleichen. Hierbei stellt man fest, daß bei der gewählten charakteristischen Wellenlänge von 0.2 nm der effektive Wirkungsbereich der Elektronen in die Dunkelzone nur wenig größer ist als der durch Beugungseffekte ausgeleuchtete Bereich. Auch der qualitativ aus den genannten Abbildungen entnehmbare Verlauf der Isodosislinien im Dunkelbereich, der bei einer idealen Resist-Entwickler-Kombination die entwickelte Kontur beschreibt, ist in beiden Fällen ähnlich. Man kann daraus folgern, daß die für die Strukturerzeugung optimale charakteristische Wellenlänge, bei der der gemeinsame Einfluß der Beugung und Fotoelektronen minimal wird, 0.25 nm liegen dürfte; dies entspricht zwischen 0.20 nm und 3 GeV am Speicherring DORIS. Elektronenengien von 3.24 GeV bzw. Die genaue Lage des Optimums hängt unter anderem noch von der Charakteristik des Resists in Verbindung mit dem Entwickler und von der zu bearbeitenden Resistdicke ab. Grundsätzlich kann man jedoch feststellen, daß wegen des fast quadratischen Anstiegs der Reichweite der Fotoelektronen mit wachsender Quantenenergie die Strukturabweichungen bei Verkürzen der Wellenlänge stark anwachsen, während bei längeren Wellenlängen, bei denen die Beugung dominiert, der Anstieg nur mit der Wurzel der Wellenlänge erfolgt.

Abschließend zeigt Abb. 3.11 die Dosisverteilung, die sich bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Beugung, der Fotoelektronen und der endlichen Dicke der Absorberstrukturen ergibt. Der Rechnung zugrundegelegt ist ein 8 µm dicker Au-Absorber. Masken mit solchen Absorberstrukturen werden bei Experimenten zum LIGA-Verfahren häufig eingesetzt. Die anderen Bestrahlungsparameter entsprechen den bereits bei den Abbn. 3.8 und 3.10 angenommenen Werten. Man erkennt, daß bei der Überlagerung die Form der Dosisverteilung dem Beugungsbild sehr ähnlich ist. Die Fotoelektronen verflachen lediglich das Intensitätsmaximum im Hellbereich etwas und bewirken ein etwas tieferes Eindringen in den Dunkelbereich. Der Beitrag zur Dosis im Dunkelbereich aufgrund der nicht idealen Absorption der 8 µm dicken

Absorberschicht ist vernachlässigbar, wenn man ihn mit der Dosis

aufgrund der anderen Effekte im Kantenbereich vergleicht.

— 31 —



Abb. 3.11: Dosisverteilung an der Schattengrenze in logarithmischer, normierter Darstellung bis zu einer Resisttiefe von 0.5 mm bei Berücksichtigung der Beugung, der endlichen Reichweite der ausgelösten Elektronen und einer Absorberdicke von 8 µm Au. Die Bestrahlungsparameter entsprechen den in den Abbn. 3.8 und 3.10 zugrundegelegten Werten.

### 3.5 Einfluss der Strahldivergenz auf die Dosisverteilung

Die Betrachtungen in den vorangehenden Abschnitten gingen von einer für parallel einfallenden Strahlung die Abbildung der ideal Maskenstruktur in den Resist aus. Die Synchrotronstrahlung kommt diesem Ideal zwar besonders nahe, doch muß bei der im vorliegenden Fall angestrebten Kombination von extremer Fertigungsgenauigkeit und hohem Abschn. 2.1) ein Einfluß der Aspektverhältnis (vgl. geringen Divergenz der Strahlung in Erwägung gezogen werden.

Die Divergenz der Synchrotronstrahlung setzt sich aus zwei Anteilen zusammen, die zunächst getrennt betrachtet werden: Der natürlichen Divergenz der Strahlung aufgrund der endlichen Elektronenenergie und der Divergenz aufgrund der Schwankungen der Richtung der Elektronen infolge der Betatronschwingungen.

Bei einem idealen Stromfaden, also ohne Berücksichtigung der Betatronschwingungen kann man die natürliche Winkelverteilung der Strahlungsintensität jeder Wellenlänge des Synchrotronlichts im Röntgenbereich gut durch eine Gaußverteilung annähern, wobei die Breite der Verteilung mit wachsender Wellenlänge zunimmt [31]:

$$\sigma_{nat}(\lambda) = 0.6 \ 1/\varepsilon \left(\lambda/\lambda_c\right)^{0.4} \tag{3.12}$$

Betrachtet man Synchrotronstrahlungsquellen, bei denen Strahlung mit gleicher charakteristischer Wellenlänge bei unterschiedlichen Elektronenenergien und entsprechend angepaßtem Magnetfeld erzeugt wird, so zeigt (3.12), daß die Eignung der Strahlung zur Erzeugung höchster Aspektverhältnisse mit wachsender Elektronenenergie linear ansteigt ( $\sigma \propto 1/\delta$ ), wenn man die Betatronschwingungen vernachlässigen kann.

Die durch Betatronschwingungen verursachte Divergenz hängt in erster Linie vom Typ des Beschleunigers ab. Bei Hochenergie-Elektronenspeicherringen, wie etwa DORIS, wird die starke Fokussierung angewandt, Kreisbahn wobei die Ablenkung der Elektronen auf eine mit gradientenfreien Magneten erfolqt und die Fokussierung von zusätzlichen Quadrupolmagneten übernommen wird (Separated Function).

In diesem Fall ist die Divergenz der Elektronen vom Ort des gewählten Tangentenpunktes abhängig und es können in der Regel Punkte gewählt werden, an denen die Richtungsunterschiede der Elektronen sowohl horizontal wie vertikal kleiner sind als die natürliche Divergenz der Synchrotronstrahlung. Beim Synchrotron Bonn II, einem Synchrotron mit alternierendem Feldgradienten (ebenfalls starke Fokussierg, jedoch Combined Function) ist die Elektronendivergenz ebenfalls ortsabhängig und beträgt bei Elektronenenergien im Bereich von 2 GeV zwischen einigen zehntel und knapp ein mrad in beiden Richtungen. Bei den heute für die Anwendung der Synchrotronstrahlung ebenfalls diskutierten schwach fokussierenden Kompaktmaschinen dagegen ist die Divergenz in horizontaler Richtung mit einigen mrad wesentlich größer als in vertikaler Richtung, wo typischerweise 0.5 mrad auftreten.

Betrachtet den Einfluß der Strahldivergenz auf man die Strukturerzeugung, so muß zunächst untersucht werden, wie die bisher diskutierte Divergenz der Strahlung am Quellpunkt an der etwa 10 m entfernten Probe wirksam wird. Abb. 3.12 verdeutlicht, daß hierbei zwischen der vertikalen Richtung, in der die Probe zur vollständigen Ausleuchtung durch den Strahl gescannt wird (vgl. Abschn. 3.2), und der horizontalen Richtung, in der die umlaufenden Elektronen den Strahl über die Probe schwenken, unterschieden werden muß: Während in der horizontalen Richtung die lokale Divergenz an der Probe mit zunehmendem Abstand vom Tangentenpunkt abnimmt, wirkt in der vertikalen Richtung im zeitlichen Mittel die volle Divergenz an der Probe, da durch das Scannen jeder Probenpunkt in Strahlbereiche mit allen im Strahl vorkommenden Richtungen gebracht wird. Dies hat zur Folge, daß bei der Tiefenlithografie die vertikale Divergenz meist kritischer ist als die horizontale, auch wenn, wie bei schwacher Fokussierung, am Quellpunkt der horizontale Anteil zunächst überwiegt. Die vertikale Divergenz kann jedoch gegebenenfalls unter Inkaufnahme eines Intensitätsverlustes durch eine gegenüber dem Strahl ortsfeste Blende reduziert werden.



Abb. 3.12: Unterschied Wirkung der der horizontalen der und vertikalen Strahldivergenz bei der Tiefenlithografie. Die schematische, nicht maßstabsgetreue Darstellung verdeutlicht, daß durch das vertikale Scannen in dieser Richtung die volle Strahldivergenz wirksam wird, während in horizontaler Richtung die lokale Divergenz mit zunehmendem Abstand abnimmt. Die in den oberen Diagrammen sichtbare Öffnung der bestrahlten Bereiche von der Strahlenquelle weg bei fester Position von Probe und Strahl ist wegen des in Wirklichkeit extrem großen Verhältnisses von Bestrahlungsabstand zu Strukturhöhe nicht relevant. Ebenso ist es unbedeutend, daß im horizontalen Fall die Strahlen nicht überall senkrecht auf die Probe treffen, da dies lediglich eine geringe Schrägstellung der sonst maßhaltigen Düsenstrukturen bewirkt. Wichtig für die Strukturgenauigkeit ist ausschließlich die Richtungsverteilung der im zeitlichen Mittel auf einen festgehaltenen Probenpunkt auftreffenden Strahlen.

Zu Berechnung der räumlichen Dosisverteilung bei einem divergenten Strahl wird in analoger Weise wie in (3.7) Gleichung (3.4) um einen entsprechenden Intensitätsfaktor  $I/I_0(z,x,\lambda)$  unter dem Integral ergänzt, der sich als Faltung des gaußförmigen Strahlprofils mit der Stufenfunktion ergibt, die den idealen Absorber beschreibt:

$$X \qquad (3.13)$$

$$I/I_{0}(z,x,\lambda) = 1/(\sigma(\lambda)z \sqrt{2\pi}) \int \exp(-\xi^{2} / 2\sigma(\lambda)^{2}z^{2}) d\xi$$

$$-\infty$$

Wegen des Scannens wird dabei für die lokale Divergenz σ an der Probe die vertikale Divergenz am Quellpunkt eingesetzt.

Die Berechnung des Integrals (3.13) kann mit Hilfe von Standarderfolgen, schnell Computerroutinen die konvergierende Reihenentwicklungen benutzen [34]. Als deispiel ist in Abb. 3.13 die Dosisverteilung aufgezeichnet, die sich unter den schon mehrfach gewählten Bedingungen (DORIS 3.24 GeV) bei idealem Stromfaden ergeben würde. Die eingezeichnete Isodosislinie macht die Abweichung der erzeugten Struktur von der Schattengrenze deutlich, welche etwa 0.1 µm auf 500 µm Tiefe beträgt. Die Grafik läßt sich durch unmittelbar auf entsprechende Skalentransformation Verhältnisse übertragen, bei denen dasselbe Energiespektrum der Strahlung bei geringerer Elektronenenergie durch Erhöhung der Magnetfeldstärke erzeugt wird. da die Divergenz umgekehrt proportional zur Elektronenenergie ist. Geht man beispielsweise von einer Feldstärke von 5 T aus, der eine Elektronenenergie von 1.37 GeV entspricht, so wird bei gleicher Spektralverteilung die Kantenunschärfe um einen Faktor 2.37 größer als in Abb. 3.13 gezeigt. Sie liegt - als einzelner Effekt betrachtet - allerdings immer noch unter der in Abschn. 2.1 angegebenen Grenze von 0.3 µm.

Um zu demonstrieren, wie groß der Einfluß der Abweichungen der Elektronen von Sollbahn und Sollrichtung ist, ist in Abb. 3.14 eine Abb. 3.13 entsprechende Grafik gezeigt, bei der eine gaußförmige Richtungsverteilung mit einer Standardabweichung von 0.16 mrad angenommen und die natürliche Divergenz der Synchrotronstrahlung nicht in Betracht gezogen wurde. Der gewählte Wert der Divergenz entspricht 1/3 bei 3.24 GeV, also der natürlichen Divergenz bei dieser Energie. Auch hier kann durch Skalentransformation auf andere Verhältnisse übertragen werden. Beim Vergleich der Abbn. 3.13 und 3.14 wird deutlich, daß eine Elektronendivergenz von 1/3 größere Abweichungen verursacht als die natürliche Synchrotronstrahlungsdivergenz. Dies ist eine Folge davon, daß die in der Tiefe wirkenden harten Komponenten der Synchrotronstrahlung besser fokussiert sind als das Mittel.



Abb. 3.13: Einfluss der natuerlichen Divergenz der Synchrotronstrahlung auf die Dosisverteilung in der Naehe der Schattengrenze. Der Rechnung liegt eine Resistdicke von 0.5 mm und eine Elektronenenergie von 3.24 GeV am Speicherring DORIS zugrunde.



Abb. 3.14: Einfluss einer Divergenz der Elektronenbahnen von O.16 mrad auf die Dosisverteilung in der Nache der Schattengrenze. Der Rechnung liegt eine Resistdicke von O.5 mm und eine charakteristische Wellenlänge von O.2 nm zugrunde. Die natürliche Divergenz der Synchrotronstrahlung ist vernachlässigt.

# 4. TEMPERATUREFFEKTE BEI DER BESTRAHLUNG VON PMMA

Die bei der Bestrahlung im PMMA absorbierte Dosis wird zum größten Teil in Wärme umgesetzt. Wäre die Probe thermisch isoliert, so würde  $10^{3} \text{ J cm}^{-3}$ , eine Dosis von etwa die für die gewünschte strahlenchemische Umsetzung erforderlich ist, zu einer Temperaturerhöhung von 1000 K führen. Während der Bestrahlung werden die Proben deshalb sorgfältig gekühlt; dennoch lassen sich Temperaturerhöhungen Diese gewisse nicht vermeiden. Temperaturerhöhungen einerseits führen Maßabweichungen und zu inneren Spannungen und können andererseits auch die strahlenchemische Umsetzung beeinflussen. Mit diesen thermischen Effekten befaßt sich das vorliegende Kapitel. Zunächst wird aufgezeigt, in welcher Weise das Problem physikalisch vereinfacht und mathematisch übersichtlich beschrieben werden kann. Daraufhin werden die Temperaturerhöhungen zeitlicher Verlauf bei und deren stationärer und gescannter Probe berechnet. Aus den Temperaturerhöhungen kann man die zu erwartenden Maßabweichungen abschätzen. Abschließend wird der Einfluß der Temperatur auf die strahlenchemische Umsetzung diskutiert.

### 4.1 Berechnung der Temperaturerhoehung

## 4.1.1 Physikalisches und mathematisches Modell

In Abb. 4.1 ist der für die nachfolgende Betrachtung wesentliche Teil der Bestrahlungsanordnung schematisch herausgezeichnet und es werden die in den folgenden Rechnungen verwendeten Symbole erklärt. Die PMMA-Probe mit der frei darüberliegenden oder integrierten Maske liegt fest auf einem thermostatisierten Kühlkörper auf. Wie bereits in fällt Abschnitt 4.2 erläutert. ein Strahlungsband mit etwa gaußförmiger Intensitätsverteilung auf die Probe. Die Breite des Strahlungsbandes beträgt beispielsweise im IFT-Labor bei DORIS bei 3.2 GeV etwa 8 mm. Da die Dicke der Probe nur etwa 0.5 mm beträgt, also sehr klein gegen die oben genannte Breite ist, fließt die von der Strahlung erzeugte Wärme praktisch direkt in den Kühlkörper; der Quertransport Für die Berechnung der ist vernachlässigbar. Wärmeleitungsgleichung Temperatur wird deshalb von der in eindimensionaler Form ausgegangen:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c_p} \left(\frac{d^2 T}{dz^2}\right) + \frac{1}{\rho c_p} \bullet D(z,t)$$
(4.1)

Darin bedeuten  $\rho$ ,  $c_p$  und  $\lambda$  die Dichte, die spezifische Wärmekapazität und die Wärmeleitfähigkeit. Diese Stoffdaten werden als temperaturunabhängig angenommen. T gibt die Temperatur, t die Zeit und  $\dot{D}(z,t)$  die absorbierte Dosisleistung, also die Wärmequellen an. Anstelle des gaußförmigen Strahlungsprofils wird bei den Rechnungen ein rechteckiges betrachtet, dessen Breite S der Halbwertsbreite der Kurve entspricht. Die Intensität ergibt sich aus (3.4), wobei anstelle des Scannerhubs H die Strahlbreite einzusetzen ist.

Die Randbedingungen zu (4.1) werden durch die konstante Temperatur am Kühlkörper

$$T(z=d,t) = T_{W}$$
 (4.2)

und dadurch festgelegt, daß kein Wärmetransport durch die Oberseite der Probe betrachtet wird:

$$\frac{\partial T}{\partial z} = 0 \tag{4.3}$$

Die Lösung von (4.1) unter Berücksichtigung von (4.2) und (4.3) erfolgt numerisch mit Hilfe eines expliziten Differenzenverfahrens, auf das hier nicht näher eingegangen werden muß. Die wichtigsten Ergebnisse sind im folgenden zusammengestellt. Dabei wird stets von einer Bestrahlung am Speicherring DORIS bei 3.2 GeV Elektronenenergie und 100 mA umlaufendem Elektronenstrom ausgegangen. Diese Bedingungen führen zu sehr hohen Belastungen. Die Erwärmung unter anderen Randbedingungen läßt sich jedoch problemlos aus den dargestellten Ergebnissen abschätzen. Unter den für das Synchrotron Bonn typischen Verhältnissen (2.0 GeV, 30 mA) ist beispielsweise die auf den Resist auftreffende Leistungsdichte und damit die Temperaturerhöhung etwa 25 mal geringer als im betrachteten Beispiel.



Intensitätsprofil der Strahlung

Abb. 4.1: Schematische Darstellung der Bestrahlungsanordnung, wie sie der Temperaturberechnung zugrunde liegt. Die PMMA-Probe befindet sich in idealem thermischen Kontakt mit dem thermostatisierten Kühlkörper und mit der frei darüberliegenden oder integrierten Absorbermaske

In den nachfolgenden Abbildungen werden zwei Extremfälle unterschieden, die durch den relativen Bedeckungsgrad der Maske mit Absorberstrukturen charakterisiert sind: Der erste Fall (0% Bedeckungsgrad ) ergibt sich, wenn man annimmt, daß nur sehr kleine Bereiche der Probe von Absorberstrukturen abgeschattet werden. In die sem Fall wird die Dosis entsprechend Abb. 3.4 über der Probentiefe verteilt absorbiert. Der andere Extremfall ( 100 % Bedeckungsgrad ) tritt auf, wenn die Absorberstrukturen das PMMA zum überwiegenden Teil abdecken, wie dies beispielsweise bei Masken zur Erzeugung besonders kompakter Düsenanordnungen der Fall ist [11]. Hierbei entsteht die Wärme in der Maske; der Resist wird nur durch Wärmeleitung

令。 | aufgeheizt. Bei anderen Maskentypen mit mittlerem Bedeckungsgrad lassen sich die Temperaturverläufe aus den Diagrammen für die Extremfälle abschätzen.

## 4.1.2 Temperaturverlauf bei Bestrahlung einer feststehenden Probe

Wichtig für technische Maßnahmen zur Kühlung der zu bestrahlenden Proben sind allem die Einstellzeit und die vor stationäre Endtemperatur. Diese Größen lassen sich aus Abb. 4.2 ablesen, in der der zeitliche Verlauf der Temperatur nach dem Einschalten der Strahlung für unterschiedliche Resisttiefen bei einer feststehenden Probe aufgetragen ist. Man erkennt, daß bei der angenommenen hohen Strahlungsleistung Temperaturerhöhungen um bis zu 90 K und steile Temperaturgradienten im PMMA auftreten. Außerdem zeigt sich, daß das Temperaturfeld stark vom Maskenbedeckungsgrad abhängt, obwohl in beiden Fällen dieselbe Wärmeleistung zur Wärmesenke transportiert wird. Die Einstellzeit, bei der die Temperaturerhöhung das (1-1/e)-fache der stationären Endtemperaturerhöhung erreicht, gegenüber beträgt etwa 0.8 s. Dies ist relativ kurz der Gesamtbestrahlungsdauer, bei der hier zugrundeliegenden die Dosisleistung etwa eine Minute beträgt, und extrem kurz, verglichen mit den Bestrahlungszeiten bei niedrigen Dosisleistungen, die Bonn beispielsweise am Synchrotron etwa eine Stunde beim Mehrschrittverfahren bzw. mehrere Stunden beim Einschrittverfahren betragen.



Temperaturerhöhung [K]

0

0

Abb. 4.2: Zeitlicher Verlauf der Temperaturerhoehung in unterschiedlichen Probentiefen bei 0 und 100 % Maskenbedeckungsgrad. Bestrahlungsbedingungen: DORIS 3.2 GeV, 100 mA, IFT-Labor; dies entspricht einer Leistungsdichte von etwa 8 W/cm<sup>2</sup>.

2

4

Zeit [s]

6

# 4.1.3 Temperaturverlauf bei gescannter Probe

Zur Bestrahlung größerer Flächen wird die Probe periodisch durch die bandförmige Strahlung gescannt (vgl. Abschn. 3.2). Es ist unmittelbar einsichtig, daß durch diese Maßnahme auch die lokale Temperaturerhöhung abnimmt, wenn das Scannen so schnell durchgeführt wird, daß die Bestrahlungsdauer an einem Punkt der Probe klein gegenüber der Einstellzeit der Temperatur ist. Zur genaueren Erfassung dieses Effekts wird im folgenden die Temperaturverteilung bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten berechnet. Zur Vereinfachung wird angenommen, daß das Verhältnis zwischen effektiver Bestrahlung und Dunkelzeit entsprechend dem Verhältnis von Strahlbreite (5 mm) zu Probenbreite (100 mm) 1/20 beträgt.

Abb. 4.3 zeigt den zeitlichen Verlauf der Temperatur an der Oberfläche und in der mittleren Probentiefe bei Scangeschwindigkeiten von 1 und 10 cm/s und 0 % Maskenbedeckungsgrad. Man erkennt, daß bei der niedrigeren Scangeschwindigkeit sich die Probe an den Stellen, an denen sie von der Strahlung getroffen wird, sehr schnell erwärmt, danach aber bis zum nächsten Scanzyklus wieder vollständig auskühlt. Bei der höheren Scangeschwindigkeit sind die Spitzentemperaturen deutlich niedriger und die Probe kühlt nicht mehr vollständig aus. Deshalb nehmen die Spitzentemperaturen in den ersten Scanzyklen stetig zu; nach einigen Zyklen stellt sich ein quasistationärer Zustand ein.

Bei Proben mit hohem Maskenbedeckungsgrad ergeben sich, wie auch im Fall ohne Scannen, höhere Temperaturspitzen als in Abb. 4.3 eingetragen. Würde man anstelle des angenommenen Rechteckprofils des Strahlungsbandes ein realistischeres einsetzen, so würde dies die scharfen Temperaturspitzen etwas verrunden.



Abb. 4.3: Zeitlicher Verlauf der Temperaturerhoehung bei gescannter Probe und 0 % Maskenbedeckungsgrad. Die beiden Kurven beziehen sich auf die Probenoberfläche und die mittlere Probentiefe. Die Scangeschwindigkeiten betragen 1 bzw. 10 cm/s. Man beachte die unterschiedlichen Achsenmaßstäbe. Bestrahlungsbedingungen: DORIS 3.2 GeV, 100 mA, IFT-Labor; dies entspricht einer Leistungsdichte von etwa 8 W/cm<sup>2</sup>.

# 4.2 Berechnung der Waermeausdehnung

Aus den berechneten Temperaturfeldern läßt sich unmittelbar die thermische Ausdehnung der Proben unter der Annahme freier Beweglichkeit gegenüber einem festgehaltenen Referenzpunkt oder Anschlag am Probenrand (x=0) berechnen.

$$\Delta L(z,t) = \alpha \int \Delta T(\xi,t) d\xi$$
(4.4)

# $\alpha$ = linearer Ausdehnungskoeffizient

In Abb. 4.4 ist die Wärmeausdehnung an der Probenoberfläche (z=0)für eine feststehende und fur gescannte Proben bei 0 % Maskenbedeckungsgrad aufgetragen. Der Zeitpunkt t wurde dabei so gewählt, daß sich die stationäre bzw. im Fall gescannter Probe die quasistationäre Temperaturverteilung bereits eingestellt hat und daß das Strahlungsband gerade auf die Mitte der 10 cm breiten Probe fällt. Der Abszissenwert gibt den Abstand des betrachteten Punktes vom Referenzpunkt an.

Der Einfluß der Scangeschwindigkeit auf die Verteilung der Wärmeausdehnungen kann ebenfalls aus Abb. 4.4 entnommen werden. Bei feststehender Probe konzentriert sich die Wärmeausdehnung naturgemäß voll auf den ausgeleuchteten Bereich. Bei einer Scangeschwindigkeit von 1 cm/s verschmiert sich die Ausdehnungszone etwas in den Bereich hinein, der zuletzt von der Strahlung überstrichen wurde. Erst bei 10 cm/s Scangeschwindigkeit wird die Wärmeausdehnung relativ gleichmäßig auf die Probe verteilt. Solche Geschwindigkeiten sind also, unabhängig von der eingestrahlten Dosisleistung, mindestens erforderlich, wenn die periodischen Ausdehnungsschwankungen weniger als 20 % der mittleren thermischen Ausdehnung ausmachen sollen.

Die Kurven in Abb. 4.4 zeigen außerdem, daß die integrale Wärmeausdehnung über die gesamte Probenbreite unabhängig von der Scangeschwindigkeit ist; im betrachteten Fall beträgt sie 24  $\mu$ m, während im Fall des Synchrotrons Bonn mit 1  $\mu$ m zu rechnen wäre. Beide Werte sind für die beim LIGA-Verfahren angestrebte Präzision untolerierbar, da bei freitragenden Masken aufgrund unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten im Prinzip Verschiebungen zwischen Maske und Resist in dieser Größenordnung auftreten können. Bei integrierten Absorberstrukturen können mechanische Spannungen auftreten, die Beschädigungen an den Absorberstrukturen verursachen können.

Bei Experimenten beobachtet man im allgemeinen deutlich geringere Ausdehnungswerte als die oben berechneten, da die Proben einem festen, thermostatisierten Rahmen stets in oder einer entsprechenden Grundplatte fixiert werden, die die freie Ausdehnung Außerdem erfolgt eine zusätzliche Kühlung durch eine behindern. Heliumatmosphäre in der Bestrahlungskammer. Die Ergebnisse zeigen aber. der angestrebten hohen Strukturgenauigkeit die daß bei anwendbare Dosisleistung begrenzt ist und hohe Anforderungen an die effektive Thermostatisierung der Proben zu stellen sind.



Abb. 4.4: Thermische Ausdehnung an der Oberflaeche einer 0.5 mm dicken PMMA-Probe waehrend der Bestrahlung bei feststehender und mit Geschwindigkeiten von 1 und 10 cm/s gescannter Probe. Das Strahlungsband, das von rechts nach links über die Probe läuft, befindet sich gerade in der Mitte der Probe. Bestrahlungsbedingungen: DORIS 3.2 GeV, 100 mA, IFT-Labor; dies entspricht einer Leistungsdichte von etwa 8 W/cm<sup>2</sup>.

# 4.3 Einfluss der Temperatur auf die strahlenchemische Umsetzung von PMMA

Die Strahlungsempfindlichkeit von PMMA kann außer von der Sorte auch von der Temperatur, bei der die Bestrahlung erfolgt, abhängen. Qualitativ beobachtet man, daß beim Bestrahlen von PMMA das Aufschäumen der Resistoberfläche bei um 30 % verringerter Dosis einsetzt, wenn die Arbeitstemperatur um größenordungsmäßig 10 K erhöht wird. Auch eine Erhöhung der Dosisleistung führt zu einer Verstärkung Blasenbildung, was der auf die Temperaturerhöhung insbesondere an der Resistoberfläche zurückgeführt werden kann. Die Erwärmung führt nämlich zu einer Verringerung der mechanischen Festigkeit des Resistmaterials, so daß die Freisetzung von Gasen bei den strahlenchemischen Reaktionen schon bei geringerem inneren Druck Blasen erzeugt.

Eine Änderung der bei einer Bestrahlung und nach konstanter Entwicklungsdauer erzielten Entwicklungstiefe konnte im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht nachgewiesen werden. Dies steht im Einklang mit Literaturangaben von Messungen mit Gammastrahlung [35], aus denen man ableiten kann, daß die Anzahl der PMMA-Kettenbrüche pro 100 eV eingestrahlter Energie (G-Faktor) bei einer Temperaturerhöhung um 10 K um lediglich 5.5 % zunimmt. Dies liegt im Bereich der Meßgenauigkeit für die Dosis und die entwickelte Tiefe.

Hieraus folgt, daß die effektive Strahlungsempfindlichkeit vom PMMA nur wenig von der Temperatur abhängt. Man wird die Arbeitstemperatur deshalb so wählen, daß eine genaue Thermostatisierung einfach wird. Zur Vermeidung von Blasenbildung bei hohen Dosen wird man eher eine niedrigere Temperatur anstreben.

# 5. ENTWICKLUNG DER RESISTPROFILE

Der zweite Schritt bei der lithografischen Strukturerzeugung ist das Entwickeln des bestrahlten Resists. Wegen der extremen Anforderungen Entwicklungsprozess, insbesondere an das Verhältnis der an den Abtragsgeschwindigkeiten bestrahltem und unbestrahltem von Resistmaterial, wird im vorliegenden Kapitel zunächst das Verhalten des Resists im Entwicklerbad experimentell untersucht. Darauf aufbauend werden verschiedene Rechenverfahren zur Simulation des Entwicklungsprozesses unter dem speziellen Aspekt der Tiefenlithografie diskutiert und die Form der Resistprofile unter verschiedenen Randbedingungen berechnet.

# 5.1 Bestimmung des Loesungsverhaltens von PMMA in Abhaengigkeit von der Bestrahlungsdosis

Der für die Berechnung der entwickelten Konturen wichtigste Parameter ist die Lösungsgeschwindigkeit des Polymers im jeweiligen Entwickler als Funktion der Bestrahlungsdosis, wobei bei der Auswahl von Resist und Entwickler auf ein extrem hohes Verhältnis der Abtragsgeschwindigkeit im Hellbereich zur Dunkelabtragsgeschwindigkeit geachtet werden muß. Aus diesem Grund sind die üblicherweise für PMMA in der Dünnschichtlithografie eingesetzten Entwickler, meist Gemische aus Methylisobutylketon mit Methyläthylketon mit Isopropanol oder Isopropanol, für die Tiefenlithografie wenig geeignet. In diesen Entwicklern weist PMMA nämlich einen Dunkelabtrag in der Größenordnung von 0.01 µm/min auf (vgl. z.B. [26] und [36]), was bei Entwicklungszeiten von etwa 100 min nicht toleriert werden kann. Außerdem neigen dicke PMMA-Schichten in diesen Entwicklern stark zu Spannungsrißbildung (für detailliertere Angaben bei PMMA siehe z.B. [39,45]).

Aus diesen Gründen wurde bei der Siemens AG ein Spezialentwickler für die Tiefenlithografie mit PMMA entsprechend den genannten Anforderungen entwickelt. Dabei handelt es sich um ein Gemisch aus einem Stoff der Glykoläther-Gruppe, einem Stoff der Primär-Amine, einem Stoff der Azin-Gruppe und Wasser [38]. Durch den Wassergehalt kann die Abtragsrate des Entwicklers eingestellt werden. In der Praxis hat sich ein spezielles Gemisch dieser Stoffe, das im folgenden als GG-Entwickler bezeichnet wird, besonders bewährt. Das Arbeitstemperatur sollte dabei etwa 35°C betragen.

Eine weitere Verbesserung des Verhältnisses der Abtragsgeschwindigkeiten im Hellbereich und Dunkelbereich wurde durch die Verwendung von extrem hochmolekularem PMMA erreicht. Die extrem langen Molekülketten solcher PMMA-Sorten, die im Dunkelbereich nicht von Strahlung zerstört werden, können nämlich niemals vollständig in Lösung gehen, denn es stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen dem Solvatisieren der Moleküle und der Bindung durch Nebenvalenzen ein; die Moleküle haften deshalb stets an einigen Punkten am Polymer (vgl. [40]). Der Dunkelabtrag wird deshalb praktisch null, während der Hellabtrag davon unberührt bleibt.

Die meisten technischen PMMA-Typen sind zur Verarbeitbarkeit durch Spritzguß oder Extrudieren auf ein mittleres Molekulargewicht von etwa 50000 eingestellt. Bei der Polymerisation von PMMA-Gießmassen mit peroxidhaltigen Härtern hingegen erhält man Polymere mit einem mittleren Molekulargewicht von einigen 10° [41]. Außerdem ist unter der Bezeichnung Plexiglas GS 233 ein hochmolekulares gegossenes PMMA von Röhm erhältlich. Durch Zugabe von Vernetzungsmitteln wie Butandioldimethacrylat (BDMA) oder Triäthylenglycoldimethacrylat (TEDMA) zu den Gießmassen lassen sich auch vernetzte PMMA-Resists herstellen, von denen man ebenfalls einen verschwindenden Dunkelabtrag erwarten Der Gießmasse kann. Plexit 74 Röhm sind von Vernetzungsmittel bereits zugesetzt.

A1s Eingangsdaten für die folgenden Berechnungen zum Entwicklungsprozeß wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Abtragsgeschwindigkeit dieser PMMA-Materialien in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis gemessen (Abb. 5.1). Die Abbildung zeigt, daß bei der Bestrahlung eine Schwellendosis von etwa 200 J/cm<sup>3</sup> überschritten werden muß, damit das Polymer überhaupt löslich wird. Durch die Bestrahlung 104 J/cm<sup>3</sup> mit mehr als erreicht Dosen von man Abtragsraten von mehr als 10  $\mu$ m/min. Bei einigen 10<sup>4</sup> J/cm<sup>3</sup> treten Schäden am Resist auf. Ergänzend hierzu wurde in Versuchen festgestellt, daß unbestrahltes Material auch bei mehrtägigem

50°C diese Einwirken von auf erwärmtem Entwickler -Temperaturerhöhung bewirkt bei bestrahltem Resist eine Vervielfachung der Lösungsgeschwindigkeit - nach anschließender Trocknung keinerlei Gewichtsveränderung zeigt, also kein Lösen dieses Materials aufgetreten ist. Eine solche Resist-Entwickler-Kombination kommt daher dem im Kapitel 3 diskutierten idealen Fall sehr nahe..



Dosis [ mA min ]

Abb. 5.1: Dosisabhaengigkeit der Loesungsgeschwindigkeit von extrem hochmolekularem PMMA in GG-Entwickler. Die Arbeitstemperatur beträgt 35°C. Man erkennt, daß zum löslich machen solcher Resisttypen eine Schwellendosis überschritten werden muß. Die angegebene Bestrahlungsdosis in J/cm<sup>3</sup> ergibt sich durch Rechnung aus der bei einem Scannerhub von 12 mm gemessenen Dosis in mA min.

# 5.2 Computersimulation des Entwicklungsprozesses

In den folgenden Abschnitten wird ausgehend von einer Analyse bekannter Rechenverfahren für die Dünnschichtlithografie auf die Möglichkeiten zur Simulation des numerischen Entwicklungsprozesses bei der Tiefenlithografie eingegangen. Die volle dreidimensionale Berechnung des Entwicklungsprozesses erfordert bereits bei einfachen Geometrien und dünnen Resistschichten einen sehr hohen Rechenaufwand (vgl. z.B. [42]). Eine numerische Simulation der Entwicklungsprozesse für komplizierte Trenndüsenstrukturen mit hohem Aspektverhältnis ist hingegen kaum mehr mit vernünftigem Aufwand möglich. Die im Zusammenhang LIGA-Verfahren mit dem durchgeführten Simulationsrechnungen müssen sich deshalb auf die Ausbildung einer Kante beschränken. Den Rechenprogrammen zugrundegelegt ist der sogenannte Oberflächenlösungsansatz, der durch die Voraussetzung jeder Stelle gekennzeichnet ist, daß an der Oberfläche die Lösungsgeschwindigkeit nur von der an dieser Stelle abgelagerten Dosis abhängt und der Resistabtrag stets senkrecht zur momentanen lokalen Oberfläche erfolgt.

# 5.2.1 Simulation mit festgehaltener Orientierung der Oberflaechenelemente

Für Abschätzungen der erforderlichen Wellenlänge. der Bestrahlungszeit und des Einflusses der Dicke der Absorberschichten auf die erzeugte Struktur bietet sich ein vereinfachtes Rechenverfahren zur Simulation der Entwicklung an, bei dem die Orientierung der Oberflächenelemente, an denen der Entwickler angreift, nicht im einzelnen verfolgt werden muß. Hierbei wird angenommen, daß die Dosisverteilung an der Kante einer idealen Schattenprojektion entspricht. Außerdem sollen die betrachteten Oberflächenelemente im Hellbereich stets parallel und an der Kante stets senkrecht zur ursprünglichen Resistoberfläche orientiert sein. Diese Näherung ist bei der Tiefenlithografie gut erfüllt, solange die Kante annähernd vertikal verläuft. Die Maske darf bei diesem Ansatz eine endliche Transparenz aufweisen; Effekte, die zu einer Verschmierung der Dosis an der Kante führen, können jedoch voraussetzungsgemäß nicht berücksichtigt werden.

Bei dem vereinfachten Rechenverfahren wird verfolgt, um wieviel die Oberfläche im Hellbereich in einer gewissen Zeitspanne abhängig von der Dosis in der jeweiligen Tiefe in den Resist verschoben werden muß. Dabei werden nach und nach Oberflächenelemente an der Kante freigelegt, an denen dann die Entwicklung des Dunkelbereichs senkrecht zur Kante beginnt. Auch für diese Oberflächenelemente ist eine individuelle Verfolgung der Orientierung nicht erforderlich.

#### 5.2.2 Simulation mit freier Orientierung der Oberflaechenelemente

Bei realen Dosisverteilungen, die sich unter Berücksichtigung der Beugung und der Reichweite der Sekundärelektronen ergeben, gibt es keine ausgezeichneten Richtungen und es muß bei einer rechnerischen Simulation des Entwicklungsvorgangs die Orientierung der Oberflächenelemente verfolgt werden. Die momentane Richtung, in der die Entwicklung wirkt, steht nämlich stets senkrecht auf der momentanen lokalen Resistoberfläche.

In der Literatur finden sich drei Modelle und entsprechende Rechenverfahren für die Simulation des Entwicklungsvorgangs mit freier Orientierung der Oberflächenelemente:

- Beim Zellenmodell (Cell-removal-model) wird der Resist in quadratische Zellen zerlegt. Jede Zelle wird nach einer gewissen Kontaktzeit mit dem Entwickler, die von der Dosis in der Zelle abhängt, entfernt und gibt die Oberfläche der Nachbarzellen frei.
- Beim Strahlenmodell (Ray-tracing-model) betrachtet man "Strahlen", die durch die zeitliche Bewegung eines Punktes der Resistoberfläche während der Entwicklung definiert werden. Die Ablenkung der Strahlen bei räumlicher Variation der Dosis kann analog zur Berechnung der Brechung von Lichtstrahlen bei räumlich variierndem Brechungsindex erfolgen. Das Resistprofil wird durch die Endpunkte der berechneten Strahlen definiert.

- Beim Kettenmodell (String-model) wird die Resistoberfläche durch eine Kette von Punkten beschrieben. Wie in Abb. 5.2 gezeigt, wird jeder dieser Punkte in einem Zeitintervall um eine Strecke in den Resist bewegt, deren Länge durch die lokale Lösungsgeschwindigkeit bestimmt wird und deren Richtung senkrecht auf der mit Hilfe der Nachbarpunkte gebildeten Oberflächenorientierung steht.

Ein Vergleich von Computerprogrammen zur Berechnung von Resistprofilen bei der Elektronenstrahllithografie, die auf diesen Modellen basieren, findet sich bei Jewett et al. [43]. Bei dieser Analyse, die nur dünne Resistschichten in Betracht zieht, kamen die Autoren zu dem Ergebnis, daß das Zellenmodell bei gleicher Genauigkeit aller Verfahren mehr Rechenzeit erfordert als die anderen Modelle. Das Kettenmodell und das Strahlenmodell sind etwa gleich aufwendig.

Vergleicht man die Modelle bezüglich ihrer Anwendbarkeit für die Tiefenlithografie, bei der Strukturen mit einer Genauigkeit von etwa 0.01 µm bei Strukturhöhen von mehreren hundert µm erfaßt werden müssen, so verschärfen sich die Probleme des Zellenmodells; die Rechenzeit und der Speicherplatzbedarf werden wegen der Vielzahl der erforderlichen Zellen extrem groß. Beim Strahlenmodell ist die Wahl der Anfangskoordinaten schwierig und es muß eine Vielzahl von Strahlen in der Nähe der Kante sehr genau verfolgt werden. Das Kettenmodell erweist sich hingegen für die Tiefenlithografie als besonders vorteilhaft, weil die Länge der Kettenglieder nach jedem Zeitintervall an die zeitliche Entwicklung der Struktur angepaßt werden kann. Aus diesen Gründen wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit für die Tiefenlithografie ein Programm auf der Basis des Kettenmodells erstellt, das folgende Erweiterungen gegenüber dem Grundprinzip aufweist:

- Verwendung variabler Zeitintervalle, so daß in einem Entwicklungsschritt stets etwa derselbe Abtrag von bestrahltem Material erreicht wird, obwohl die Dosis in der Tiefe um eine Größenordnung abnehmen kann.
- Normierte Abstandsberechnung beim Einsetzen und Löschen der Punkte derart, daß parallel zur Resistoberfläche die Punkte sehr viel dichter gesetzt werden als in Richtung der Tiefe, da in der

erstgenannten Richtung wesentlich steilere Dosisgradienten auftreten.

- Lineare Interpolation der Dosiswerte zwischen den berechneten Gitterpunkten.
- Elimination von Schleifen in der Punktekette, die sich aufgrund numerischer Instabilitäten oder bestimmter geometrischer Bedingungen ergeben können.
- Abfrage, ob die Lösungsgeschwindigkeit sich zwischen Ausgangs- und Zielpunkt bei einem Rechenschritt wesentlich ändert. In diesem Fall wird der Entwicklungsschritt am betrachteten Punkt in mehrere Teilschritte zerlegt, wobei jedoch die Richtung für alle Teilschritte beibehalten wird.

In Abb. 5.2 ist zur Verdeutlichung der Rechenablauf auf den ersten drei µm bei einer willkürlich gewählten Dosisverteilung dargestellt. Eingetragen sind hier zum einen die berechneten Konturen nach gewissen Zeitintervallen und zum anderen die Verschiebung der einzelnen Punkte in den Zeitintervallen. Man erkennt deutlich, an welchen Stellen Datenpunkte eingesetzt oder gelöscht wurden, um die Kettenglieder der jeweiligen Kontur optimal anzupassen.

Es ist unmittelbar einleuchtend, daß die Simulation des Entwicklungsprozesses mit freier Orientierung der Oberflächenelemente erheblichen Computeraufwand erfordert, so daß hiermit nur ausgewählte Fälle berechnet werden können, während etwa für eine systematische Optimierung der Bestrahlungsparameter die vereinfachte Methode herangezogen werden muß.



Abb. 5.2: Mit Hilfe des Kettenmodells berechnete zeitliche Entwicklung eines Kantenprofils. Neben den Konturen nach gewissen Zeitintervallen sind auch die Verschiebungen der einzelnen Kettenpunkte eingezeichnet. (Testdaten zur Demonstration des Prinzips)

# 5.2.3 Vergleich der Ergebnisse der beiden Simulationsmethoden

In Abb. 5.3 sind zum Vergleich die Konturen eingezeichnet, die sich bei derselben Dosisverteilung bei Simulation des Entwicklungsprozesses mit den beiden in den vorangehenden Abschnitten geschilderten Methoden ergeben. Für die Berechnung der Dosisverteilung wurde eine Bestrahlung bei DORIS mit 3.2 GeV Elektronenenergie, ein Scannerhub von 1 cm, ein Strahlfenster aus 15 µm Polyimid und ein Bestrahlungsabstand von 27 m angenommen. Das Produkt aus Elektronenstrom und Bestrahlungsdauer soll 5 As betragen. Um eventuelle Unterschiede in den Entwicklungsprogrammen leichter erkennen zu können, wurde für die Löslichkeitskurve bewußt eine Resist-Entwickler-Kombination mit hohem Dunkelabtrag gewählt, so daß ein deutlicher Resistabtrag im Dunkelbereich auftritt. Ebenso ist die angenommene Absorberdicke von 3 um Gold zu gering für eine ausreichense Abschattung der Dunkelbereiche.

Beim Vergleich der Konturlinien erkennt man eine hervorragende Übereinstimmung der mit den beiden Programmen erzielten Ergebnisse. Für Dosisverteilungen mit senkrechter, idealer Schattengrenze sind also beide Progamme anwendbar.



Abstand von der Schattengrenze [ µm ]

Abb. 5.3: Vergleich der Simulationsprogramme. Die obere Teilabbildung wurde mit, die untere ohne Verfolgung der Orientierung der Oberflächenelemente berechnet. Die angenommenen Dosisverteilungen sind in beiden Fällen gleich. Aus programmtechnischen Grüden konnten die Konturlinien nicht in beiden Zeichnungen zu genau gleichen Zeiten eingetragen werden.

# 5.3 Verlauf des Entwicklungsvorgangs am Beispiel einer Dosisverteilung bei beugungsbehafteter Abbildung

Die Dosisverteilung, wie sie bei einer beugungsbehafteten Abbildung der Absorberkante bei einer charakteristischen Wellenlänge von 0.2 nm Abb. 5.4 Isodosisliniendarstellung auftritt. ist in in gezeigt. In Kap. 3 wurde bereits darauf hingewiesen, daß die entwickelte Kontur bei einem idealen Entwickler einer Isodosislinie Abb. 5.5 ist für die Charakteristik des entspricht. In GG-Entwicklers in Verbindung mit extrem hochmolekularem PMMA der Verlauf Entwicklungsvorgangs dargestellt. zeitliche des Abb. 5.6 zeigt die Endkontur bei Erreichen von 500 µm Resisttiefe, verschiedene Bestrahlungsdosen und entsprechend wenn man unterschiedliche Entwicklungszeiten annimmt.

Vergleicht man die Isodosislinien in Abb 5.4 mit den Endprofilen in Abb. 5.6, so erkennt man, daß die Endprofile ähnlich wie Isodosislinien verlaufen. Die verwendete Resist-Entwickler-Kombination zeigt also nahezu ideales Verhalten. Die Gesamtdosis beeinflußt die Entwicklungszeit und die Lage der Isodosislinie; der Einfluß der Gesamtdosis auf die Kantensteilheit bleibt allerdings relativ gering, selbst wenn man die Dosis um einen Faktor zwei erhöht oder erniedrigt.

In Abb. 5.7 ist das entwickelte Profil bis zu einem Abstand von 10  $\mu$ m von der Schattengrenze im Hellbereich dargestellt. Man erkennt, daß sich die Dosisüberhöhung in Kantennähe im Hellbereich aufgrund der Beugung, die nur eine Breite von wenigen zehntel  $\mu$ m einnimmt (vgl. Abb. 5.4), in einem mehrere  $\mu$ m breiten Randgraben auswirkt. Dies ist dadurch zu erklären, daß die Entwicklung im Bereich der erhöhten Dosis der normalen Entwicklungsfront etwas voranläuft und von dort ein seitlicher Abtrag des Resists erfolgt. Der Kantenwinkel des Grabens ergibt sich aus der relativen Dosisüberhöhung und der Steilheit der Kurve, die die Beziehung zwischen Lösungsgeschwindigkeit und Dosis für das verwendete Resist-Entwickler-System angibt; er beträgt im gezeigten Fall etwa 60° gegen die Horizontale.



Abb. 5.4: Isodosislinien an einer Kante bei Beruecksichtigung der Beugung ( $\lambda_c = 0.2$  nm). Man erkennt deutlich die Dosisüberhöhung im Hellbereich in Kantennähe.



Abb. 5.5: Zeitlicher Verlauf der Entwicklung eines Dosisprofils, wie es in Abb. 5.4 dargestellt ist. Die Entwicklungszeiten zu den Profilkurven sind am Rand angegeben. Die Zeiten variieren von Schritt zu Schritt so, daß äquidistante Profile entstehen.



Abstand zur Kante [ um ]

Abb. 5.6: Verlauf der Profile bei Erreichen von 0.5 mm Entwicklungstiefe bei verschiedenen Dosen. Die Dosen wurden so gewählt, daß die Abtragsgeschwindikeiten in der Tiefe 0.5, 1, und 2 µm/min betragen. Gestrichelt sind die Profile zu der Zeit eingetragen, bei der die Probe mit der höchsten Dosis eine Entwicklungstiefe von 0.5 mm erreicht hat.



Abstand zur Kante [ µm ]

Abb. 5.7: Verlauf der Entwicklung in einem Abstand von bis zu 10  $\mu\text{m}$  von einer Kante bei beugungsbehafteter Abbildung
# 6. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE BEI DER LITHOGRAFISCHEN STRUKTURERZEUGUNG

Im folgenden Kapitel werden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Strukturen Stand gezeigt, die den derzeitigen der Entwicklungsarbeiten zum LIGA-Verfahren dokumentieren und einige Ergebnisse der theoretischen Analyse qualitativ bestätigen. Eine quantitative Verifizierung der von der Theorie vorhergesagten Effekte war aus apparativen Gründen, z.B. wegen mangelnder Genauigkeit bei der wiederholten Justierung der Maske beim Mehrschrittprozeß, noch nicht möglich.

Abbildung 6.1 zeigt die der Strahlung zugewandte Seite einer Form für eine Trenndüse. Das hier gezeigte Doppelumlenksystem hat einen Umlenkradius von etwa 20  $\mu$  in der ersten, bzw. 10  $\mu m$  in der zweiten Düse. Der für die Die Abschälerweiten liegen bei etwa 3 µm. Isotopenentmischung optimale Betriebsdruck ergibt sich bei diesen charakteristischen Abmessungen zu etwa 1.5 bar. Die Gesamthöhe der Struktur, die in vier Schritten am Synchrotron Bonn II erzeugt wurde, beträgt etwa 0.4 mm. Der Abstand der Probe vom Tangentenpunkt betrug 10 m. die maximale Elektronenergie 2 GeV, der mittlere Elektronenstrom 30 mA und die Bestrahlungszeit 4 × 30 min. Die Probe wurde nach jeder Bestrahlung 30 min mit GG-Entwickler behandelt, anschließend zunächst mit einem modifizierten Entwickler und dann mit Wasser gespült und bei 35°C unter Vakuum getrocknet.

Wie bereits erläutert, stellt sich bei der Strukturierung dicker Resistschichten in einem Schritt das Problem, daß bei der in Bonn verfügbaren charakteristischen Wellenlänge die Dosis der an Resistoberfläche so groß wird, daß aufgrund der Gasentwicklung Schäden am Resist auftreten, bevor in der Tiefe die Minimaldosis erreicht wird. In Abb. 6.2 ist eine Probe zu sehen, bei der die Blasenbildung an der Oberfläche gerade angefangen hat. Da eine Blasenbildung sicher vermieden werden muß, damit die Struktur keinen Schaden nimmt, wird bei der Einmalbestrahlung dicker Proben am Synchrotron Bonn eine Polyimidfolie von 60 bis 100 µm Dicke in den Strahlweg gebracht, die bevorzugt den niederenergetischen Strahlungsanteil absorbiert und dadurch die Strahlenbelastung in den oberflächennahen Resistschichten vermindert.

Abbildung 6.3 zeigt eine nach dieser Methode strukturierte PMMA-Probe. Als Maske wurde hierbei eine nach dem LIGA-Verfahren hergestellte Trenndüsenplatte Nickel aus verwendet, daß so eine positive Struktur entstand. Die Bestrahlungsparameter entsprechen denen von Abb. 6.1; lediglich die Bestrahlungszeit war um einen Faktor drei größer. Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme macht deutlich, daß auch die Einmalbestrahlung die Erzeugung von Trenndüsenstrukturen mit dem angestrebten Aspektverhältnis ermöglicht.

In Abb. 6.4 ist eine durch galvanoplastische Abformung einer PMMA-Form gewonnene Trenndüsenstruktur aus Nickel von der der Strahlenquelle abgewandten Seite aus gezeigt. Die Gesamthöhe der Struktur beträgt etwa 400 µm. Die feinen senkrechten Linien auf der Nickeloberfläche entstehen durch Abformung entsprechender, in den Formoberflächen en haltener, feiner Rillen (vgl. z.B. Abb. 6.1), die durch Fehler der Maskenkanten zustandekommen. Sie demonstrieren die außerordentliche Abbildungstreue der Nickel-Galvanik.



Abb. 6.1: In drei Schritten hergestellte, 0.4 mm hohe Trennduesenform aus PMMA. Die gezeigte Seite war bei der Bestrahlung der Strahlenquelle zugewandt. (Material: Röhm PLEXIT 74)



Abb. 6.2: Mit zu hoher Dosis bestrahlte, nicht entwickelte PMMA-Probe. Man erkennt, daß bereits die Bestrahlung zu einer sichtbaren Struktur führt und daß Schäden durch Gasblasenbildung die anwendbare Dosis begrenzen.



Abb. 6.3: In einem Schritt hergestellte, 0.4 mm hohe Trennduesenstruktur aus PMMA. Bei der Bestrahlung wurden zur Vermeidung von Gasblasenbildung Absorberfolien eingesetzt. Die gezeigte Seite war bei der Bestrahlung der Strahlenquelle zugewandt. (Material: Röhm GS 233)



Abb. 6.4: Durch galvanoplastische Abformung einer PMMA-Form gewonnene, 0.4 mm hohe Trennduesenstruktur aus Nickel. Die gezeigte Seite war bei der Herstellung der Form der Strahlenquelle abgewandt. (Siemens-AG)

Die Abbildungen 6.5 und 6.6 zeigen Aufnahmen von Strukturen, bei denen der Entwicklungsprozeß abgebrochen wurde, bevor das gesamte bestrahlte Material entfernt war. Abbildung 6.5 stellt eine Kante zwischen einem bestrahlten und einem abgeschatteten Bereich dar, die bis an den Rand der PMMA-Probe führt. Obwohl der Entwickler den bestrahlten Resist bis zu einer Tiefe von mehreren hundert um abgetragen hat, wurden kleinste PMMA-Späne von der mechanischen Bearbeitung, die sich im Dunkelbereich befinden, vom Entwickler überhaupt nicht angegriffen. Die Aufnahme zeigt außerdem, daß der Entwicklerangriff von der Seite am Grund der Struktur nur wenige Mikrometer Abtrag erzeugt. Mit zunehmendem Abstand von der Grundfläche steigt auch die lokale Dosis und der seitliche Abtrag nimmt zu. Es entsteht ein typisches Profil, das auch dann auftritt, wenn ein seitlicher Abtrag einer mit zu geringem Absorberkontrast bestrahlten oder mit einem ungeeigneten Entwickler behandelten Kantenstruktur erfolgt (vgl. Abb. 5.3). Solche Konturen entsprechen nicht den Isodosislinien und verschwinden deshalb bei langen Entwicklungszeiten wieder.

Ein weiteres Beispiel, bei dem die Kontur temporär deutlich von der Isodosislinie abweicht, wurde in Abschn. 5.3 ausführlich theoretisch behandelt. Hierbei wurde festgestellt, daß wegen der beugungsbedingten Dosisüberhöhung die Entwicklung in der Randzone schneller fortschreitet und einen Randgraben von einigen  $\mu$ m Breite um die Strukturen verursacht. Bei den Experimenten kann man solche Randgräben regelmäßig beobachten. Wie Abb. 6.6 zeigt, ziehen sich solche Gräben entlang aller Kanten. Der Winkel des Grabens beträgt in guter Übereinstimmung mit der Erwartung etwa 60°.

Man erkennt außerdem, daß bei dem hier verwendeten Material (Röhm GS 233) der Entwickler die Oberfläche der bestrahlten Bereiche nicht eben abträgt, sondern daß die Oberfläche sich aus zahlreichen kegelförmigen Vertiefungen zusammensetzt. Durch Kontrollrechnungen wurde gezeigt, daß auch das Entstehen solcher Oberfächenkonturen rechnerisch simuliert werden kann, wenn man Mikrorisse von weniger als 0.1  $\mu$ m Breite und wenigen  $\mu$ m Tiefe vorgibt. An diesen Stellen dringt der Entwickler sehr schnell ein und beginnt einen seitlichen Abtrag.



Abb. 6.5: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer teilentwickelten Kantenstruktur. Deutlich ist der seitliche Abtrag des Resists vom mechanisch bearbeiteten Probenrand her zu sehen. (Material: Röhm PLEXIT 74)



Abb. 6.6: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer teilentwickelten Trennduesenstruktur. Besonders zu beachten sind der Randgraben um die Strukturen und die kegelförmigen Vertiefungen im entwickelten Bereich. (Siemens AG) (Material: Röhm GS 233)

### 7. DISKUSSION

In der vorliegenden Arbeit wurde am Beispiel der Fertigung technischer Trenndüsenelemente für hohe Betriebsdrücke die Abbildungsgenauigkeit der Röntgentiefenlithografie mit Synchrotronstrahlung analysiert. Die durchgeführten in diesem Zusammenhang Simulationsrechnungen ermöglichen eine isolierte Analyse der einzelnen Einflußgrößen, wie etwa der Beugung, die sich im Experiment nicht getrennt von anderen Einflußgrößen variieren lassen. Dadurch vertiefen die Rechnungen zum einen das Verständnis des Lithografieprozesses über die unmittelbare experimentelle Erfahrung hinaus, zum andern schaffen sie die Grundlage für eine systematische Optimierung der einzelnen die Abschätzung Verfahrensschritte des Aufwandes für und die Bestrahlung bei der Fertigung einer arößeren Menge von Trenndüsenelementen.

Bei der Trenndüsenfertigung steht das Erreichen einer besonders großen Strukturhöhe im Vordergrund. Für die Optimierung der Fertigungsschritte stellt sich deshalb zunächst die Frage, an welcher Strahlenquelle die Bestrahlung durchgeführt werden soll.

Wenn, wie im Fa11 des Speicherrings DORIS, charakteristische Wellenlängen von weniger als 0.2 nm erreichbar sind, kann man auch bei den für die Trenndüsenfertigung vorgesehenen Resistschichtdicken von 0.5 mm mit dem Einschrittprozeß eine ausreichende Homogenität abgelagerten Dosis in den zu bestrahlenden Resistbereichen der gewährleisten. Bei der Analyse der erreichbaren Strukturtreue muß in Fall vorrangig der Einfluß der Fotoelektronen betrachtet diesem Bei hoher Quantenenergie, die man zur Reduzierung des werden. Beugungseinfusses anstrebt, werden wegen der relativ gleichförmigen Dosisverteilung auch das Spektrum und der Fluß der Fotoelektronen über der Resisttiefe nur noch wenig variieren. Dies hat zur Folge, daß die Fotoelektronen zwar relativ weit, aber gleichmäßig in den abgeschatteten Dunkelbereich eindringen. Die dadurch erzeugte Versetzung der entstehenden Strukturkante in den Dunkelbereich kann in der Regel durch einen entsprechenden Maskenvorhalt ausgeglichen werden, solange die Dosisverteilung an der Schattengrenze nicht zu flach wird.

Beim Arbeiten am Speicherring DORIS kann dessen normalerweise sehr hohe Röntgenstrahlleistungsdichte Probleme aufgrund der in Kapitel 4 behandelten Temperaturerhöhung der Probe mit sich bringen. Wenn die Maschine gleichzeitig mit anderen Forschergruppen benutzt werden soll, muß man deshalb über eine Vorrichtung verfügen, die den Strahl, beispielsweise mit Hilfe rotierender Blenden, ausreichend schnell periodisch unterbricht.

Bei begrenzter Quantenenergie, aber noch ausreichender Eindringtiefe Strahlungsspektrums, des kurzwelligen Anteils des wie beim Bonn II. Elektronensynchrotron kann beim Einschrittprozeß eine ausreichende Homogenität der Dosisverteilung nur dann gewährleistet werden, wenn man einen relativ dicken Vorabsorber in den Strahlweg bringt, der bevorzugt den niederenergetischen Anteil des Strahlungsspektrums abschwächt und dadurch die Strahlenbelastung der oberflächennahen Schichten vermindert. Dabei muß man allerdings schon bei einer Scanhöhe von 10 mm Bestrahlungszeiten in der Größenordnung von 10 Stunden in Kauf nehmen.

Einen Ausweg bietet in diesem Fall der Mehrschrittprozeß, der eine gleichmäßigere Dosisverteilung liefert und durch den die verfügbare Intensität besser qenutzt werden kann. Bei der praktischen Realisierung des Mehrschrittprozesses sind den genannten Vorteilen allerdings die inhärenten Probleme der wiederholten Justierung der Maske<sup>+)</sup> und der Wechselbelastung des Resistmaterials beim wiederholten Entwickeln und Trocknen gegenüberzustellen.

<sup>+)</sup> Von der in der Einleitung erwähnten Möglichkeit, die Maske fest mit dem Resist zu verbinden, wird z.Zt. aus technischen Gründen kein Gebrauch gemacht.

Sowohl beim Einschritt- als auch beim Mehrschrittprozeß muß neben charakteristische Eigenschaft der Wellenlänge als einer Synchrotronstrahlungsquelle die Divergenz der Strahlung berücksichtigt werden, die sich aus der natürlichen Abstrahlcharakteristik und den Betatronschwingungen der Elektronen um die Sollbahn ergibt. Bei der Fertigung technischer Trenndüsenelemente ist eine lokale Divergenz von 0.1 bis 0.2 mrad an der Probe zulässig. Am Speicherring DORIS sind solche Werte für die Divergenz bereits am Quellpunkt leicht erreichbar. Das Problem der Strahldivergenz qewinnt bei der Trenndüsenfertigung allerdings dann an Bedeutung, wenn man an den Einsatz von Wigglern oder an kompakte Spezialquellen für Synchrotronstrahlung mit supraleitenden Ablenkmagneten denkt. Ein typisches Magnetfeld könnte eine Feldstärke von 5 T aufweisen, was bei einer charakteristischen Wellenlänge von 0.2 nm am Quellpunkt bereits zu einem Anteil der natürlichen Divergenz von etwa 0.5 mrad führt. Besonders kritisch ist die vertikale Divergenz, da durch das Scannen in dieser Richtung die gesamte vertikale Divergenz an der Probe wirksam wird, während in der horizontalen Richtung die lokale Divergenz mit zunehmendem Abstand der Probe vom Quellpunkt abnimmt. Da das Ausblenden eines Teilstrahls mit geringerer vertikaler Divergenz zwangsläufig zu einem Intensitätsverlust führt. könnte eine günstigere Alternative zum mechanischen Scannen der Probe darin bestehen, den Elektronenstrahl periodisch zu bewegen und dadurch die Synchrotronstrahlung über eine feststehende Probe zu schwenken. In diesem Fall wird analog zur horizontalen Divergenz auch die vertikale Divergenz lokal mit zunehmendem Abstand kleiner.

Die in der vorliegenden Arbeit entwickelten Modelle zur Analyse der Genauigkeit der Fertigung technischer Trenndüsenelemente und die hierbei gewonnenen Erkenntnisse lassen sich ohne Schwierigkeiten auf andere Mikrostrukturen mit extremem Aspektverhältnis übertragen. Gleichermaßen können aufgrund dieser Ergebnisse Spezifikationen zur Auslegung von Synchrotronstrahlungsquellen für andersgeartete Fertigungsaufgaben im Bereich der Röntgentiefenlithografie erarbeitet werden.

#### LITERATURVERZEICHNIS:

- [1] E.W.Becker, K.Bier, W.Bier, R.Schütte, D.Seidel: "Separation of the Isotopes of Uranium by the Separation Nozzle Process." Angewandte Chemie, Int. Edition, 6 (1967) 507-518
- [2] E.W.Becker, W.Bier, W.Ehrfeld, K.Schubert, R.Schütte, D.Seidel: "Physics and Technology of the Separation Nozzle Process." Nucl. Energy Maturity, Proc. Europ. Nucl. Conf., Paris, Invited Sessions, Oxford: Pergamon Press, 1975, 172-180
- [3] E.W.Becker, W.Bier, W.Ehrfeld, K.Schubert, R.Schütte, D.Seidel: "Uranium Enrichment by the Separation-Nozzle Process." Naturwissenschaften, 63 (1976) 407-411
- [4] E.W.Becker: "Separation Nozzle." Topics in Applied Physics 35, 246-268, Berlin, Heidelberg, New-York: Springer-Verlag, 1979
- [5] E.W.Becker, W.Bier, W.Ehrfeld, K.Schubert, D.Seidel: "Entwicklung und technische Anwendung des Trenndüsenverfahrens zur Anreicherung von Uran-235." KfK-Nachrichten 13 (1981) 50-57
- [6] E.W.Becker, P.Nogueira-Batista, H.Völcker: "Uranium Enrichment by the Separation Nozzle Method within the Framework of German/Brazilian Cooperation." Nucl. Technol., 52 (1981) 105-114
- [7] E.W.Becker, W.Bier, P.Bley, W.Ehrfeld, K.Schubert, D.Seidel: "Development and Technical Implementation of the Separation Nozzle Process for Enrichment of Uranium-235." Paper presented at the AIChE Winter Meeting, Orlando, Florida, U.S.A, February 28 - March 3, 1982, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Bericht KfK 3310 (1982)
- [8] E.W.Becker, W.Bier, W.Ehrfeld, G.Krieg: "Verfahren zum Herstellen von Trenndüsenelementen zur Trennung gas- und dampfförmiger Gemische, insbesondere Isotopengemische." Deutsche Patentschrift DE 29 22 642, 1981
- [9] E.W.Becker, W.Bier, W.Ehrfeld, G.Krieg: "Verfahren zum Herstellen von Trenndüsenelementen zur Trennung gas- und dampfförmiger Gemische, insbesondere Isotopengemische." Deutsche Patentschrift DE 29 33 570, 1981
- [10] E.W.Becker, H.Betz, W.Ehrfeld, A.Heuberger, D.Münchmeyer: "Verfahren zum Herstellen von aus Trennkörpern mit Abschlußplatten bestehenden Trenndüsenelementen zur Trennung gas- oder dampfförmiger Gemische." Deutsche Offenlegungsschrift 32 21 981, 1983
- [11] E.W.Becker, H.Betz, W.Ehrfeld, W.Glashauser, A.Heuberger, H.J.Michel, D.Münchmeyer, S.Pongratz, R.v.Siemens: "Production of Separation Nozzle Systems for Uranium Enrichment by a Combination of X-Ray Lithography and Galvanoplastics." Naturwissenschaften 69 (1982) 520-523

- [12] P.D.DeGraff, D.C.Flanders: "Directional Oxygen-Ion Etching of Carboneous Materials." J. Vac. Sci. Technol., 16(6) (1979) 1906-1908
- [13] W.Z.Friend: Corrosion of Nickel and Nickel-Base Alloys. New York: Wiley, 1980
- [14] J.H.Hubbell: "Photon Mass Attenuation and Mass Energy-Absorption Coefficients for H, C, N, O, Ar, and Seven Mixtures from 0.1 keV to 20 MeV." Radiation Research, 70 (1977) 58-81
- [15] B.L.Henke, E.S.Ebisu: "Low Energy X-Ray and Electron Absorption within Solids." in G.L.Grant, C.S.Barrett, J.B.Newkirk, C.O.Ruud, Eds.: Advances in X-Ray Analysis. Vol. 17, New York, London: Plenum Press, 1974
- [16] R.Vieweg, F.Esser: Kunststoff-Handbuch. Bd.9, Polymethacrylate, München: Hanser Verlag, 1975

H.J.Saechtling: Kunststoff-Taschenbuch. 21. Ausgabe, München, Wien: Hanser 1979

- [17] D.Rusbüldt, K.Thimm: "The Synchrotron as a Radiation Standard for the Vacuum Ultraviolett." Nucl. Instr. Meth., 116 (1974) 125-140
- [18] H.Betz: "Experimentelle Untersuchungen der Synchrotronstrahlung zur hochauflösenden Lithographie für die Größtintegration." Dissertation, Universität München, 1981
- [19] M.Born, E.Wolf: Principles of Optics. 3. Ed., Oxford, London, New York, Paris: Pergamon-Press, 1965
- [20] IBM: System/360 Scientific Subroutine Package. Version III, Programmers Manual GH20-0205-4
- [21] A.Sommerfeld: Vorlesungen über theoretische Physik. Bd. 5, Optik, Wiesbaden: Dietrich'sche Verlagsbuchhandlung, 1950
- [22] K.Heinrich, H.Betz, A.Heuberger, S.Pongratz: "Computer simulations of resist profiles in x-ray lithography." J. Vac. Sci. Technol., 19(4) (1981) 1254-58
- [23] B.J.Lin: "Optical methods for fine-line lithography." in R.Newman, Ed.: Fine-Line Lithography. Amsterdam: North Holland, 1980
- [24] H. van den Berg, P. van den Berg: "Optical Lithography: The Implications of Electromagnetic Field Theory." IEEE Trans. Electron Devices, ED-28(12) (1981) 1535-43
- [25] R.Feder, E.Spiller, J.Topalian: "Replication of 0.1µm-geometries with x-ray lithography." J. Vac. Sci. Technol., 12 (1975) 1332-35
- [26] E.Spiller, R.Feder: "X-Ray Lithography." Topics in Applied Physics, 22, 35-92, Berlin, Heidelberg, New-York: Springer-Verlag, 1979

- [27] K.Murata, E.Nomura, K.Nagami, T.Kato, H.Nakata: "Experimental and theoretical study of cross-sectional profiles of resist patterns in electron-beam lithography." J. Vac. Sci. Technol., 16(6) (1979) 1734-38
- [28] P.Marmier: Kernphysik I. 4. Aufl., Zürich: Verlag des Vereins der Mathematiker und Physiker an der ETH Zürich, 1968
- [29] CERN Particle Data Group: "Review of Particle Properties" Phys. Lett. 111B (1982)
- [30] H.-W.Thümmel: Durchgang von Elektronen- und Betastrahlen durch Materieschichten - Streuabsorptionsmodelle. Berlin: Akademie-Verlag, 1974
- [31] K.G.Green: "Spectra and Optics of Synchrotron-Radiation." BNL-Report 50522 (1977) 90 ff. und BNL-Report 50595, Vol. 2 (1977)
- [32] H.Winick: "Properties of Synchrotron Radiation." in Synchrotron Radiation Research. H.Winick, S.Donaich, Ed., New York, London: Plenum Press, 1980
- [33] A.v.Steenbergen: "Synchrotron Radiation Sources." IEEE Trans. Nucl. Sci., NS-26(3) (1979) 3785-90
- [34] International Mathematical and Statistical Libraries, Inc.: IMSL Reference Manual. 8. Ed., Huston, Texas: 1980
- [35] A.Charlesby, N.Moore: "Comparision of Gamma and Ultraviolet Radiation in Polymethyl Methacrylate at Higher Temperatures." Int. J. Appl. Rad. Isotop., 15 (1964) 703-708
- [36] A.R.Neureuther, D.F.Kyser, C.H.Ting: "Electron Beam-Resist Edge Profile Simulation." IEEE Trans. Electron Devices, ED-26(4) (1979) 686-692
- [37] E.Gipstein, A.C.Ouano, D.E.Johnson, O.U.Need: "Parameters Affecting the Electron Beam Sensitivity of Poly(methyl methacrylate)." IBM J. Res. Develop., 21 (1977) 143-153
- [38] V.Ghica, W.Glashauser (Siemens AG): "Verfahren für die spannungsfreie Entwicklung von bestrahlten Polymethylmethacrylat-Schichten." Deutsche Offenlegungschrift 30 39 110, 1982
- [39] K.Ueberreiter: "The Solution Process." in J.Crank, G.S.Park, Ed.: Diffusion in Polymers. London, New York: Academic Press, 1968
- [40] B.Vollmert: Grundriss der makromolekularen Chemie. Bd.4, Karlsruhe: E.Vollmert-Verlag, 1982
- [41] J.Lehmann, Röhm Darmstadt, persönliche Mitteilung
- [42] F.Jones, J.Paraszczak: "RD3D (Computer Simulation of Resist Development in Three Dimensions)." IEEE Trans. Electron Devices, ED-28(12) (1981) 1544-52

- [43] R.E.Jewett, P.I.Hagouel, A.R.Neureuther, T.VanDuzer: "Line Profile Resist Development Simulation Techniques." Polymer Eng. Sci., 17(6) (1977) 381-384
- [44] J.S.Greeneich: "Time evolution of developed contours in poly-(methyl methacrylate) electron resist." J. Appl. Phys., 45(12) (1974) 5264-68
- [45] D.Rogalla: Ein Beitrag zur Erklärung der 'Spannungsrißbildung' bei Kunststoffen. Dissertation TH Aachen: 1982
- [46] A.Charlesby: Atomic Radiation and Polymers. International Series of Monographs on Radiation Effects in Materials, Vol. 1, Oxford, London, New York, Paris: Pergamon Press, 1960
- [47] D.Iwanenko, I.Pomeranchuk: "On the Maximal Attainable Energy in a Betatron." Phys. Rev., 65 (1944) 343
- [48] J.S.Schwinger: "Electron Radiation in High Energy Accelerators" Phys. Rev., 70 (1946) 798-799
- [49] J.S.Schwinger: "On the Classical Radiation of Accelerated Electrons." Phys. Rev., 75 (1949) 1912-1925
- [50] F.R.Elder, A.M.Gurewitsch, R.V.Langmuir, H.C.Pollock: "Radiation from Electrons in a Synchrotron." Phys. Rev., 71 (1947) 829-30
- [51] F.R.Elder, R.V.Langmuir, H.C.Pollock: "Radiation from Electrons Accelerated in a Synchrotron." Phys. Rev., 74 (1948) 52-56
- [52] D.H.Tomboulian, P.L.Hartman: "Spectral and Angular Distribution of Ultraviolet Radiation from the 300-MeV Cornell Synchrotron." Phys. Rev., 102 (1956) 1423-47
- [53] J.D.Jackson: Classical Electrodynamics. Second edition, New York [usw.]: John Wiley, 1975
- [54] A.A.Sokolov, I.M.Ternov: Synchrotron Radiation. Berlin: Akademie-Verlag und Oxford [usw.]: Pergamon Press, 1968
- [55] D.D.Iwanenko, A.P.Sokolow: Klassische Feldtheorie. Berlin: Akademie-Verlag, 1953
- [56] A.Sommerfeld, Vorlesungen über theoretische Physik. Band 3, Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft, Geest & Porting, 1961
- [57] W.Panofski, M.Phillips: Classical Electricity and Magnetism. Second edition, Reading, Mass [usw.]: Addison-Wesley, 1962
- [58] M.Abramowitz, I.Stegun: Handbook of Mathematical Functions. New York: Dover Publications, 1965

### ANHANG A:

### Spektrale Verteilung der Synchrotronstrahlung

Grundlegende Arbeiten zur Synchrotronstrahlung stammen von Iwanenko et al. [47] (Berechnung der Strahlungsverluste im Synchrotron) und Schwinger [48,49] (Berechnung des Spektrums der Synchrotronstrahlung). Über die erste visuelle Beobachtung berichten Elder et al. [50,51] am 70 MeV General Electric Synchrotron; erste Messungen der Strahlungsverteilung finden [52]. sich in Die Theorie der Synchrotronstrahlung kann in Lehrbüchern nachgesehen werden [53-57]. Green [31] gibt eine besonders umfassende Zusammenstellung der Verteilungsfunktionen der Synchrotronstrahlung.

In der vorliegenden Arbeit werden Berechnungen durchgeführt, bei denen die spektrale Verteilung der Synchrotronstrahlung eingeht. Die Formeln zu deren Berechnung sind im fo genden zusammengestellt. Da bei der Bestrahlung für Lithografiezwecke die zu bestrahlenden Proben stets vertikal durch das 'schmale Strahlungsband in der Bahnebene der Elektronen bewegt werden müssen, damit eine vollständige Bestrahlung erfolgt (s. Abb. 3.3), muß bei Berechnungen von Dosiswerten stets über die azimutale Verteilung der Strahlung gemittelt werden. Entsprechend werden die Verteilungsfunktionen hier nur integral über alle Azimutalwinkel angegeben.

Zur Beschreibung der spektralen Verteilung der Synchrotronstrahlung definiert man eine charakteristische Wellenlänge,

$$\lambda_{\rm C} = \frac{4\pi r_{\rm o}}{3 \chi^3} \tag{A.1}$$

oder entsprechend eine charakteristische Energie  $\varepsilon_{\rm c} = h c / \lambda_{\rm c}$ (h = Plancksches Wirkungsquantum, r\_ = Krümmungsradius der kinetischer Elektronenbahn, 8 = Verhältnis von Energie zu Ruheenergie des Elektrons). Mit Hilfe von  $\lambda_{c}$  läßt sich die spektrale Verteilung des Photonenflusses und der abgestrahlten Energie durch Verteilungsfunktionen G<sub>i</sub>(y) universelle mit  $y=\lambda_{c}/\lambda$ Die Anzahl Photonen  $N(\lambda)$ ausdrücken [31,55]. der pro

ausdrücken [31,55]. Die Anzahl der Photonen  $N(\lambda)$  pro Wellenlängenintervall konstanter absoluter Bandbreite beträgt ([31], Gl.(22))

Photonen  $N(\lambda) = 2.998 \ \text{s}^{4} \ r_{0}^{-1}[m] \ G_{2}(y) \qquad (A.2)$ nm s mA mrad $\theta$ integriert über alle Azimutalwinkel  $\Psi$ 

und die abgestrahlte Leistung pro Wellenlängeneinheit ([31], Gl.(22))

$$P(\lambda) = 1.421 \cdot 10^{-25} \sqrt[3]{r_0^{-2}} [m] G_3(y) - (A.3)$$

$$nm \ mA \ mrad\theta$$
integriert über alle  $\Psi$ 

Der üblichen Praxis folgend wurden in den Gleichungen (A.2) und (A.3) ebenso wie in den folgenden Gleichungen (A.4) und (A.5) die zahlreichen auftretenden physikalischen Konstanten und die Maßsystemfaktoren bereits zu einem Faktor zusammengefaßt. Dies verbessert die Übersichtlichkeit der Gleichungen, legt aber die Einheiten für die einzusetzenden Größen (Bahnradius  $r_0$  in m,  $\lambda$  und  $\lambda_c$  in nm, Elektronenstrom I in mA und Umfangswinkel  $\theta$  in mrad) fest (vgl. [31]).

Für andere Zwecke, etwa bei spektroskopischen Untersuchungen werden die Verteilungsfunktionen  $N_k(\lambda)$  und  $P_k(\lambda)$  angewendet, die die Anzahl der Photonen bzw. die Strahlungsleistung in einem Wellenlängenintervall konstanter relativer Bandbreite  $k = \Delta\lambda/\lambda$ angeben:

$$N_{k}(\lambda) = 1.256*10^{10} \text{ k } \text{ s } G_{1}(y)$$

$$(k\lambda) \text{ s mA mrad}\theta$$

$$(A.4)$$

$$P_{k}(\lambda) = 5.95*10^{-16} x^{4} k r_{0}^{-1}[m] G_{2}(y) - \frac{W}{(k\lambda) mA mrad\theta} , \qquad (A.5)$$

۰,

÷.,

Die universellen Verteilungsfunktionen G, sind definiert durch

$$G_{i}(y) = y^{i} \int_{y}^{\infty} K_{5/3}(\eta) d\eta$$
 (A.6)

 $K_{5/3}$  ist eine modifizierte Besselfunktion zweiter Art. In integraler Darstellung ist [18]

$$K_{5/3}(x) = J \exp(-x \cosh(t)) \cosh(5/3t) dt$$
 (A.7)

Eine Wertetabelle dieser Funktion und der universellen Verteilungsfunktion G<sub>o</sub> findet sich bei Winick [32].

Die Verteilungsfunktionen  $G_0$  bis  $G_3$  sind in Abb. A.1 dargestellt. Die Funktionen  $G_1$  bis  $G_3$  weisen in der Nähe von  $\lambda_c$  ein Maximum auf;  $G_0$  hat hier einen Knick. Man kann zeigen, daß praktisch die gesamte Energie (>95%) zwischen 0.2  $\lambda_c$  und 10  $\lambda_c$  abgestrahlt wird [33]. Eine weitere Bedeutung von  $\lambda_c$  kann man darin sehen, daß  $\lambda_c$  das Energiespektrum halbiert: Die eine Hälfe der Energie wird bei Wellenlängen kleiner als  $\lambda_c$  und die andere oberhalb von  $\lambda_c$ abgestrahlt [32]. Beim DORIS-Speicherring in Hamburg, dessen Magnetradius 12.12 m beträgt, ergibt sich bei 3 GeV Elektronenenergie eine charakteristische Wellenlänge von 0.251 nm. Diese Wellenlänge kommt, wie Abb. 3.2 zeigt, für die Bestrahlung dicker Resists in Betracht.



Abb. A.1: Spektrale Verteilungsfunktionen G<sub>o</sub> bis G<sub>3</sub> der Synchrotronstrahlung

#### ANHANG B:

Durchfuehrung der Berechnung der Dosisleistung im Resist bei Belichtung mit Synchrotronstrahlung

Wie im Kapitel 3 im Detail abgeleitet wird, ergibt sich die Dosisleistung D in einer Resisttiefe z unter Berücksichtigung der Geometrie des Aufbaus zur Bestrahlung durch Integration über alle Wellenlängen zu (vgl. Gl. 3.4)

$$\overset{\bullet}{D}(z)[W \text{ cm}^{-3}] = 1.421 \cdot 10^{-17} \text{ s}^{7} \text{ r}_{0}^{-2}[\text{m}] - \frac{\text{I[A]}}{\text{R[m] H[cm]}}$$
(B.1)

λ max

•  $\int G_3(y) \mu_{PMMA}(\lambda) [\mu m^{-1}] \exp(-\mu_{PMMA}(\lambda) z) \exp(-\mu_{abs}(\lambda) d_{abs}) d\lambda [\lambda_{min}$ 

Zur numerischen Integration von Gleichung (B.1) für unterschiedliche ein FORTRAN-Programm für Randbedingungen wurde die zentrale Rechenanlage des Kernforschungszentrums Karlsruhe erstellt. Eine vereinfachte, jedoch ungenauere BASIC-Version dieses Programms für schnelle Abschätzungen mit Hilfe eines Tischcomputers HP 9845 T liegt ebenfalls vor. In der FORTRAN-Version wird die universelle Verteilungsfunktion G mit Hilfe von Näherungsformeln [18] berechnet, anstelle der unhandlichen Integraldarstellungen (A.6) und (A.7):

$$G_{0}(y) = -1.8138 + y^{-2/3} (2.1495 + .40304 y^{2} + .06046 y^{4} + .00211 y^{6}) - y^{8/3} (.1424 + .00763 y^{2})$$
(B.2)

für  $0 \le y \le 1.77$ 

$$G_{o}(y) = 1.2533 \Gamma(1/2,y) + 1.5840 \Gamma(-1/2,y) + .1695 \Gamma(-3/2,y)$$

für  $1.77 \leq y \leq \infty$ .

Die unvollständige Gammafunktion  $\Gamma(a,y)$  wird mit Hilfe der rasch konvergierenden Kettenbruchentwicklung bestimmt [58]:

$$\Gamma(a,y) = \exp(-y) y^{a} \left( \frac{1}{y^{a}} - \frac{1}{y^{a}} - \frac{1}{y^{a}} - \frac{1}{y^{a}} \right)$$
(B.3)  
y+ 1+ y+ 1+ y+

Die anderen universellen Verteilungsfunktionen G, ergeben sich hieraus unmittelbar (s. Gl.(A.6)). Die Tischcomputerversion benutzt ein Polynom für log(G<sub>2</sub>(log(y))), um die Berechnung der Gammafunktion zu sparen. Die Integrationen erfolgten mit Hilfe der Simpson-Regel. Der Integrationsbereich ergibt sich aus Abb. A.2, in der der Integrand von Gleichung (B.1) bei verschiedenen  $\lambda_c$  an der Resistoberfläche und in einer Tiefe von 200 µm aufgetragen ist. Man erkennt, daß die Beiträge von  $\lambda < 0.1 \lambda_{c}$  vernachlässigbar sind. hin die während langen Wellenlängen Grenze zu des Integrationsbereichs zur Erzielung kurzer Rechenzeiten energieabhängig gewählt werden muß: Bei 2.5 GeV Strahlenergie am Speicherring DORIS ergibt  $\lambda_{\rm max} = 4 \lambda_{\rm c}$ , bei  $\lambda_{\rm max} = 10 \lambda_{\rm c}$ . sich 3.5 GeV Die Rechengenauigkeit ist für Resisttiefen von mehr als 20  $\mu m$  im Bereich geringeren Tiefen, bei denen auch langwellige von 1%. Bei Strahlungsanteile beitragen, sind die Ergebnisse weniger genau. Die Tischcomputer-Version erreicht eine Genauigkeit im Bereich von 10 %.



Abb. A.2: Spektrum der absorbierten Energie an der Resistoberfläche und in einer Tiefe von 200µm für verschiedene Elektronenenergieen bei DORIS.

## ANHANG C:

Verzeichnis der durchgehend verwendeten Formelzeichen

A	Resistfläche
А <sub>D</sub>	Aktivierungsenergie
C	Fresnel - Cosinus - Integral
с	Vakuumlichtgeschwindigkeit
c	spezifische Wärmekapazität
D'	Dosis
D●	Dosisleistung
d <sub>abs</sub>	Absorberdicke
E	Energie der Elektronen im Speicherring
Emax	maximale Elektronenenergie eines Synchrotrons
Ee	kinetische Energie eines Fotoelektrons
Es	spezifischer Energieverbrauch
e	Elementarladung
G <sub>0</sub> ,G1,G2,G3	universelle Verteilungsfunktionen der
	Synchrotronstrahlung
Н	zu bestrahlende Probenhöhe, entspricht dem Bewegungsbereich
	des Scanners (vertikal)
h	Strukturhöhe
h	Plancksches Wirkungsquantum
I	umlaufender Elektronenstrom
I/I <sub>o</sub>	Intensitätsfaktor
J	mitteleres Ionisationspotential
k	Boltzmann-Konstante
k	spektrale Auflösung
к <sub>5/3</sub>	modifizierte Besselfunktion zweiter Art der Ordnung 5/3
L	Länge
m <sub>e</sub>	Ruheenergie des Elektrons
Ν	Anzahl der Photonen in einem Wellenlängenintervall
	konstanter absoluter Breite
N <sub>k</sub>	Anzahl der Photonen in einem Wellenlängenintervall konstanter
_	relativer Breite
N	Teilchendichte
Ρ	Leistung
R	Abstand der Probe zum Tangentenpunkt

ro	Bahnradius des Elektronespeicherrings
S	Fresnel - Sinus - Integral
s '	Abstand Absorber - Bildpunkt
T	Temperatur
t	Zeit
V	Resistvolumen
<b>V</b> .	Bahngeschwindigkeit der Elektronen
W	Parameter der Fresnel – Integrale
х	Ortskoordinate (senkrecht zu einer Absorberkante)
У	Ortskoordinate (parallel zu einer Absorberkante)
У	reziproke normierte Wellenlänge (y = λ <sub>c</sub> /λ)
Z	Ortskoordinate (Resisttiefe)
α	linearer Ausdehnungskoeffizient
Г	unvollständige Gamma-Funktion
8	Verhältnis von kinetischer Energie zur Ruheenergie der Elektronen
θ	Umfangswinkel
λ	Wärmeleitfähigkeit
λ	Wellenlänge
λ <sub>c</sub>	charakteristische Wellenlänge
μ	Absorptionskoeffizient
μ <sub>o</sub>	Massenschwächungskoeffizient
<sup>μ</sup> ΡΜΜΑ	Absorptionskoeffizient von PMMA
<sup>µ</sup> abs	Absorptionskoeffizient eines Absorbermaterials
ξ	Integrationsvariable
ρ	Dichte
σ	Standardabweichung
τ	Integrationsvariable
Ψ	Azimutalwinkel

Die Autoren danken dem Direktorium des Physikalischen Instituts der Universität Bonn für die freundliche Unterstützung und die Bereitstellung von Bestrahlungskapazität am Synchrotron.

Ebenso gilt der Dank den Kollegen im Fraunhofer-Institut für Festkörpertechnologie und bei der Siemens-AG für die gute und erfolgreiche Zusammenarbeit.