

KFK-4414

KfK 4414

Juli 1988

# **Analyse der Defektursachen und der Genauigkeit der Strukturübertragung bei der Röntgentiefenlithographie mit Synchrotronstrahlung**

J. Mohr, W. Ehrfeld, D. Münchmeyer  
Institut für Kernverfahrenstechnik

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**

KENRFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE  
Institut für Kernverfahrenstechnik

**KfK 4414**

**Analyse der Defektursachen und der Genauigkeit der  
Strukturübertragung bei der Röntgentiefen-  
lithographie mit Synchrotronstrahlung**

J. Mohr\*), W. Ehrfeld, D. Münchmeyer

\*) von der Fakultät für Maschinenbau der Universität  
Karlsruhe (T.H.) genehmigte Dissertation

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Zentralbibliothek

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

## **Analyse der Defektursachen und der Genauigkeit der Strukturübertragung bei der Röntgentiefenlithographie mit Synchrotronstrahlung**

### **Zusammenfassung:**

Durch Röntgentiefenlithografie mit Synchrotronstrahlung werden beim LIGA-Verfahren hochpräzise Mikrostrukturen aus Kunststoff mit extrem hohem Aspektverhältnis hergestellt, die als Formen zur Erzeugung von metallischen Mikrostrukturen dienen. Die zu strukturierenden mehrere hundert Mikrometer dicken Kunststoffschichten werden durch direkte Polymerisation eines Gießharzes auf der Basis von Methylmethacrylat auf einer metallischen Grundplatte erzeugt. Damit kann eine ausreichende Maßstabilität während des Herstellungsprozesses und ein zuverlässiges Starten der nachfolgenden Mikrogalvanik gewährleistet werden. Eine ausreichende Haftung von Mikrostrukturen mit kleiner Haftfläche kann auch auf glatten Oberflächen sichergestellt werden, wenn diese mit Titan besputtert und anschließend naßchemisch oxidiert wurden. Alternativ können auch interne Haftvermittler wie beispielsweise Methacryloxypropyltrimethoxysilan, die chemische Bindungen sowohl zur Metalloberfläche als auch zum Polymer eingehen, dem Gießharz zugegeben werden.

Bei dem Verbund Metall-Polymer ist die Gefahr der Spannungsrißbildung in den Mikrostrukturen beim Einwirken des Entwicklers besonders hoch. Messungen des Polymerisationsverlaufes, der thermomechanischen Eigenschaften, des Restmonomergehaltes sowie der Molekulargewichtsverteilung der polymerisierten Resistschichten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und von den Herstellungsbedingungen der Resistschichten ergaben, daß zur Vermeidung der Spannungsrißbildung die Resistschichten ein hohes mittleres Molekulargewicht und einen geringen Restmonomergehalt besitzen müssen. Diese Forderungen können durch Polymerisation der Gießharze mit mittlerem Härtergehalt, sowie durch Vernetzen der Resistschichten bei der Polymerisation und durch Tempern nach der Polymerisation erfüllt werden. Bei derartig hergestellten Resistschichten werden die Mikrostrukturen nicht durch Spannungsrisse zerstört.

Die Strukturgenauigkeit ist bei vernetzten oder extrem hochmolekularen Resistschichten, die eine unimodale Molekulargewichtsverteilung besitzen, am besten. Die Änderung der Strukturbreite beträgt in diesem Fall weniger als  $0.05 \mu\text{m}$  pro  $100 \mu\text{m}$  Strukturhöhe. Diese geringe Konizität ergibt sich bereits aufgrund der Beugung der Strahlung an Absorberkanten. Eine prozeßbedingte mangelnde Parallelität von Absorberwand und Synchrotronstrahl führt erst bei Winkeln größer als  $50 \text{ mrad}$  zu einer Verschlechterung der Strukturgenauigkeit.



## Causes of Defects and Accuracy of Structure Reproduction in Deep-Etch X-Ray Lithography using Synchrotron Radiation

### Abstract:

Under the LIGA process plastic microstructures with extraordinarily high aspect ratios are produced by means of deep-etch synchrotron radiation lithography. These microstructures are used as templates for the fabrication by electroforming of metallic microstructures. The several hundred micrometer thick resist layers required in the process are polymerized directly on a metal base plate using a methacrylate based resin. This provides sufficient stability during the production process and also a reliable plating base for the electrodeposition of the metal. Perfect adhesion of micron-sized microstructures on a smooth surface can be achieved if the polished metal surface is sputtered with titanium and chemically oxidized afterwards. Alternatively it is also possible to add an internal adhesion promoter like methacryl oxypropyl trimethoxy silane to the resin. By means of this adhesion promoter chemical bonding between the metal surface and the polymer is achieved.

The internal stress arising from the combination of a polymer layer and a metallic substrate can cause stress corrosion in the microstructures during development. Measurements of the heat of reaction released during polymerization, the thermomechanical properties, the residual monomer content and the molecular weight distribution have shown the necessity to produce resist layers with a high molecular weight and with only a very small residual monomer content. These opposite requirements can be fulfilled by polymerizing the resin with a medium content of hardener and starter, by cross-linking the resist layers with a bi-functional methacrylate and by thermal treatment after hardening. In this way it has been possible to produce microstructures without stress induced cracks.

The coning angle which defines the accuracy of the microstructures is smallest if the resist layers produced from casting resins are cross-linked or if the molecular weight distribution is unimodale and extremely high. In these cases the structural width is constant within  $0.05 \mu\text{m}$  per  $100 \mu\text{m}$  with a structural height of  $400 \mu\text{m}$ . This result is in good accordance with calculations on Fresnel diffraction. If the synchrotron beam is not completely parallel to the absorber wall greater coning angles are only to be expected if the angle between the beam and the wall is greater than  $50 \text{ mrad}$ .

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>1. Einleitung</b>	<b>- 1 -</b>
<b>2. Auswirkungen einer schräg stehenden Absorberstruktur auf die Qualität der Mikrostrukturen</b>	<b>- 6 -</b>
2.1 Grundlagen der Berechnungen	- 6 -
2.2 Dosisverteilung unter einer schrägen Absorberwand	- 10 -
2.2.1 Monochromatische Bestrahlung	- 10 -
2.2.2 Bestrahlung mit Synchrotronstrahlung	- 11 -
2.3 Reflexion von Synchrotronstrahlung an einer schräg stehenden Absorberstruktur	- 14 -
<b>3. Herstellung , Bestrahlung und Entwicklung der Proben</b>	<b>- 21 -</b>
3.1 Probenherstellung	- 21 -
3.1.1 Grundplattenbearbeitung	- 22 -
3.1.2 Gießharzsystem	- 23 -
3.1.3 Gießprozeß	- 26 -
3.2 Bestrahlung	- 27 -
3.3 Entwicklung	- 30 -
<b>4. Charakterisierung des Polymerisationsverlaufes und der polymerisierten Resistschichten</b>	<b>- 32 -</b>
4.1 Verlauf der Polymerisationsreaktion	- 32 -
4.2 Thermomechanische Eigenschaften	- 35 -
4.3 Restmonomergehalt	- 41 -
4.4 Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung	- 43 -
4.4.1 Einfluß des Härtergehaltes	- 44 -
4.4.2 Einfluß von Grenzflächen	- 47 -

	<b>Seite</b>
<b>5. Untersuchungen zur Spannungsrißbildung</b>	<b>- 48 -</b>
5.1 Einfluß der Strukturgeometrie	- 48 -
5.2 Einfluß der Prozeßparameter	- 54 -
5.2.1 Gießharzzusammensetzung	- 54 -
5.2.2 Herstellungsbedingungen	- 58 -
5.2.3 Entwicklungsbedingungen	- 60 -
<b>6. Änderung der Strukturbreite entlang der Strukturhöhe</b>	<b>- 62 -</b>
6.1 Durchführung der Messung	- 62 -
6.2 Einfluß der Prozeßparameter	- 65 -
6.2.1 Entwicklungszeit	- 65 -
6.2.2 Gießharzzusammensetzung	- 66 -
6.2.3 Entwicklerzusammensetzung	- 66 -
6.2.4 Charakteristische Wellenlänge der Synchrotronstrahlung	- 67 -
<b>7. Haftung von Mikrostrukturen auf metallischen Oberflächen</b>	<b>- 68 -</b>
7.1 Untersuchungsmethode	- 69 -
7.2 Methoden zur Haftverbesserung	- 71 -
7.2.1 Mechanisch abrasive Oberflächenvorbehandlung	- 71 -
7.2.2 Chemische Vorbehandlung von Titanoberflächen	- 73 -
7.2.3 Haftvermittelnde Schichten	- 75 -
7.2.4 Interne Haftvermittler	- 76 -
<b>8. Diskussion</b>	<b>- 82 -</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>- 88 -</b>
<b>Anhang: chemische Formeln</b>	<b>- 92 -</b>



## 1. Einleitung

Zur Herstellung von Mikrostrukturen, deren minimale lateralen Abmessungen im Mikrometerbereich liegen, während die maximalen Strukturhöhen mehrere hundert Mikrometer betragen können, wird am Kernforschungszentrum Karlsruhe eine neue Technik der Mikrofertigung entwickelt /1/. Hierbei wird zur primären Strukturherzeugung die Lithografie mit Synchrotronstrahlung und zur Herstellung von Metallteilen die Galvanoformung genutzt. Die Massenfertigung erfolgt über die Mikroabformung mit Kunststoff (LIGA-Verfahren).

Die zunächst unter Mitwirkung der Siemens AG, München, und des Fraunhofer Institutes für Festkörpertechnologie, München, durchgeführten Entwicklungsarbeiten zum LIGA-Verfahren zielten ursprünglich auf die Herstellung extrem kleiner Trenndüsen für die Anreicherung von Uran-235 ab /2/. Inzwischen werden zahlreiche weitere Anwendungsmöglichkeiten auf dem Gebiet der Mikromechanik, der Sensorik, der Mikrooptik, der Fasertechnik, der Verfahrenstechnik sowie der Medizin- und Biotechnik verfolgt /3/. Seit April 1986 beteiligen sich die STEAG AG, Essen, und die DEGUSSA AG, Frankfurt, mit eigenen Mitteln an den Entwicklungsarbeiten zum LIGA-Verfahren.

Das Prinzip des LIGA-Verfahrens ist in Abb. 1.1 schematisch dargestellt: Über eine Maske, die aus einem die Röntgenstrahlung nur äußerst schwach absorbierenden Träger und einem darauf aufgebrachtem Muster aus stark absorbierendem Material besteht, wird ein strahlenempfindliches Polymer (Resist), das sich auf einer metallischen Grundplatte befindet, mit Synchrotronstrahlung mit einer charakteristischen Wellenlänge von einigen zehntel Nanometern bestrahlt. In den bestrahlten Bereichen wird die Kettenlänge der Polymermoleküle verkürzt, so daß diese Bereiche mit einem Entwickler selektiv aufgelöst werden können, wobei die unbestrahlten Bereiche praktisch nicht angegriffen werden. Auf diese Weise wird eine Kunststoffform erzeugt, deren freie Zwischenräume galvanisch mit einem Metall aufgefüllt werden können. Die nach dem Auflösen des unbestrahlten Resistes verbleibenden metallischen Mikrostrukturen können bereits das Endprodukt des Fertigungsprozesses darstellen, sie können aber auch als Formeinsätze für die Mikroabformung für eine besonders kostengünstige Massenfertigung benutzt werden.

Die prinzipielle Durchführbarkeit der Fertigungsschritte des LIGA-Verfahrens wurde in verschiedenen früheren Arbeiten bereits demonstriert /4-6/. Die industrielle Anwendbarkeit des Verfahrens erfordert, daß die für das LIGA-Verfahren charak-

teristischen Mikrostrukturen mit extrem hohen Aspektverhältnissen in sicher beherrschten Prozessen mit kleiner Defektrate und hoher Präzision hergestellt werden können. Besonders kritisch ist hierbei die Röntgentiefenlithografie, da alle Defekte und Strukturungenauigkeiten bei der primären Formerzeugung in den weiteren Prozessschritten vielfach repliziert würden.

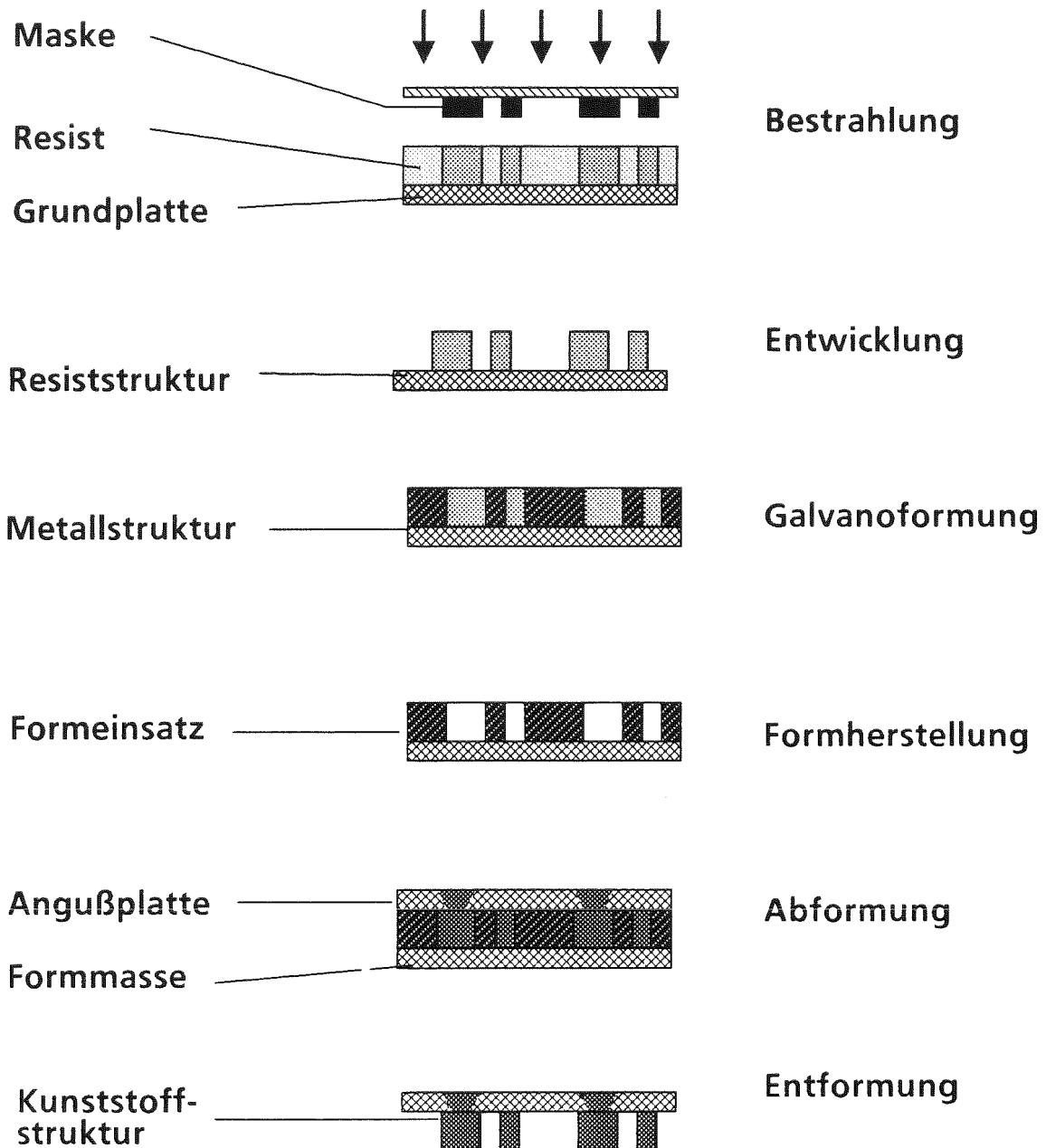


Abb. 1.1: Prinzip der Herstellung von Mikrostrukturen nach dem LIGA-Verfahren.

Bei den Entwicklungsarbeiten zur Röntgentiefenlithografie wurde zunächst versucht, die Methoden und Verfahren weitgehend zu übernehmen, die derzeit

weltweit für die Massenfertigung höchstintegrierter elektronischer Schaltkreise mit charakteristischen Abmessungen im Submikrometerbereich mittels Röntgenlithografie mit Synchrotronstrahlung entwickelt werden /7/.

Hierbei zeigte sich jedoch, daß der Kontrast der dabei verwendeten Röntgenmasken zur Strukturierung dicker Resistschichten in keiner Weise ausreichte und daß insbesondere die bekannten Röntgenresists zur Herstellung dicker Resistschichten ungeeignet waren. Diese Resists, die üblicherweise aus einem in einem Lösungsmittel gelösten Polymer bestehen, weisen in dicken Schichten Inhomogenitäten und Spannungen auf, so daß eine fehlerfreie Erzeugung von Mikrostrukturen mit großer Strukturhöhe nicht möglich war. Bei den Entwicklungsarbeiten zum LIGA-Verfahren wurde deshalb zunächst Plattenmaterial aus Polymethylmethacrylat verwendet, das auf eine stabile Metallplatte aufgeklebt wurde. Dadurch konnte zwar die prinzipielle Durchführbarkeit der Röntgentiefenlithografie demonstriert werden, die Defektrate war aber auch in diesem Fall außerordentlich hoch, wenn ein sicheres Starten der Galvanik gewährleistet werden sollte /2/. Ansätze, die Defekte zu vermindern, waren wenig erfolgreich.

Bei den weiteren Entwicklungsarbeiten wurde deshalb versucht, ausgehend von einem Gießharz, eine Resistschicht direkt auf einer Metallplatte auszupolymerisieren. In orientierenden Untersuchungen zeigte sich hierbei, daß ein zuverlässiges Starten der Galvanik sichergestellt werden konnte. Als problematisch erwiesen sich aber die Haftfestigkeit, die Abbildungsgenauigkeit, die mechanische Stabilität und die Bildung von Spannungsrissen.

Ziel dieser Arbeit war es deshalb, die Defektursachen bei der Aufbringung und Prozessierung dicker Resistschichten aus Gießharzen und die Ursachen, die zu einer Begrenzung der Genauigkeit der Strukturübertragung führen, zu analysieren. Außerdem sollten Vorschriften erarbeitet werden, so daß die Herstellung von Mikrostrukturen mit unterschiedlichen Geometrien auch im industriellen Maßstab möglich erscheint.

Um eine eindeutige Bewertung der experimentellen Ergebnisse sicherzustellen, wird in der vorliegenden Arbeit zunächst berechnet, wie sich bei den für die Röntgentiefenlithografie erforderlichen dicken Absorberstrukturen eine mangelnde Parallelität von Absorberwand und Synchrotronstrahl auf die Genauigkeit der Strukturübertragung auswirkt. Um die Ursachen der Defektentstehung zu verstehen, werden der Polymerisationsverlauf, die thermomechanischen Eigenschaften, der Restmonomergehalt sowie die Molekulargewichtsverteilung der polymerisierten Resistschichten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Gieß-

harze und von den Herstellungsbedingungen der Resistschichten untersucht. Für die Herstellung der für die weiteren Untersuchungen notwendigen Mikrostrukturen, wird eine im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Bestrahlungsapparatur eingesetzt, die am 2.5 GeV-Elektronensynchrotron des Physikalischen Institutes der Universität Bonn installiert wurde. Diese Apparatur genügt den hohen Anforderungen der Röntgentiefenlithografie hinsichtlich mechanischer Präzision, Temperaturkonstanz und Reproduzierbarkeit der Bestrahlungsbedingungen. An den röntgenlithografisch hergestellten Mikrostrukturen wird der Einfluß der Prozeßparameter auf die Spannungsrißbildung und die Genauigkeit der Strukturübertragung untersucht. Außerdem wird geprüft, inwieweit eine mechanisch abrasive oder eine chemische Vorbehandlung der Oberfläche, das Aufbringen haftvermittelnder Schichten auf die Oberfläche oder die Verwendung eines internen Haftvermittlers zu einer Verbesserung der Haftung führt.

Die Berechnungen zur Genauigkeit der Strukturübertragung ergeben, daß der maximal zulässige Winkel zwischen Strahl- und Absorberwand 50 mrad beträgt. Der Einfluß der Schrägstellung der Absorberwand auf die Änderung der Strukturbreite entlang der Strukturhöhe ist dann geringer als der Einfluß von Beugung und endlicher Reichweite der Sekundärelektronen.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Untersuchungen zeigen, daß die Spannungsrißbildung im wesentlichen von Spannungen in der Resistschicht abhängt, die während des Herstellungs- und Temperprozesses aufgebaut werden. Die Spannungsrißbildung kann auch bei Geometrien vermieden werden, die Bereiche mit hohen Kerbspannungen aufweisen, wenn ein Gießharz verwendet wird, das bei der Polymerisation vernetzt. Außerdem muß sichergestellt sein, daß der Restmonomergehalt einen Wert von etwa 1 % nicht überschreitet. Für eine spannungsrißfreie Entwicklung sind nur Lösungsmittel geeignet, deren Löslichkeitsparameter am Rande des Löslichkeitsbereiches von PMMA liegen.

Die theoretisch ermittelte Genauigkeit der Strukturen kann bei Resistschichten erreicht werden, die eine unimodale, hochmolekulare Molekulargewichtsverteilung besitzen. Werden zur Herstellung der Resistschichten Gießharze verwendet, die niedermolekulare Bestandteile enthalten, so ist die Strukturgenauigkeit ähnlich gut, wenn diese Gießharze bei der Polymerisation vernetzt werden.

Eine ausreichend feste Haftung der Mikrostrukturen auf metallischen Oberflächen ist unter Ausnutzung der mechanischen Adhäsion auf aufgerauhten Grundplatten möglich. Um Mikrostrukturen ausreichend fest haftend auf einer

glatten Oberfläche herzustellen, erweist sich das Aufputtern einer dünnen Titanschicht und anschließendes Oxidieren mit einer Natriumhydroxid-Wasserstoffperoxid-Lösung als besonders erfolgreich. Auch bei diesem Vorbehandlungsverfahren muß davon ausgegangen werden, daß die gute Haftung durch die Mikroporosität der Oxidschicht, in der eine mechanische Verzahnung der Kunststoffschicht erfolgt, zustande kommt. Daneben ist es besonders vorteilhaft, interne Haftvermittler zu verwenden, die eine chemische Bindung mit der Metalloberfläche eingehen und gleichzeitig in die Polymermatrix einpolymerisiert werden. Mit solchen Stoffen wie beispielsweise Methacryloxypropyltrimethoxysilan oder Hydroxyethylmethacrylphosphat lassen sich auch auf polierten Oberflächen Teststrukturen mit einem Durchmesser der Haftfläche von nur 5 µm und einer Höhe von 100 µm ausreichend fest haftend herstellen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß mit den in dieser Arbeit entwickelten Methoden festhaftende Mikrostrukturen auf einer metallischen Grundplatte hergestellt werden können, die allen Anforderungen bezüglich Genauigkeit, Defektfreiheit und Kompatibilität mit den nachfolgenden Prozeßschritten des LIGA-Verfahrens genügen.

## 2. Auswirkungen einer schräg stehenden Absorberstruktur auf die Qualität der Mikrostrukturen

Bei der röntgenlithografischen Strukturierung dünner Resistschichten hängt die Genauigkeit der Strukturherzeugung außer von der Präzision insbesondere vom Kontrast des Resistes und damit von den Eigenschaften des Resistmaterials und von den Entwicklungsbedingungen der bestrahlten Resistschichten ab. In der Röntgentiefenlithografie wird die Qualität der Resiststrukturen und insbesondere die Strukturbreite als Funktion der Strukturhöhe zusätzlich davon beeinflusst, wie parallel die Wände der Absorberstrukturen zum einfallenden Strahl ausgerichtet sind. Eine mangelnde Parallelität von Strahl und Absorberwand kann sich durch konische Absorberstrukturen oder durch eine Verkippung der Masken- und Probenebene relativ zum Strahl ergeben. Sie hat zur Folge, daß, neben dem trivialen Effekt von geneigt auf der Substratoberfläche stehenden Resiststrukturen, bei gekippter Probenebene, zwei weitere, die Qualität der Mikrostrukturen einschränkende Effekte auftreten, die in Abb. 2.1 veranschaulicht sind. Zum einen ergibt sich ein stetiger Anstieg der Absorberdicke im Bereich einer schrägen Seitenfläche des Absorbers, was im Kantenbereich der bestrahlten Strukturen zu einer Dosisverschmierung führt, zum anderen kann der Strahl durch streifenden Einfall auf die Absorberfläche in einen abgeschatteten Bereich reflektiert werden.

Im folgenden Kapitel wird zunächst die Dosisverteilung unter einer schrägen Absorberwand berechnet. Aus dem Verlauf der Isodosislinien kann die Änderung der Strukturbreite aufgrund schräg stehender Absorberwände abgeschätzt werden. Mit Hilfe der Ergebnisse kann angegeben werden, welche Neigung der Absorberwände zum Strahl noch toleriert werden kann, damit die Änderung der Strukturbreite über der Strukturhöhe weniger beeinflusst wird, als von der Beugung und der endlichen Reichweite der Sekundärelektronen /4/.

Anschließend wird die Dosis berechnet, die von einem reflektierten Strahl abgelagert wird. Es wird abgeschätzt, unter welchen Bedingungen die Reflexion zu einer Verschlechterung der Qualität der Mikrostrukturen führt.

### 2.1 Grundlagen der Berechnungen

Wird ein Resist mit monochromatischer Röntgenstrahlung der Wellenlänge  $\lambda$  mit einer Leistung pro Fläche  $P/A$  bestrahlt, so beträgt die in einer Tiefe  $z$  nach der Zeit  $t$  unter einem Absorber der Dicke  $d_a$  absorbierte Dosis:

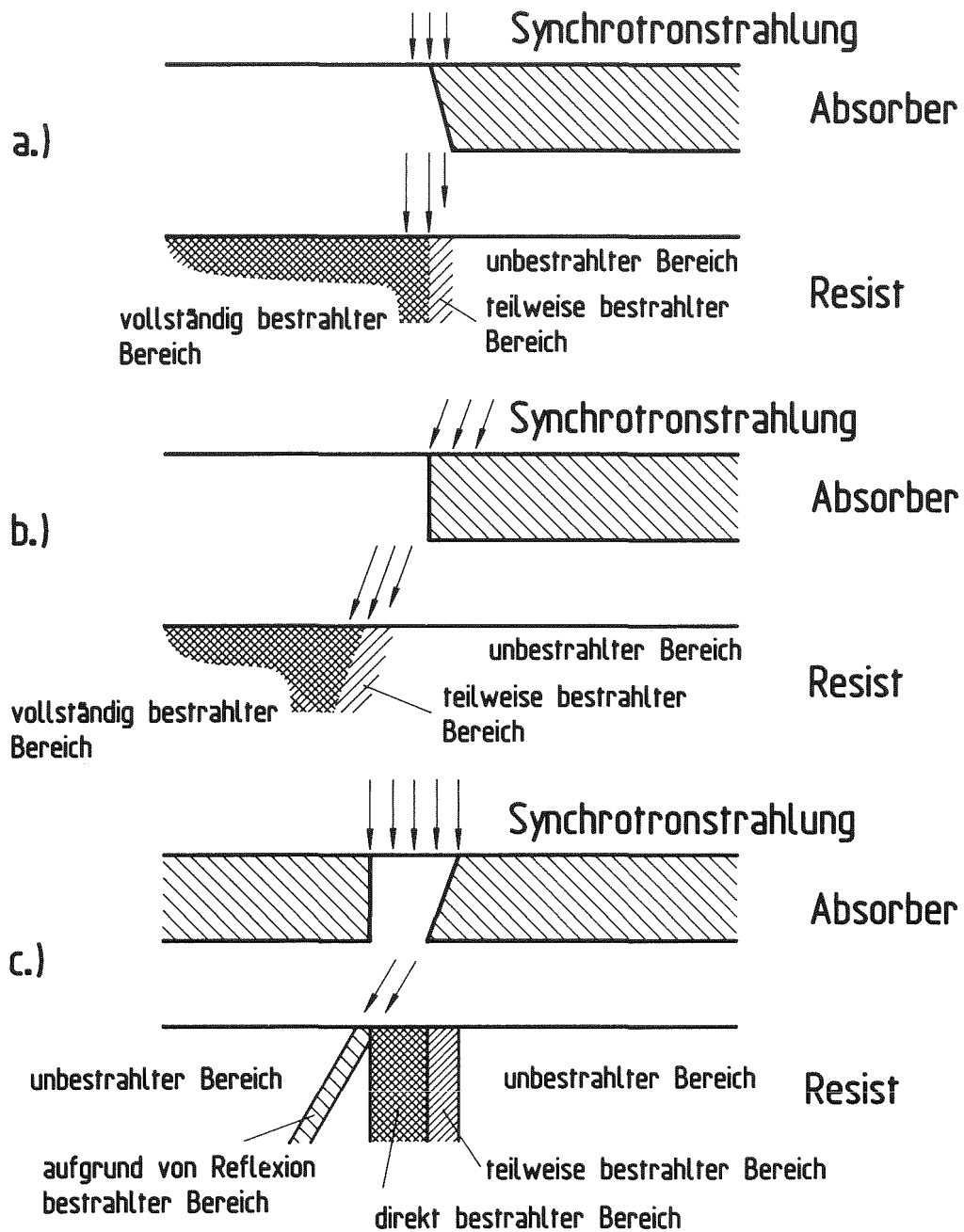


Abb. 2.1: Auswirkungen der mangelnden Parallelität von Synchrotronstrahlung und Absorberwand auf die Dosisablagerung im Resist.

- a) Eine Neigung der Absorberwand führt zu einer Dosisverschmierung im Kantenbereich.
- b) Eine Schrägstellung der Maskenebene relativ zum Strahl führt neben dem trivialen Effekt von schräg stehenden Strukturen auf der Substratoberfläche zu einer Dosisverschmierung im Kantenbereich.
- c) Die Reflexion an der Absorberkante kann zu einer Bestrahlung im abgeschatteten Bereich führen.

2.1 
$$D(z, d_a) = \mu(\lambda) \cdot e^{-\mu(\lambda) \cdot z} \cdot e^{-\mu_a \cdot d_a} \cdot P/A \cdot t = D_0 \cdot e^{-\mu(\lambda) \cdot z} \cdot e^{-\mu_a \cdot d_a}$$

Erfolgt die Bestrahlung mit Synchrotronstrahlung, müssen zur Berechnung der in der Resisttiefe  $z$  abgelagerten Dosis sowohl die räumliche als auch die spektrale Verteilung der verwendeten Strahlung, die Absorptionskoeffizienten der sich im Strahlengang befindlichen Materialien, sowie die Geometrie der Bestrahlungsanordnung berücksichtigt werden (Abb.2.2).

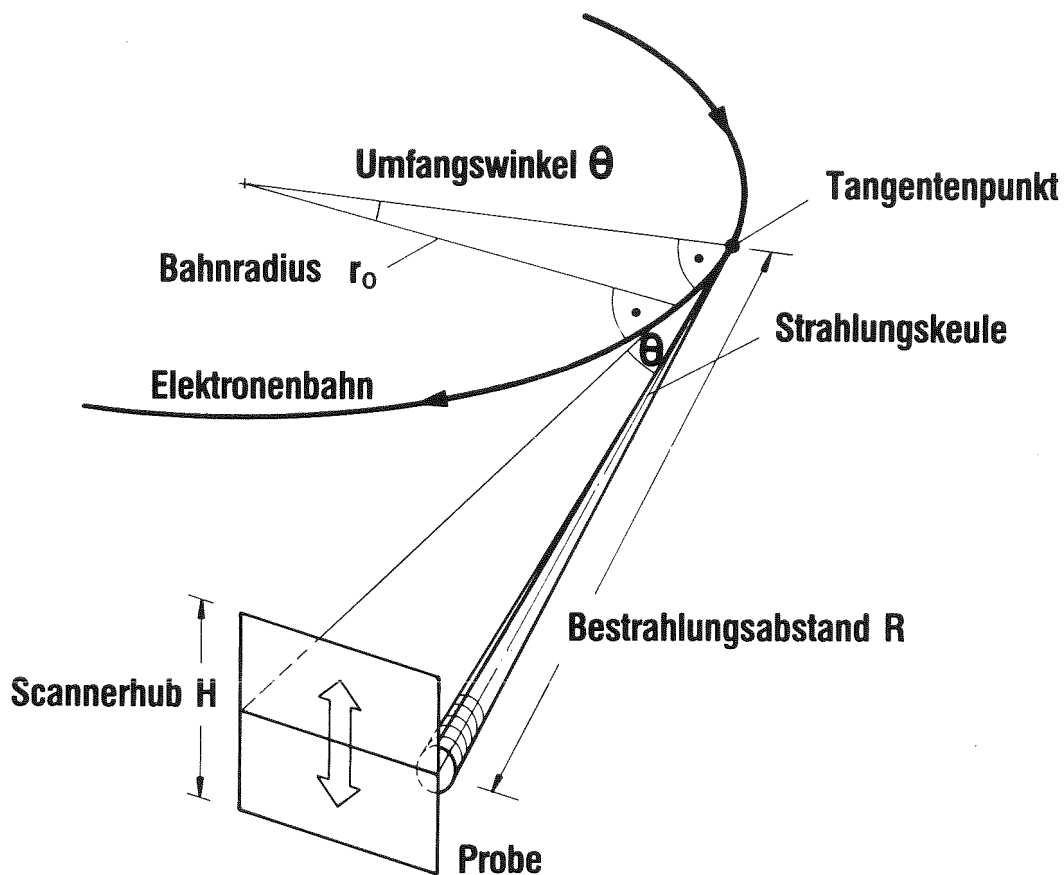


Abb. 2.2: Bestrahlungsverhältnisse an einer Synchrotronstrahlungsquelle. Die hochrelativistischen Elektronen strahlen in einer engen Keule in ihrer Flugrichtung und leuchten beim Umlauf um den Bahnwinkel  $\theta$  einen schmalen Probenstreifen aus. Zur homogenen Ausleuchtung der Probeoberfläche bewegt ein Scanner die Probe durch die Strahlebene.



Die hochrelativistischen Elektronen strahlen die Synchrotronstrahlung in einer engen Keule in ihrer Flugrichtung ab. Bei der Bewegung um den Bahnwinkel  $\theta$  wird nur ein schmaler Streifen der Probe in horizontaler Richtung ausgeleuchtet. Zur homogenen Ausleuchtung einer Fläche der Breite  $H$  wird die Probe deshalb vertikal durch die Strahlung bewegt. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache ergibt sich die in der Resisttiefe  $z$  abgelagerte Dosis zu /4/:

$$2.2 \quad \langle D(z) \rangle [Jcm^{-3}] = 1,421 \cdot 10^{-16} \left( \frac{1}{E_o} \right)^7 r_o^{-2} [m] R^{-1} [m] \cdot \frac{D_B [As]}{H [mm]} \cdot \frac{1}{T}$$

$$\int_0^T \left[ E_{max} \cdot f(t) \right]^7 \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} I / I_o G_3 \left( \frac{\lambda_c(t)}{\lambda} \right) \mu_{PMMA}(\lambda) e^{-\mu_{PMMA}(\lambda) \cdot z} \cdot e^{-\sum_i \mu_i(\lambda) d_i} d\lambda [nm] dt$$

$$\text{mit } D_B [As] = \int_0^{T_B} J(t) dt$$

- $D(z)$  = abgelagerte Dosis in der Resisttiefe  $z$
- $E_o$  = Ruheenergie des Elektrons
- $r_o$  = Krümmungsradius der Elektronenbahn
- $R$  = Abstand der Probe vom Tangentenpunkt der Elektronenbahn (Bestrahlungsabstand)
- $J$  = Elektronenstrom
- $T_B$  = Bestrahlungsdauer
- $D_B$  = Bestrahlungsaufwand
- $H$  = Scannerhub
- $G_3(\lambda_c/\lambda)$  = Universelle spektrale Verteilungsfunktion der Synchrotronstrahlung
- $\lambda_c$  = charakteristische Wellenlänge =  $4/3 \pi r_o (E_o/E)^3$
- $\mu_{PMMA}$  = Linearer Absorptionskoeffizient von PMMA
- $\mu_i$  = Linearer Absorptionskoeffizient des  $i$ -ten Absorbermaterials
- $d_i$  = Dicke des  $i$ -ten Absorbermaterials
- $E_{max}$  = maximale Elektronenenergie
- $I / I_o$  = Intensitätsfaktor zur Beschreibung der Reflexion, der Beugung o.ä.
- $T$  = Periodendauer der Magnetfeldänderung
- $f(t)$  = Abhängigkeit der Magnetfeldänderung von der Zeit
- $\lambda$  = Wellenlänge der Synchrotronstrahlung

Erfolgt die Bestrahlung an einem Speicherring, so ist die Elektronenenergie konstant ( $f(t) = 1$ ). Bei der Bestrahlung an einem Elektronensynchrotron dagegen

unterliegt das Magnetfeld und damit die Elektronenenergie einer periodischen Änderung. Im speziellen Fall des Bonner Elektronensynchrotrons gilt /8/:

$$2.3 \quad f(t) = \left( 0,4827 - 0,5173 \cos \frac{2\pi t [\text{msec}]}{20} \right)$$

Zur Berechnung der Dosisablagerung ist es ausreichend nur das Zeitintervall zwischen 5 und 15 ms zu berücksichtigen.

Mit der Gleichung 2.2 läßt sich die Dosis in einer beliebigen Resisttiefe  $z$  als Funktion der Absorberdicke  $d_a$  berechnen, wobei die bei der Bestrahlung vorkommenden Fenster und Maskenmaterialien berücksichtigt werden müssen. Unter einem Absorber mit veränderlicher Dicke ergibt sich daraus ein zweidimensionales Dosisfeld. In diesem Dosisfeld lassen sich als Funktion der Ortskoordinate Linien gleicher Dosis angeben. Geht man davon aus, daß die Entwicklungsgeschwindigkeit unterhalb einer Grenzdosis annähernd null wird /9/, so würden die Linien konstanter Dosis den Verlauf der entwickelten Resiststruktur wiedergeben.

## 2.2 Dosisverteilung unter einer schrägen Absorberwand

### 2.2.1 Monochromatische Bestrahlung

Für den Fall monochromatischer Strahlung ergibt sich der Verlauf der Linien konstanter Dosis  $D_i$  direkt aus der Gleichung 2.1

$$2.4 \quad D_i = D_o \cdot e^{-\mu(\lambda) z(x)} e^{-\mu_a(\lambda) \cdot d'_a(x)}$$

Löst man diese Gleichung nach  $z(x)$  auf und differenziert nach der Ortskoordinate  $x$ , so ergibt sich daraus das Verhältnis der Steigungen der Kante von Resiststruktur  $z'(x)$  und Absorberstruktur  $d'_a(x)$ . Es ist gleich dem umgekehrten Verhältnis der Absorptionskoeffizienten von Resist und Absorber.

$$2.5 \quad \frac{z'(x)}{d'_a(x)} = \frac{\mu_a(\lambda)}{\mu(\lambda)}$$

Betrachtet man nur den Einfluß der Neigung der Absorberwand auf die Änderung der Strukturbreite entlang der Strukturhöhe der Resiststrukturen so gibt der mit zwei multiplizierte Kehrwert der berechneten Steigung  $z'(x)$  den Wert für die Änderung der Strukturbreite der Resiststrukturen entlang der Strukturhöhe an.

Mit Gleichung 2.5 läßt sich somit für einen beliebigen Verlauf der Absorberwände die Änderung der Strukturbreite als Funktion der Strukturhöhe angeben.

In Abb. 2.3 ist das Verhältnis der Absorptionskoeffizienten von Gold, das normalerweise als Absorber verwendet wird, und PMMA dargestellt. Im Bereich der für die Tiefenlithografie interessanten Wellenlängen kleiner als 0.5 nm liegt der Wert dieses Verhältnisses oberhalb von 200. Es ergeben sich somit mehr als 200mal steiler stehende Wände der Resiststrukturen im Vergleich zu den Absorberwänden. Für Wellenlängen größer als 0.5 nm fällt das Verhältnis auf Werte zwischen 10 und 50.

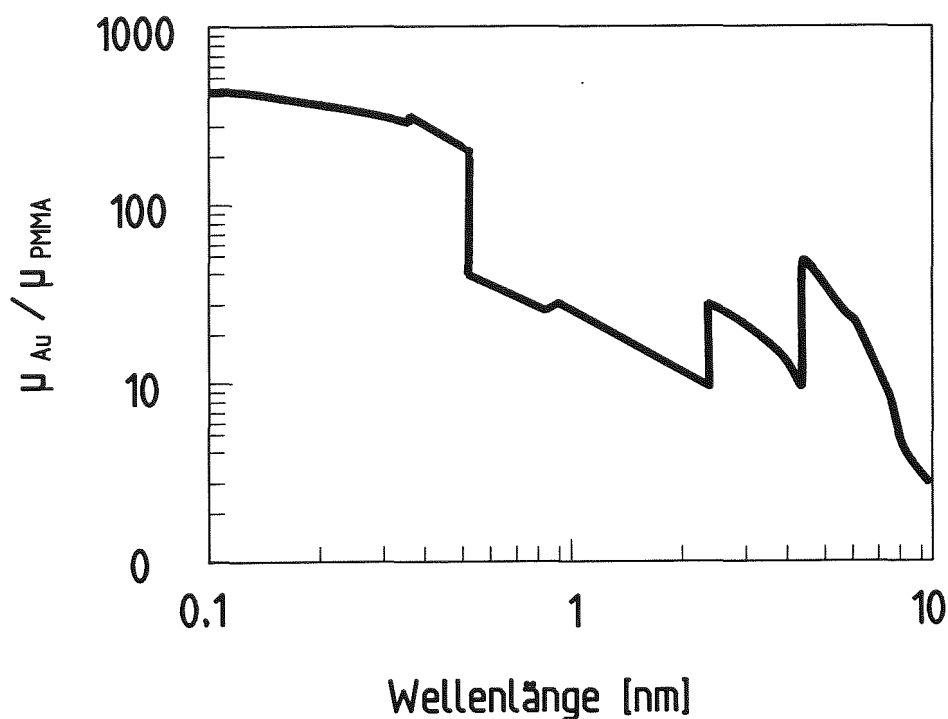


Abb. 2.3: Verhältnis der Absorptionskoeffizienten von Gold und PMMA in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

### 2.2.2 Bestrahlung mit Synchrotronstrahlung

Im Falle der Bestrahlung mit Synchrotronstrahlung existiert dieser einfache Zusammenhang nicht mehr. Deshalb wurde aus dem nach Gleichung 2.2 berechneten zweidimensionalen Dosisfeld die Änderung der Strukturbreite ermittelt.

In Abbildung 2.4 ist der Verlauf der Linien konstanter Dosis dargestellt, wie er sich bei einer Bestrahlung am Bonner Elektronensynchrotron mit einer Maximalenergie von 2 GeV und Absorbern von 50  $\mu\text{m}$  Kapton, 1  $\mu\text{m}$  Titan und 2  $\mu\text{m}$  Aluminium unter einem Goldabsorber ergibt. Zur Vereinfachung wird von einem Böschungs-

winkel des Absorbers von  $45^\circ$  ausgegangen. Die Neigung der Absorberwand beträgt in diesem Fall 1. Um den Verlauf der Wand einer Mikrostruktur angeben zu können, die unter einem Absorber mit beliebigem Verlauf der Absorberwand über der Ortskoordinate  $x$  bestrahlt wurde, muß der Verlauf der Kurve konstanter Dosis mit der Ortsableitung der Funktion  $d_a(x)$ , die den Dickenverlauf des Absorbers über der Ortskoordinate beschreibt, multipliziert werden. In Abbildung 2.4 wird als Kurvenparameter ein auf einen Bestrahlungsaufwand von 1000 mAmin normierter Dosiswert angegeben.

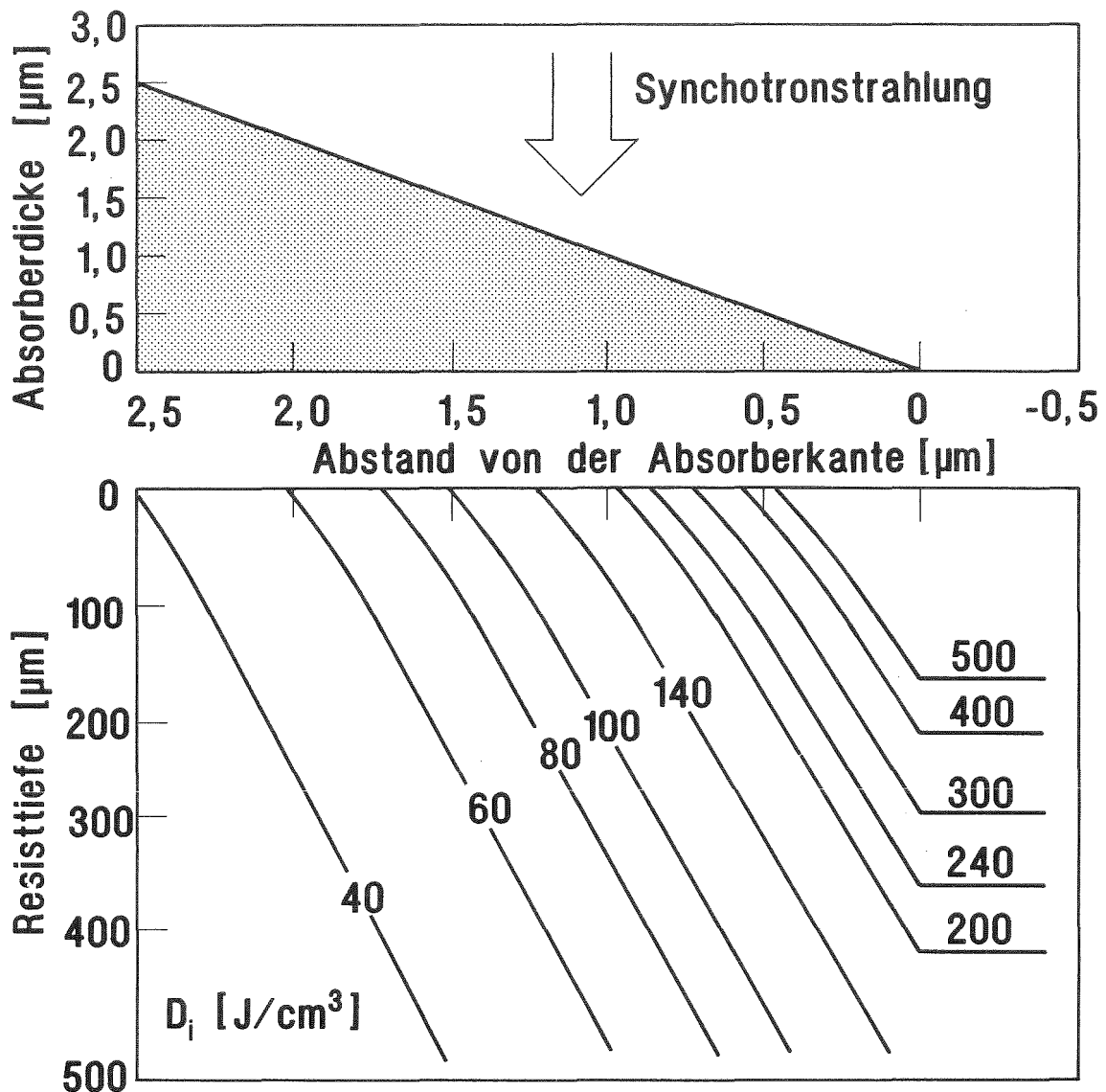
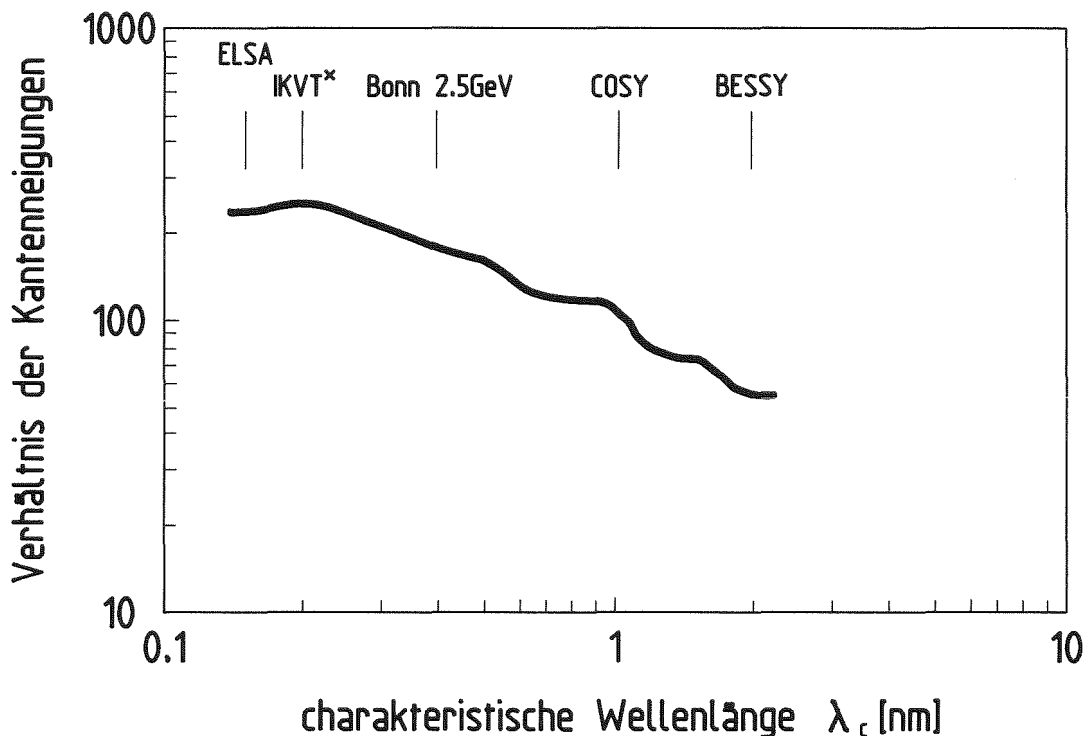


Abb. 2.4: Verlauf der Isodosislينien im Resist unterhalb einer schräg stehenden Wand einer Absorberstruktur aus Gold bei einer Bestrahlung am Bonner Synchrotron (Elektronenenergie: 2 GeV, Bestrahlungsaufwand 1000: mAmin, Absorber: 50  $\mu\text{m}$  Kapton, 1  $\mu\text{m}$  Titan, 2  $\mu\text{m}$  Aluminium, Scanhub: 13 mm, Abstand vom Quellpunkt: 17 m).

Wie aus Abb. 2.4 zu erkennen, liegen die Werte konstanter Dosis in tieferen Resistschichten auf Geraden. Das aus der Geradensteigung ermittelte Verhältnis der Steilheit von Struktur- und Absorberwand beträgt etwa 400. In den oberen Resistschichten sind die Kurven leicht gekrümmt, was einen geringeren Wert des Verhältnisses ergibt. Dies ist die Folge davon, daß in den oberen Resistschichten bevorzugt Strahlung mit längerer Wellenlänge absorbiert wird, für die das Verhältnis  $\mu_a/\mu_{PMMA}$  kleinere Werte annimmt (siehe Abb. 2.3), was eine geringere Steilheit der Wände der Resiststrukturen zur Folge hat. Der Verlauf und die Steigung der Kurven gleicher Dosis sind für die Bestrahlungsbedingungen der Tiefenlithografie weitgehend unabhängig vom Wert der Dosis und damit vom Bestrahlungsaufwand und vom Wert der Grenzdosis des Resist-Entwickler-Systems. Wenn man nur den Effekt schräger Absorberkanten betrachtet sind bei Bestrahlung mit unterschiedlichem Bestrahlungsaufwand oder beim Entwickeln mit Entwicklern, die unterschiedliche Grenzdosen besitzen, keine unterschiedlichen Ergebnisse bezüglich der Änderung der Strukturweite entlang der Strukturhöhe der Mikrostrukturen zu erwarten.



\*) Die Angabe bezieht sich auf eine Maschine, die im KfK geplant wird. Auslegungsdaten sind in /10/ enthalten.

**Abb. 2.5:** Verhältnis der Steilheit der Wände von Absorber und Resiststruktur als Funktion der charakteristischen Wellenlänge der Synchrotronstrahlung.

In Abb. 2.5 ist das Verhältnis der Steilheit der Wände von Resist- und Absorberstruktur in einer Tiefe von  $50\ \mu\text{m}$  als Funktion der charakteristischen Wellenlänge der Synchrotronstrahlung aufgetragen. Dabei wurde der Berechnung eine Maske mit einer  $50\ \mu\text{m}$  dicken Berylliummembran zugrunde gelegt. Mit eingezeichnet wurde, welche minimale charakteristische Wellenlänge mit den einzelnen Strahlenquellen erreicht werden kann. Für eine Bestrahlung der Resistsschicht mit Synchrotronstrahlung, mit kleiner charakteristischer Wellenlänge, wie sie für die Tiefenlithografie genutzt werden kann, ist das Verhältnis der Steilheit der Wände größer als 250. Soll die Änderung der Strukturbreite aufgrund schräg zum Strahl verlaufender Absorberkanten nicht größer als die aufgrund physikalischer Effekte zu erwartende Änderung von  $0.2\ \mu\text{m}$  bei einer Strukturhöhe von  $500\ \mu\text{m}$  sein, so darf der Winkel zwischen Strahl und Absorberwand nicht größer als ca.  $50\ \text{mrad}$  sein. Da eine Schrägstellung der Maskenebene von  $20\ \text{mrad}$  tolerierbar sein sollte, darf die Neigung der Absorberwand auf der Maske maximal  $30\ \text{mrad}$  betragen.

Werden die Röntgenmasken durch Kopie einer Zwischenmaske mit Hilfe von Synchrotronstrahlung hergestellt, so lassen sich diese Anforderungen an die Absorberkanten erfüllen. Bei der galvanischen Goldabscheidung können unterhalb des unbestrahlten Resistes häufig Unterplattierung des Goldes mit einer Schichtdicke von mehreren zehntel Mikrometern auftreten. Die Rechnungen zeigen, daß solche Unterplattierungen vermieden werden müssen, da sonst die Neigung der Absorberwand am Fuße der Absorberstruktur zu groß wäre. Unterplattierte Schichten, die nur wenige Nanometer dick sind, wirken sich auf die Änderung der Strukturbreite nicht aus, da solche dünne Schichten nur zu einer geringfügigen Verminderung der absorbierten Dosis im bestrahlten Bereich führen.

### 2.3 Reflexion von Synchrotronstrahlung an einer schräg stehenden Absorberstruktur

Um den Einfluß der Reflexion auf die Strukturqualität ermitteln zu können, muß die Dosis berechnet werden, die von einem reflektierten Strahl im Resist abgelagert wird. Dazu muß bestimmt werden, wie der Intensitätsfaktor  $I/I_0$  in Gleichung 2.2, der das Verhältnis der Intensität des reflektierten Strahles und der Intensität des direkten Strahles angibt, von der Wellenlänge  $\lambda$ , vom Reflexionswinkel und von der Rauigkeit der reflektierenden Oberfläche abhängt.

Die Berechnung der Reflexion der Synchrotronstrahlung an einer schrägen Absorberfläche erfolgt unter Verwendung der Fresnel-Gleichungen. Der komplexe Reflexionskoeffizient ist gegeben durch /11/:

$$2.6 \quad r = \frac{\sin\theta - (\bar{\epsilon} - 1 + \sin^2\theta)^{1/2}}{\sin\theta + (\bar{\epsilon} - 1 + \sin^2\theta)^{1/2}}$$

mit

$$\bar{\epsilon} = 1 - 2\delta - 2i\beta \quad \text{komplexe Dielektrizitätskonstante}$$

$$\delta(\lambda) = \frac{n \cdot e^2 \lambda^2}{2\pi m c^2} \quad \text{Dispersionskoeffizient}$$

mit

$$n = N \cdot (Z/A) \cdot \rho$$

$$\beta(\lambda) = \mu(\lambda) \cdot \lambda / 4\pi \quad \text{Absorptionskoeffizient}$$

Durch Einsetzen von  $\epsilon$  in  $r$  und Vernachlässigen der quadratischen und gemischten Terme in  $\delta$  und  $\beta$  sowie der Näherung  $\sin\theta = \theta$  erhält man den Reflexionskoeffizienten  $R(\theta, \lambda)$  /11/:

$$2.7 \quad R(\theta, \lambda) = |r|^2 = \frac{(\theta - a)^2 + b^2}{(\theta + a)^2 + b^2}$$

mit

$$2a^2 = \left[ (\theta^2 - 2\delta)^2 + 4\beta^2 \right]^{1/2} + \theta^2 - 2\delta$$

$$2b^2 = \left[ (\theta^2 - 2\delta)^2 + 4\beta^2 \right]^{1/2} - \theta^2 - 2\delta$$

Diese Beziehung gilt für Strahlung, deren Wellenlänge nicht im Bereich von Absorptionskanten des reflektierenden Materiales liegt. Außerdem wird dabei eine absolut ebene Fläche vorausgesetzt, bei der keine Schwächung der reflektierten Intensität durch Streuung der Strahlung auftritt. Bei realen Absorberflächen muß berücksichtigt werden, daß diese eine endliche Rauigkeit aufweisen. Der Schwächungsfaktor  $F_r$  aufgrund der Streuung an der rauhen Absorberfläche in Abhängigkeit von der Wellenlänge, der Rauigkeit und dem Reflexionswinkel ist gegeben durch /12/:

$$2.8 \quad F_r = e^{-\left(\frac{2\pi\sigma}{d}\right)^2} \quad \text{mit } d = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$$

Hierbei ist  $\sigma$  der quadratische Mittelwert der Profilabweichung  $y$  innerhalb der Meßstrecke  $l^*$ )

$$2.9 \quad \sigma = \left( \frac{1}{l} \int_0^l y^2(x) dx \right)^{1/2}$$

Damit ergibt sich  $I/I_0$

$$2.10 \quad I/I_0 = e^{-\left(\frac{2\pi\sigma}{d}\right)^2 \frac{(\theta - \alpha)^2 + b^2}{(\theta + \alpha)^2 + b^2}}$$

Nach Einsetzen des wellenlängenabhängigen Intensitätsfaktors in Gleichung 2.2 läßt sich die vom reflektierten Strahl im Resist abgelagerte Dosis berechnen. In Abb. 2.6 ist das Verhältnis der Oberflächendosen aufgetragen, die durch den re-

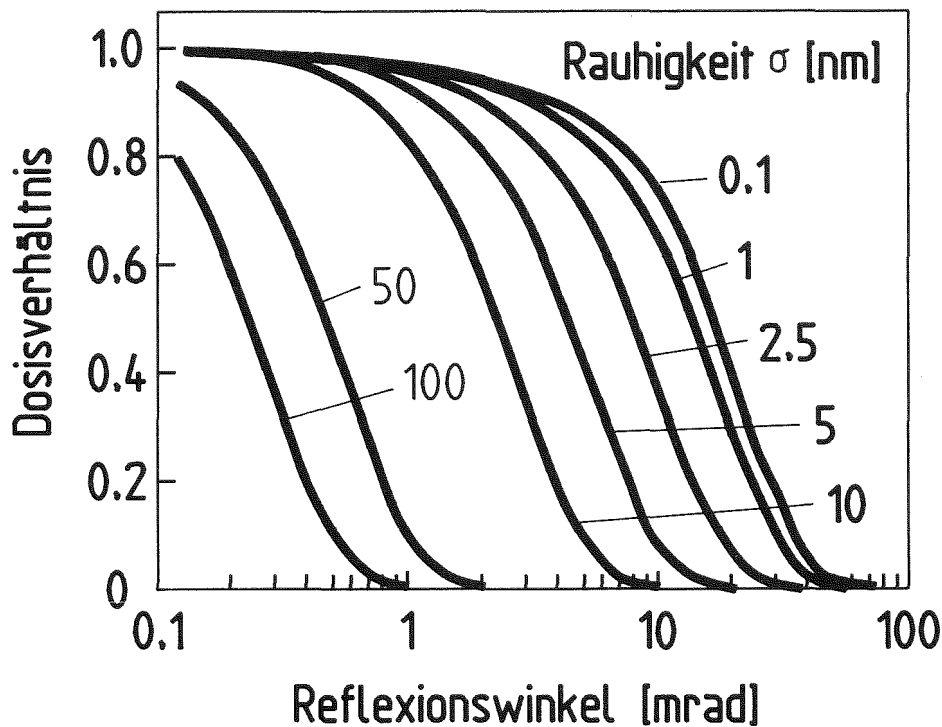


Abb. 2.6: Einfluß des Reflexionswinkels und der Rauigkeit der Absorberwände auf das Verhältnis der von dem reflektierten Strahl und dem direkten Strahl abgelagerten Oberflächendosis. (Bonner Synchrotron, 2 GeV, Absorbermaterialien: 50  $\mu\text{m}$  Kapton, 25  $\mu\text{m}$  Beryllium).

\*)  $\sigma$  beträgt etwa 5/4 der mittleren Rauhtiefe  $R_a$

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l y(x) dx$$



flektierten Strahl und den direkt auf den Resist einfallenden Strahl abgelagert werden. Den Berechnungen wurden die Bestrahlungsverhältnisse am Bonner Synchrotron zugrunde gelegt. An Absorbermaterialien vor dem Resist wurden 50  $\mu\text{m}$  Kapton als Fenster und 25  $\mu\text{m}$  Beryllium als Maskenträgerfolie angenommen; die Absorberstrukturen bestanden aus Gold. Bei einer Rauhmigkeit der Oberfläche von  $\sigma = 1 \text{ nm}$  wird unterhalb eines Winkels von 5 mrad vom reflektierten Strahl annähernd die gleiche Dosis abgelagert wie vom direkten Strahl. Für größere Winkel fällt das Verhältnis stark ab. Es wird oberhalb von 30 mrad kleiner als 0.05. Mit zunehmender Rauhmigkeit erfolgt der Abfall bei immer kleineren Winkeln. Bei einer Rauhmigkeit von beispielsweise  $\sigma = 10 \text{ nm}$  wird das Verhältnis bereits bei Winkeln größer als 6 mrad kleiner als 0.05.

Die Reflexion wirkt sich nur dann auf die Strukturqualität aus, wenn der reflektierte Strahl auf einen Resistbereich trifft, der für die direkte Strahlung vom Absorber abgeschattet wird (Abb. 2.7). Nach rein geometrischen Überlegungen kann dies in einer Resisttiefe  $z$  nur dann der Fall sein, wenn der Abstand  $a$  benachbarter Absorberstrukturen kleiner ist, als  $\tan \theta \cdot (P + d + z)$  (vergl. Abb. 2.7).

Außerdem tritt keine Schädigung auf, wenn die vom reflektierten Strahl abgelagerte Dosis kleiner ist als die Grenzdosis, für die die Entwicklungsgeschwindigkeit annähernd null wird [9]. Die vom reflektierten Strahl abgelagerte Dosis nimmt mit zunehmendem Reflexionswinkel (siehe Abb. 2.5) und mit zunehmender Resisttiefe (siehe Gleichung 2.1 und 2.2) ab. Bei festem Reflexionswinkel, bekannter Grenzdosis sowie vorgegebenem Bestrahlungsaufwand und Proximityabstand  $P$  kann angegeben werden, bei welchem minimalen Abstand der Absorberstrukturen die vom reflektierten Strahl abgelagerte Dosis geringer ist als die Grenzdosis. Mit Hilfe dieser Berechnungen kann bei fester Resisttiefe der über alle Reflexionswinkel größte auftretende minimale Abstand ermittelt werden, der im folgenden als kritischer Abstand bezeichnet wird. Er hängt von den Bestrahlungsverhältnissen, der Rauhmigkeit der reflektierenden Oberfläche und vom Verhältnis Oberflächendosis zu Grenzdosis ab.

In Abb. 2.8 ist für ein konstantes Verhältnis von Oberflächendosis zu Grenzdosis von 10 der kritische Abstand als Funktion der Resisttiefe in Abhängigkeit von der Rauhmigkeit aufgetragen. Die Berechnungen wurden für die bekannten Bonner Bestrahlungsverhältnisse und für einen Proximityabstand von 50  $\mu\text{m}$  durchgeführt. Bei einer geringen Rauhmigkeit von  $\sigma = 0.1 \text{ nm}$  beträgt der kritische Abstand 2.5  $\mu\text{m}$  in einer Resisttiefe von etwa 180  $\mu\text{m}$ . Mit zunehmender Rauhmigkeit nimmt der kritische Abstand ab. Er beträgt beispielsweise bei einer Rauhmigkeit von  $\sigma = 10 \text{ nm}$  noch 0.3  $\mu\text{m}$ .

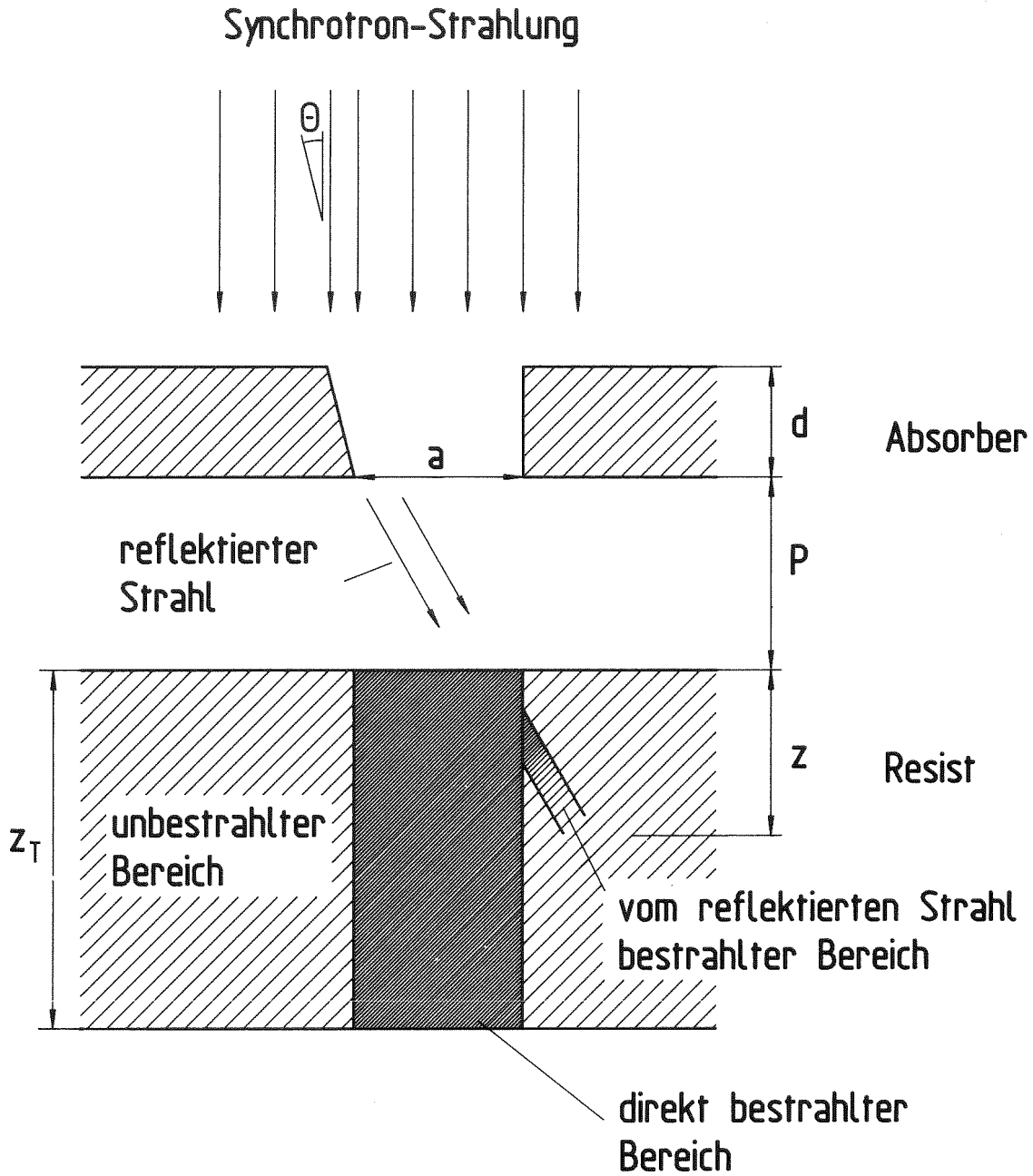
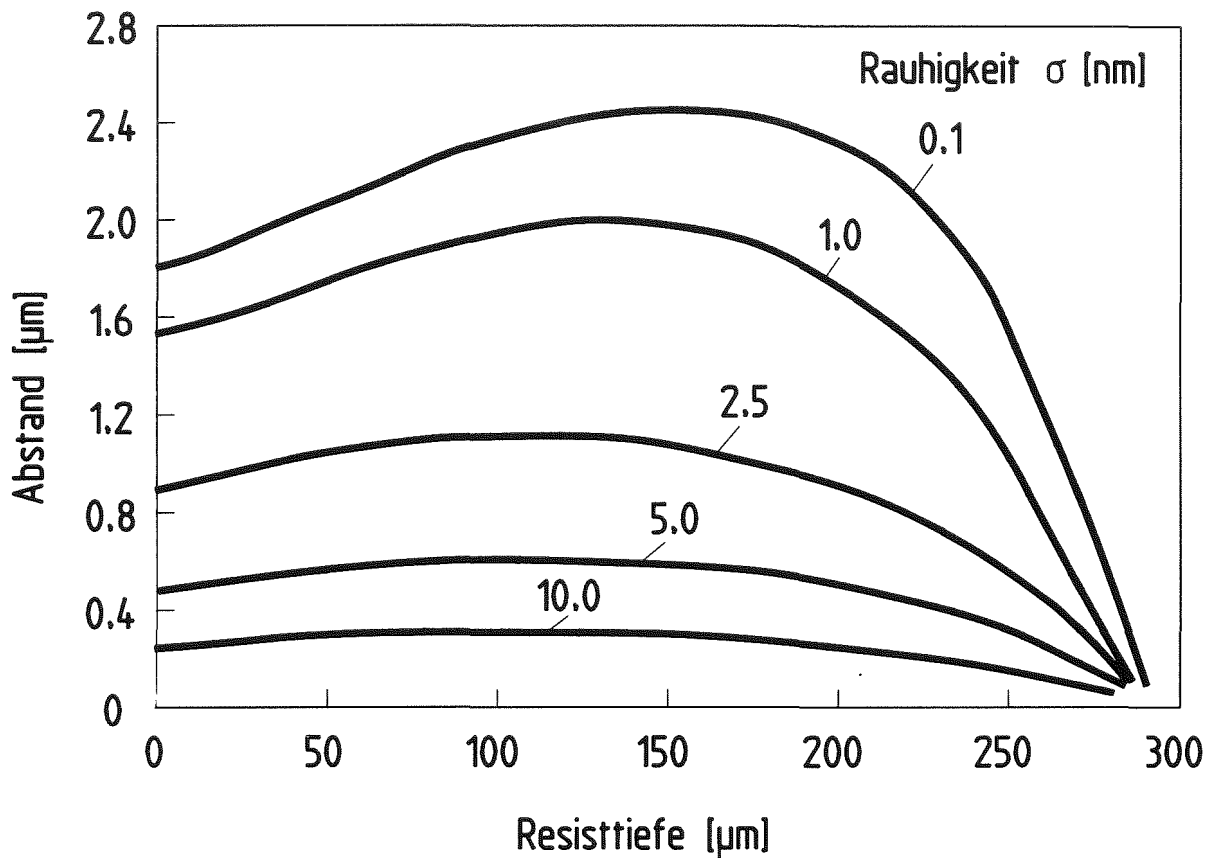


Abb. 2.7: Geometrische Verhältnisse bei der Berechnung des kritischen Abstandes zur Bestimmung des Einflusses der Reflexion an Absorberkanten auf die Strukturgenauigkeit.



**Abb. 2.8:** Kritischer Abstand zweier Absorberstrukturen in Abhängigkeit von der Resisttiefe und der Rauigkeit der Absorberwand bei Bestrahlung am Bonner Synchrotron (2 GeV, Absorber: 50 µm Kapton, 25 µm Beryllium). Ist der Abstand zweier Absorberstrukturen geringer als der kritische Abstand, so kann im benachbarten abgeschatteten Bereich durch die reflektierte Strahlung bei entsprechendem Reflexionswinkel genügend Dosis abgelagert werden, so daß sich der Resist entwickeln läßt.

In Abb. 2.9 ist der kritische Abstand bei einer festen Rauigkeit von 1 nm in Abhängigkeit von dem Verhältnis der Oberflächendosis zur Grenzdosis als Funktion der Resisttiefe aufgetragen. Mit zunehmendem Verhältnis nimmt der kritische Abstand zu. Während er bei einem Dosisverhältnis von 10 nur 1.8 µm beträgt, steigt er bei einem Dosisverhältnis von 15 auf 2.7 µm an.

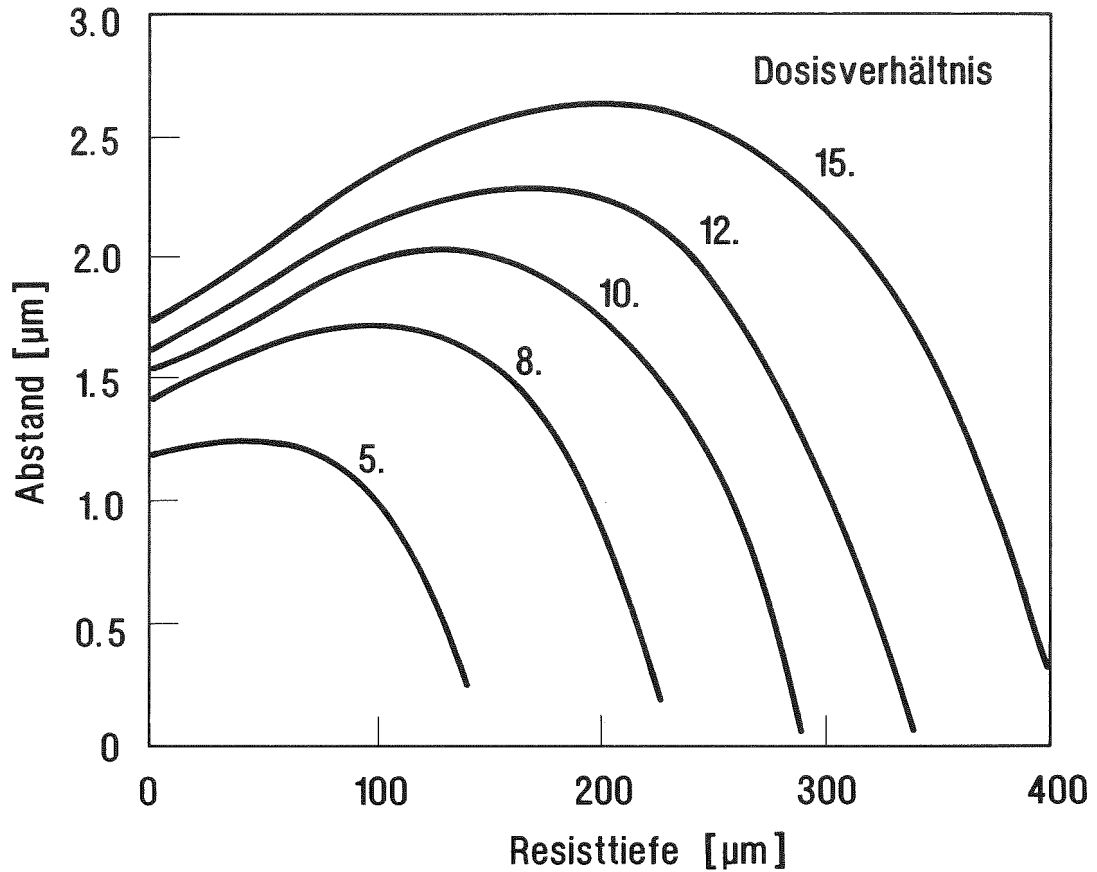


Abb. 2.9: Kritischer Abstand zweier Absorberstrukturen in Abhängigkeit von der Resisttiefe und vom Verhältnis der Oberflächendosis zur Grenzdosis. Ist der Abstand zweier Absorberstrukturen geringer als der kritische Abstand, so kann im benachbarten abgeschatteten Bereich durch die reflektierte Strahlung bei entsprechendem Reflexionswinkel genügend Dosis abgelagert werden, so daß sich der Resist entwickeln läßt.

### 3. Herstellung, Bestrahlung und Entwicklung der Proben

#### 3.1 Probenherstellung

Zur Herstellung von Mikrostrukturen mit einer Strukturhöhe von mehreren hundert Mikrometern wird in der Röntgentiefenlithographie eine entsprechend dicke Resistschicht mit Synchrotronstrahlung strukturiert. Aus Gründen der Stabilität und um eine ausreichende Fixierung der Probe während der Bestrahlung sicherstellen zu können, muß die Resistschicht auf einer massiven, mehrere Millimeter dicken Metallplatte aufgebracht sein. Die Oberfläche dieser Metallplatte dient außerdem als Startschicht für den nach der Strukturierung erfolgenden Galvanikprozeß.

Das in der Halbleiterlithografie übliche Verfahren, bei dem der Resist als Polymerlösung auf die Substratplatte aufgeschleudert wird, erwies sich für die Herstellung von dicken Resistschichten als nicht geeignet. Dicke Resistschichten, die durch mehrmaliges Aufschleudern der Polymerlösung versuchsweise hergestellt wurden, wiesen hohe innere Spannungen auf, die beim Kontakt mit dem Entwickler sofort zu Rissen führten. Außerdem war das Molekulargewicht dieser Schichten nicht hoch genug, um eine ausreichende Selektivität zwischen bestrahltem und unbestrahltem Material bei dem verhältnismäßig lang dauernden Entwicklungsprozeß zu erzielen.

Auch das Aufkleben von bereits polymerisierten Platten aus hochmolekularem PMMA mit einem röntgenempfindlichen Kleber auf die metallischen Grundplatten erwies sich vor allem wegen der geringen Strahlenempfindlichkeit der untersuchten schnellhärtenden Cyanacrylat-Kleber als wenig aussichtsreich. Kleber auf der Basis von Methylmethacrylat, die im Prinzip eine ausreichende Empfindlichkeit aufwiesen, waren ebenfalls nicht verwendbar, da das Eindiffundieren des Klebers in die Resistplatte zu einer starken Spannungsrißkorrosion führte.

Wurden polymerisierte Resistplatten, die mit einer aufgedampften und galvanisch verstärkten Metallschicht versehen waren, auf die massive Metallgrundplatte aufgeklebt, so konnte unter ganz bestimmten Herstellungsbedingungen der Leitschicht die Rißbildung vermindert werden /13/. Bei diesem Verfahren traten aber vor allem Probleme bei der Haftung kleiner Mikrostrukturen auf. Außerdem kann dieses Verfahren zur Herstellung von etwa 20 µm dicken Resistschichten für die Maskentechnik nicht angewendet werden.

Das Verfahren den Resist auf der Grundplatte aufzupolymerisieren zeigte bei orientierenden Versuchen vielversprechende Ansätze, daß die Probleme bezüglich Spannungsrißbildung und Haftung gelöst werden können. Mit diesem Verfahren, das im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelt wurde, können dicke, hochmolekulare Resistschichten auf einer massiven, metallischen Grundplatte erzeugt werden. Die Schichtdicke beträgt minimal 10 µm und ist nach oben unbegrenzt. Im folgenden wird die Herstellung dieser dicken Resistschichten näher erläutert.

### 3.1.1 Grundplattenbearbeitung

Als Grundplatten, auf die der Resist aufgegossen wurde, wurden Edelstahlplatten (Materialnummer: 1.4112) oder galvanisch mit Gold beschichtete bzw. mit Titan besputterte, vorher poliergefräste Kupferplatten (Materialnummer: E-Cu F25 40500) verwendet, die eine Dicke von 3 mm oder 7 mm hatten. Außerdem wurden für Haftungsuntersuchungen Siliziumwafer, die auf poliergefräste Kupferplatten aufgeklebt wurden, als Grundplatten verwendet. Um zu untersuchen, wie die Haftung des Resistes und der Mikrostrukturen von der Topographie und vom Zustand der Plattenoberfläche abhängt, wurden die Platten unterschiedlichen Vorbehandlungsverfahren unterzogen.

Ein Teil der Edelstahlplatten wurde mit Aluminiumoxid abgestrahlt, dessen Korngröße kleiner als 20 µm war, ein anderer Teil wurde geläppt. Einige der geläppten Edelstahlplatten wurden anschließend poliert, um eine extrem glatte Oberfläche zu erreichen. Nach der mechanisch abrasiven Vorbehandlung wurden die Edelstahlplatten mit Kaltron im Ultraschallbad von Staub und Schmutz gereinigt und anschließend in einem alkalischen Elektrolyten galvanisch entfettet. Die mit Gold beschichteten Kupferplatten wurden vor dem Aufgießen des Resistes mit einem speziellen Reinigungsmittel\*) gereinigt und ebenfalls galvanisch entfettet.

Bei den mit Titan besputterten Platten wurde die Auswirkung von drei verschiedenen chemischen Oberflächenbehandlungsverfahren auf die Haftung der Mikrostrukturen geprüft. Der größte Teil der Platten wurde in einem Bad aus 0.5 molarer Natronlauge, der 0.2 Mol pro Liter Wasserstoffperoxid zugegeben wurde, bei 65 °C oxidiert /14-16/. Dabei wurde die Oxidationszeit im Bereich zwischen einer und zwanzig Minuten variiert. Je eine Platte wurde in einer Chromätze (CAA-Pro-

---

\*) Neutracleam, Firma Shipley, Stuttgart.

zeß) /17/ beziehungsweise in einer schwefelsauren Ätzlösung (FPL-Prozeß) /18, 19/ vorbehandelt. Beim CAA-Prozeß werden die Platten unter Spannung (50 V, anodisch) bei 35 °C in einer fünfprozentigen Chromoxidlösung 40 Minuten lang behandelt. Beim FPL-Prozeß werden die Platten 15 bis 30 min in einer schwefelsauren Natriumdichromatlösung bei einer Temperatur von 68 °C behandelt.

Im Rahmen der Untersuchungen zur Haftung auf glatten Oberflächen wurden einige der polierten Edelstahlplatten und einige der mit Gold beschichteten Kupferplatten sowie Siliziumwafer mit einer Lösung eines PMMA's mittleren Molekulargewichts\*) in Chlorbenzol, der 5 Vol.% Trichloressigsäure zugegeben wurde, beschichtet. Die Lösung wurde auf die Oberflächen der Platten aufgeschleudert. Anschließend wurden diese Platten bei 80 °C eine Stunde getrocknet. Daneben wurden einzelne Platten im Dampfstrom mit Hexamethyldisilazan (HMDS) bekeimt /20/.

Zur Untersuchung des Einflusses eines internen Haftvermittlers im Resistmaterial auf die Haftung der Mikrostrukturen wurden ebenfalls polierte Edelstahlplatten, sowie poliergefräste, mit Gold beschichtete Kupferplatten und Siliziumwafer verwendet.

### 3.1.2 Gießharzsystem

Für die direkte Polymerisation wurden als Grundsubstanzen zwei kommerziell erhältliche PMMA-Gießharze verwendet (Plexit 60\*\*) ,Plexit 74\*\*). Beide Gießharze bestehen im wesentlichen aus dem Monomer Methylmethacrylat (MMA), in dem 35 Gew.% eines Copolymerisates gelöst sind, das aus 96,5 Gew.% MMA und 3,5 Gew.% Methacrylsäure (MA) besteht. In Plexit 74 sind außerdem noch 2 Gew.% Triethylenglycoldimethacrylat (TEDMA) als Vernetzer und ein vom Hersteller nicht angegebenes und nicht analysiertes Amin als Initiator der Polymerisationsreaktion sowie ein ebenfalls nicht bekannter UV-Stabilisator und eine haftvermittelnde Komponente in geringer Konzentration enthalten. Aufgrund des bereits im Harz Plexit 74 enthaltenen Initiators läuft die Polymerisationsreaktion nach Zugabe eines Peroxides bei Raumtemperatur ab. Die Polymerisation von Plexit 60 dagegen erfolgt, da kein Initiator enthalten ist, erst bei der Temperatur, bei der das als Härter zugegebene Peroxid selbständig Radikale bildet. Für

---

\*) Elvacite2010, Fa. Du Pont

\*\*) Handelsprodukte der Fa. Röhm, Darmstadt.

Dibenzoylperoxid (BPO) beispielsweise beträgt diese Temperatur ca. 60 °C. Die Polymerisation kann aber auch durch Zugabe eines Initiators wie Dimethylanilin (DMA) bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Die im Rahmen dieser Arbeit für die Herstellung von Röntgenresistschichten untersuchten Gießharzsysteme lassen sich somit in vier prinzipiell unterschiedliche Gruppen zusammenfassen:

- A: Gießharzsysteme, die bei Raumtemperatur aushärten und bei der Polymerisation vernetzen
- B: Gießharzsysteme, die bei Raumtemperatur aushärten und nicht vernetzen
- C: Gießharzsysteme, die bei erhöhter Temperatur polymerisieren und vernetzen
- D: Gießharzsysteme, die bei erhöhter Temperatur polymerisieren und nicht vernetzen.

In Tabelle 3.1 sind die untersuchten Gießharzsysteme entsprechend dieser Gruppierung zusammengestellt.

Zur Härtung der unter A zusammengefaßten Gießharzsysteme wurde eine unter dem Handelsnamen Katalysator 20<sup>\*\*</sup>) erhältliche Lösung von etwa 6 % Dibenzoylperoxid (BPO) in Diisobutylphthalat verwendet. Außerdem wurde zusätzlich fünfzigprozentiges Dibenzoylperoxid in unterschiedlichen Gewichtsprozenten hinzugegeben. Um den Einfluß des Diisobutylphthalates prüfen zu können, wurden einzelne Proben (A6) mit 0.5 % BPO<sup>+</sup>) an Stelle von Katalysator 20 gehärtet. Außerdem wurden Proben (A7) untersucht, bei denen der Initiatorgehalt durch Zugabe von DMA erhöht wurde. Die durch die Zugabe eines Vernetzers wie TEDMA oder Ethylenglycoldimethacrylat (EGDA) vernetzenden Gießharzsysteme (A8 und A9) auf der Basis von Plexit 60 wurden mit 1 % DMA als Initiator und 0.5 % BPO als Härter bei Raumtemperatur polymerisiert.

Die unter B zusammengefaßten nicht vernetzenden Gießharzsysteme wurden mit variierendem Gehalt an DMA als Initiator und BPO als Härter polymerisiert. Bei einer Probe (B6) wurde Katalysator 20 als Härter verwendet, damit dessen Einfluß auf die Eigenschaften der Polymerschicht und der Resiststrukturen geprüft werden konnte.

---

<sup>\*\*</sup>) Handelsprodukte der Fa. Röhm, Darmstadt.

<sup>+</sup>) Die angegebenen Gewichtsanteile für BPO beziehen sich sowohl im Text, wie auch in Tabelle 3.1 auf den reinen BPO-Gehalt des Härters.



		Polymer- lösung	Initiator [DMA]	Härter	Zusätze
<b>A</b>	A1	Plexit 74	-	0,3 % BPO aus Kat 20	5 %
	A2	Plexit 74	-	" + 0,25 % BPO	Diisobutylphthalat
	A3	Plexit 74	-	" + 0,5 % BPO	aus
	A4	Plexit 74	-	" + 0,75 % BPO	Katalysator 20
	A5	Plexit 74	-	" + 0,5 % BPO	+ 5 % Dimethylphthalat
	A6	Plexit 74	-	0,5 % BPO	-
	A7	Plexit 74	1 %	0,5 % BPO	-
	A8	Plexit 60	1 %	0,5 % BPO	0,5 % - 1 % TEDMA
	A9	Plexit 60	1 %	0,5 % BPO	1 % - 2 % EGDA
<b>B</b>	B1	Plexit 60	0,5 %	0,25 % BPO	
	B2	Plexit 60	1,0 %	0,5 % BPO	
	B3	Plexit 60	2,0 %	1,0 % BPO	
	B4	Plexit 60	3,0 %	1,5 % BPO	
	B5	Plexit 60	1,0 %	0,5 % BPO	5 % Dimethylphthalat
	B6	Plexit 60	1,0 %	0,3 % BPO aus Kat 20	5 % Diisobutylphthalat aus Kat 20
<b>C</b>	C1	Plexit 60	-	0,5 % BPO	1 % - 2 % EGDA oder
	C2	Plexit 60	-	0,4 % AIBN	0,5 % - 1 % TEDMA
<b>D</b>	D1	Plexit 60	-	0,5 % BPO	
	D2	Plexit 60	-	0,4 % AIBN	

Tabelle 3.1: Zusammenstellung der untersuchten Gießharzsysteme.

Die warmhärtenden Gießharzsysteme in Gruppe C und D wurden entweder mit 0.5 % BPO (C1) oder 0.4 % Azo-bisisobutyronitril (AIBN) (C2) gehärtet. Zur Vernetzung wurden bei den Gießharzsystemen der Gruppe D 0.5 % bis 1 % TEDMA (D1) oder 1 % bis 2 % EGDA (D2) verwendet.

Damit der Einfluß eines Weichmachers auf die Eigenschaften der Polymerschicht und auf die Spannungsrißbildung geprüft werden konnte, wurde sowohl bei einer Probe des vernetzenden Gießharzes (A5) als auch bei einer Probe des nicht vernetzenden Gießharzes (B5) 5 % Dimethylphthalat zugegeben.

Zur Untersuchung der Auswirkungen eines internen Haftvermittlers auf die Haftung der Mikrostrukturen wurden einzelnen Gießharzsystemen verschiedene als Haftvermittler wirkende Substanzen zugegeben. Im einzelnen wurden Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), Hydroxyethylmethacrylphosphat (HEMA-phosphat), Chloropropyltrimethoxysilan (CMO) oder Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO) untersucht.

### 3.1.3 Gießprozeß

Die unterschiedlichen Bestandteile der Gießmasse wurden mit einem mechanischen Rührer sorgfältig durchmischt. Vor dem Aufbringen auf die Platten wurde das Gemisch bei einem Druck von 100 mbar bei Zimmertemperatur unter Rühren zwei bis drei Minuten entgast. Die blasenfreie Gießmasse wurde anschließend raupenförmig auf die Plattenoberfläche aufgegossen. Die Resistraupe wurde mit einer Glasplatte abgedeckt, die mit einem Trennmittel\*) beschichtet war, so daß die Aushärtung unter Luftabschluß erfolgt (Abb. 3.1).

Nach dem Aushärten wurden die Proben eine Stunde lang bei 110 °C getempert. Dabei betrug die Heizrate beim Hochheizen 20 °C pro Stunde. Die Abkühlrate lag zwischen 5 °C und 10 °C pro Stunde.

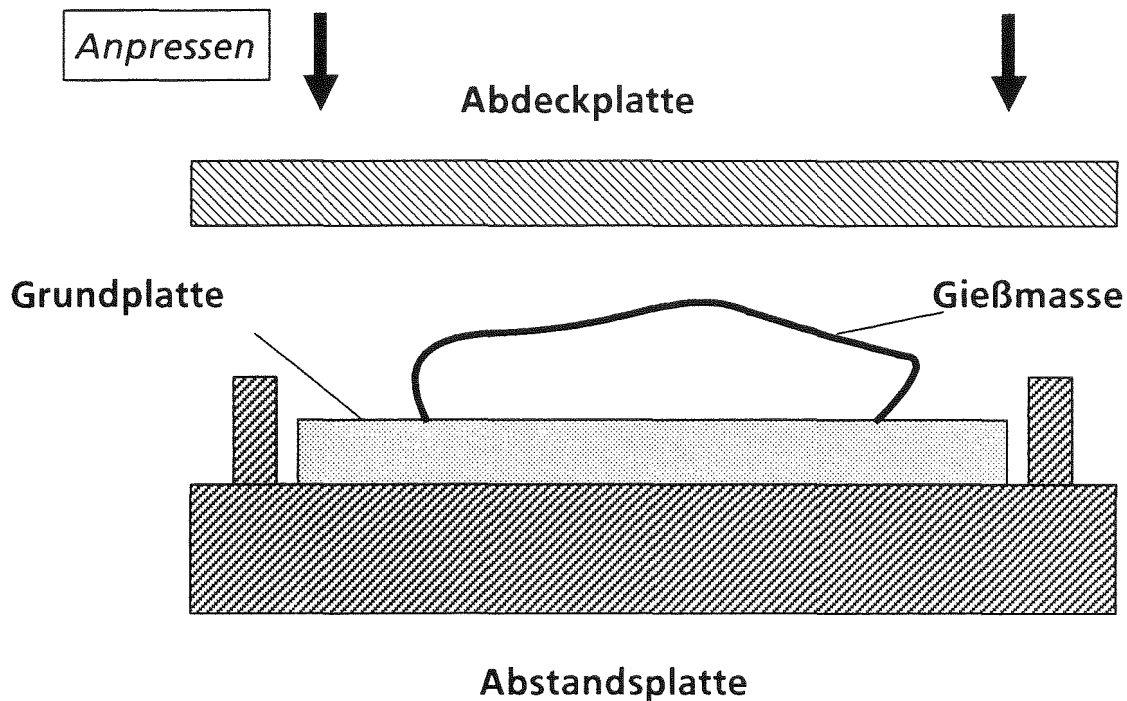
Nach dem Temperprozeß wurde die Resistschicht mit einer schnellaufenden Fräse\*\*) auf die erforderliche Sollstärke abgefräst. Durch den Fräsvorgang wird die mit Trennmittel in Berührung gekommene obere Resistschicht abgetragen, so daß keine Einflüsse des Trennmittels auf den Resist mehr zu erwarten sind. Die

---

\*) Lusin L 39, Firma Lange u. Seidel, Nürnberg.

\*\*) Firma Reichert und Jung GmbH, Nußloch.

Oberflächen der gefrästen Resistschichten waren besonders glatt und riefenfrei, wenn als Werkzeug ein Diamant verwendet wurde, der einen negativen Schnittwinkel und eine breite Schnittfläche hatte.



**Abb. 3.1:** Prinzip des Verfahrens zur Polymerisation einer Resistschicht auf einer metallischen Grundplatte.

### 3.2 Bestrahlung

Die Bestrahlung der Proben wurde am 2.5 GeV-Elektronensynchrotron der Universität Bonn durchgeführt. Dazu wurde eine den Anforderungen der Tiefenlithografie angepaßte Bestrahlungsapparatur aufgebaut, die in Abb. 3.2 schematisch dargestellt ist. Über ein tangential an das Synchrotron angeschlossenes Strahlrohr, das mit einer Strahlblende, mehreren Ventilen und Pumpen, einem Strahlverschluß sowie einem automatischen Strahlfensterwechsler ausgerüstet ist, tritt die Synchrotronstrahlung in die Prozeßkammer ein. Diese ist zur besseren Abfuhr der in Maske und Probe durch die Synchrotronstrahlung erzeugten Wärme mit 200 mbar Helium geflutet. Ein Fenster aus Kapton trennt die Heliumatmosphäre der Kammer vom Vakuum des Strahlrohres und des Synchrotrons. Abbildung 3.3 zeigt eine Aufnahme der Prozeßkammer, eines Teils des Strahlrohres mit dem automatischen Fensterwechsler und des Steuerschranks.

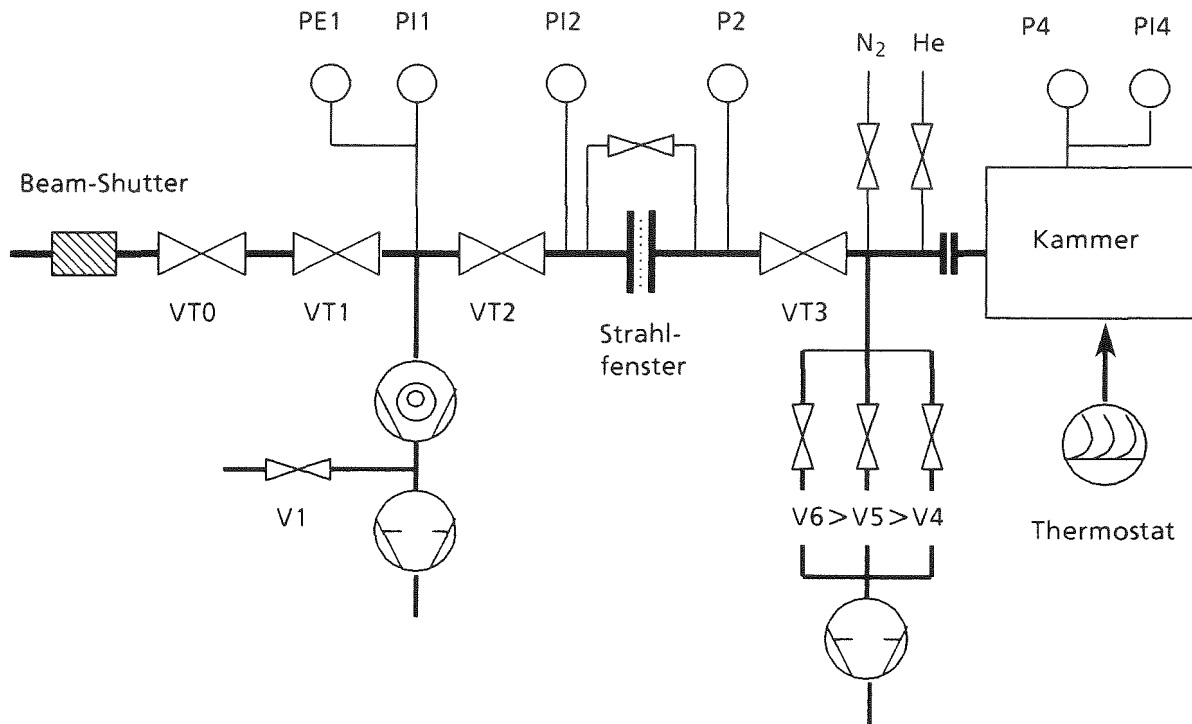


Abb. 3.2: Schematischer Aufbau der Bestrahlungsapparatur für die Röntgen-tiefenlithografie.

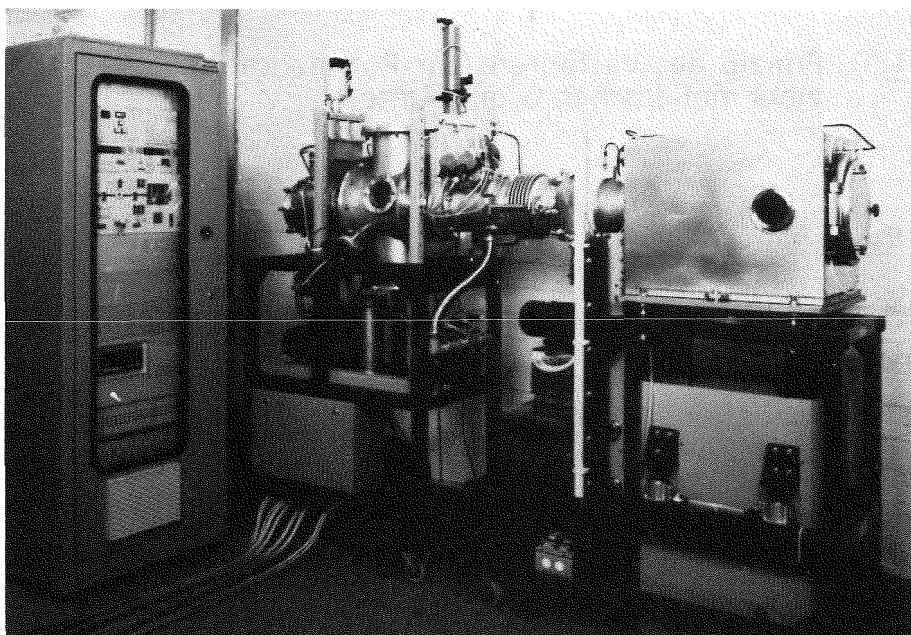


Abb. 3.3: Ansicht von Steuerschrank, Fensterwechsler und Prozeßkammer der Bestrahlungsapparatur.

Während der Bestrahlung sind die Röntgenmaske und die Probe über eine Dreipunkt-Anschlag-Justierung gegeneinander fixiert. Die Einheit aus Maske und Probe ist auf einem Scanner befestigt, der diese periodisch durch das horizontale Band der Synchrotronstrahlung bewegt. Dabei wird die Größe der auszuleuchtenden Fläche durch den Scanhub bestimmt, der der Maske angepaßt werden kann. Bei der Konzeption des Scanners wurde besonders darauf geachtet, daß Winkelfehler zwischen Strahl und Probenebene, die nach Kapitel 2 zu einer Verschlechterung der Abbildungsgenauigkeit führen können, so weit wie möglich vermieden werden. Durch die Verwendung einer präzise geschliffenen und gehärteten Führungsbahn für den Scanner wurde der Winkelfehler bei einem Scanhub von 100 mm auf weniger als 0.1 mrad begrenzt. Zur Vermeidung von Probenschwingungen während der Bestrahlung wurde der Scanner auf einer Justierplatte aufgebaut, die vom Kammergestell schwingungsentkoppelt ist. Um die Übertragung von Gebäudeschwingungen zu vermeiden, wurde die Justierplatte auf einem Acrylblock abgestützt. Um Verschiebungen zwischen Maske und Probe aufgrund der thermischen Belastung während der Bestrahlung zu vermeiden, wird die Prozeßkammer durch eine allseitige Wasserkühlung der Kammerwände thermostatisiert. Dadurch wird eine Temperaturkonstanz im Kammerinneren von  $\pm 0.2$  °C erreicht. Probe und Maske werden über Kühlplatten, die an den beiden Teilen anliegen, gekühlt. Man erreicht dadurch bei einer für die Verhältnisse in Bonn typischen Strahlungsleistung von 0.3 W/cm<sup>2</sup> eine Temperaturkonstanz sowohl des Maskenrahmens als auch der Probenplatte von besser als  $\pm 0.1$  °C.

Die Steuerung der Bestrahlungsapparatur ist so aufgebaut, daß der gesamte Bestrahlungsablauf nach dem Einlegen der Probe automatisch vom Rechner gesteuert werden kann. Da alle wichtigen Prozeßdaten überwacht werden, ist eine genaue Kontrolle des Bestrahlungsablaufes sowie eine eventuell erforderliche Fehleranalyse möglich.

Die Mehrzahl der Proben wurde bei einer maximalen Elektronenenergie von 2 GeV bestrahlt. Dies entspricht beim Krümmungsradius der Elektronenbahn von 7.65 m bei maximaler Elektronenenergie (siehe Abschnitt 2.1) einer charakteristischen Wellenlänge der Synchrotronstrahlung von 0.534 nm. Einzelne Proben wurden mit 2.2 GeV ( $\lambda_c = 0.402$  nm) bestrahlt.

Für die gesamten Untersuchungen wurden Röntgenmasken verwendet, deren Trägermembran aus einer Beryllium- oder aus einer Titanfolie besteht. Im Falle der Berylliummaske ist eine 25 µm dicke, gewalzte Folie auf eine 5 mm dicke

Kupferplatte aufgeklebt. Die Titanmaske wird durch Aufspütern einer 2 - 3  $\mu\text{m}$  dicken Titanschicht auf einem Invarträger hergestellt /21/. Bei beiden Masken wurde die Membran durch Ätzen eines 62.5 mm x 15 mm großen Fensters in die Trägerplatte freigelegt. Im Falle der Titanmaske bestanden die Absorberstrukturen aus Gold, das eine Höhe von 8  $\mu\text{m}$  hatte; im Falle der Berylliummaske wurde zunächst eine etwa 6  $\mu\text{m}$  dicke Absorberstruktur aus Kupfer aufgebaut, auf die anschließend weitere 8  $\mu\text{m}$  Gold abgeschieden wurden.

Der zur Bestrahlung der Proben notwendige Bestrahlungsaufwand, der durch das Integral des Elektronenstromes über der Zeit gegeben ist (siehe Abschnitt 2.1), wurde so gewählt, daß die in der Tiefe abgelagerte Dosis so groß war, daß beim Entwickeln der bestrahlte Bereich innerhalb einer Stunde bis zur Grundplatte abgetragen werden konnte. Dies erfordert eine abgelagerte Dosis von etwa 2.5  $\text{kJ}/\text{cm}^3$  in der Tiefe.

### 3.3 Entwicklung

Die Entwicklung der bestrahlten Proben erfolgte üblicherweise mit einem Gemisch aus 60 Vol.% 2-(2-Butoxyethoxyethanol), 20 Vol.% Tetrahydro-1,4-Oxazin, 15 Vol.% Wasser und 5 Vol.% 2-Aminoethanol-1 /22/ bei einer Temperatur von 35 °C in einer Apparatur, mit der der Entwickler kontinuierlich umgewälzt und gefiltert wird. Dabei wurde die Probe zur Verbesserung des Stoffaustausches durch eine Lochplatte vom Entwickler angeströmt.

Zur Verfolgung der Rißbildung während des Entwicklungsvorganges und zur Bestimmung der Entwicklungsgeschwindigkeit wurden die Proben schrittweise entwickelt und jeweils mit Hilfe des Lichtmikroskopes vermessen und untersucht. Um ein Ausfällen des gelösten PMMA in Wasser zu vermeiden, wurden die Proben in einer Mischung aus 80 Vol.% 2-(2-Butoxyethoxyethanol) und 20 Vol.% Wasser und erst anschließend in Wasser gespült. Nach dem Spülprozeß wurden die Proben im Vakuum bei 35 °C getrocknet.

Im Rahmen der Untersuchungen des Einflusses des Entwicklers auf die Spannungsrißbildung sowie auf die Variation der Strukturbreite in Abhängigkeit von der Strukturhöhe wurden neben dem oben beschriebenen Entwickler eine Reihe weiterer Entwickler verwendet. Die Auswahl der Entwickler erfolgte dabei nach dem sogenannten Modell der Löslichkeitsparameter /9, 23/, wobei nur solche Systeme, die annähernd gleiche oder höhere Entwicklungsgeschwindigkeiten als der Standardentwickler aufweisen, verwendet wurden. Die untersuchten Sy-

steme sind in Tabelle 3.2 zusammengestellt wobei E0 den Standardentwickler angibt.

Entwickler	Anteile der im Entwickler enthaltenen Lösungsmittel					
	1	2	3	4	5	6
E0	60	20	5	15	-	-
E1	60	20	-	20	-	-
E2	-	68	32	-	-	-
E3	20	60	-	20	-	-
E4	-	-	-	70	-	30
E5	-	-	-	-	100	-
E6	60	-	40	-	-	-
E7	50	14	36	-	-	-

Tab. 3.2: Zusammensetzung der untersuchten Entwickler.

- 1: 2-(2-Butoxyethoxyethanol)
- 2: Tetrahydro-1-4-Oxazin
- 3: 2-Aminoethanol
- 4: Wasser
- 5: Methylmethacrylat
- 6: Ethanol

#### 4. Charakterisierung des Polymerisationsverlaufes und der polymerisierten Resistschichten

Die durch Röntgentiefenlithografie erzeugten Mikrostrukturen müssen eine Reihe von Qualitätsmerkmalen erfüllen, damit die nachfolgenden Prozeßschritte der Galvanoformung und der Mikroabformung durchgeführt und anwendungsspezifische Anforderungen an die Mikrostrukturen erfüllt werden können. Dazu ist eine Analyse möglicher Defektursachen nötig. Da die Qualität der Mikrostrukturen außer von der Qualität der Masken, den Bestrahlungsbedingungen und den Entwicklungsbedingungen besonders von der Durchführung des Polymerisationsprozesses und von den Eigenschaften der polymerisierten Resistschichten abhängt, wurden der Polymerisationsverlauf, die thermomechanischen Eigenschaften, der Restmonomergehalt und die Molekulargewichtsverteilung bestimmt. Dabei wurden im wesentlichen die in Tabelle 3.1 nach dem Härtingsverfahren und nach der Vernetzung eingeteilten Gießharzsysteme untersucht und deren Eigenschaften in Abhängigkeit von den Parametern des Herstellungsprozesses bestimmt. Um Aussagen über die Homogenität der Molekulargewichtsverteilung in der Schicht zu erhalten, wurde exemplarisch an einem Gießharz der Gruppe B die Molekulargewichtsverteilung in Abhängigkeit von der Resisttiefe bestimmt.

##### 4.1 Verlauf der Polymerisationsreaktion

Zur Bestimmung des zeitlichen Verlaufes der Polymerisationsreaktion wurde die Reaktionsenthalpie in bekannter Weise mit der Differenz-Wärmestrom-Kalorimetrie (DSC) /24/ für die verschiedenen Gießmassenzusammensetzungen gemessen. Mit Hilfe von DSC-Messungen bei steigender Temperatur kann insbesondere die Reaktionsenthalpie bei der Nachreaktion während des Tempervorganges ermittelt werden.

Die Messung der Reaktionsenthalpie wurde mit einer DSC-Anlage der Firma Polymer Laboratories durchgeführt. Dabei befinden sich die Probe und eine entsprechende Referenz in einem Ofenkörper. Dieser wird bei kalthärtenden Systemen auf einer konstanten Temperatur gehalten. Bei warmhärtenden Proben oder zur Untersuchung der Nachpolymerisation während des Temperns wird der Ofenkörper mit einer konstanten Rate von 10 °C/min bis auf 180 °C aufgeheizt. Aus dem Zeitintegral der während der Reaktion auftretenden Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz ergibt sich die Reaktionsenthalpie.



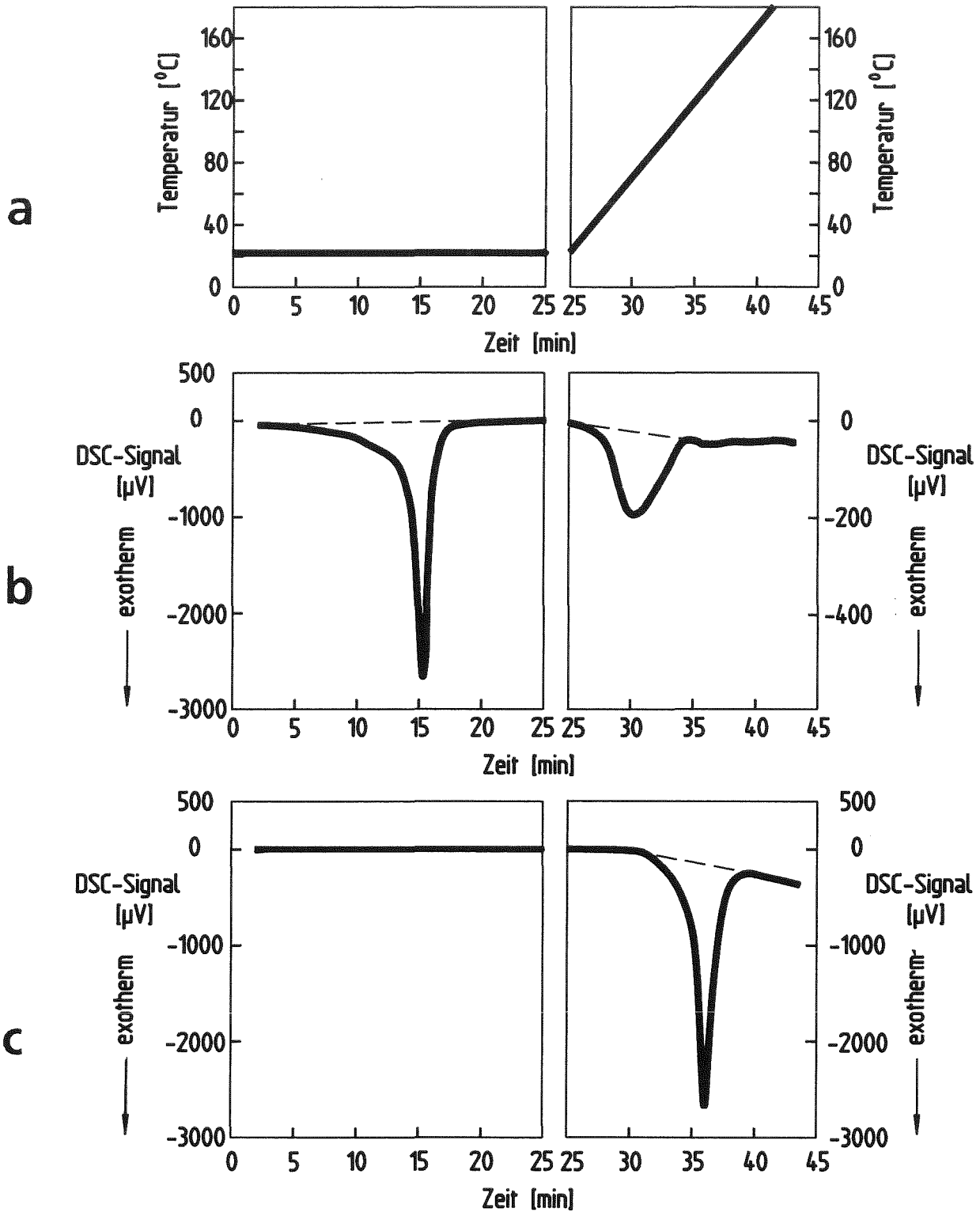


Abb. 4.1: Durch DSC bestimmter zeitlicher Verlauf der Polymerisationsreaktion von kalthärtendem und wärmhärtendem PMMA.

- a) Temperaturverlauf während des Meßvorganges
- b) kalthärtendes Gießharzsystem Typ A3 (Plexit 74 , 0.8 % BPO)
- c) wärmhärtendes Gießharzsystem Typ B2 (Plexit 60 , 0.5 % BPO).

Die Messungen zeigen, daß bei den untersuchten kalthärtenden Gießharzsystemen der überwiegende Teil der gesamten Reaktionsenthalpie bei Raumtemperatur frei wird. Wie aus Abb. 4.1 b zu erkennen, beginnt die Reaktion beispielsweise für das mit 0.8 % BPO bei Raumtemperatur härtende, vernetzende Gießharz nach ca. 5 Minuten, erreicht nach 13 Minuten ihr Maximum und ist nach 20 Minuten vollständig abgeschlossen. Mit zunehmendem Peroxidanteil läuft die Reaktion schneller ab; bei einem Peroxidanteil von 1.3 % beträgt die gesamte Reaktionszeit noch etwa 13 Minuten.

Aus dem DSC-Signal beim Hochheizen der Probe ergibt sich, daß schon bei geringer Temperaturerhöhung eine Nachreaktion unmittelbar einsetzt. Sie erreicht bei 70 °C ihr Maximum und ist bei 105 °C abgeschlossen.

Die bei der Nachreaktion freiwerdende Enthalpie kalthärtender Gießharzsysteme nimmt für die beiden Systeme A und B mit zunehmendem Härteranteil ab (Abb.4.2). Sie beträgt je nach Härteranteil zwischen 15 und 60 J/g, was etwa 4 % bis 16 % der gesamten Reaktionsenthalpie entspricht. Für die vernetzenden Gießharzsystem des Typs A sind die Werte bei entsprechendem Peroxidgehalt etwa halb so groß wie für die nicht vernetzenden Gießharzsysteme des Typs B.

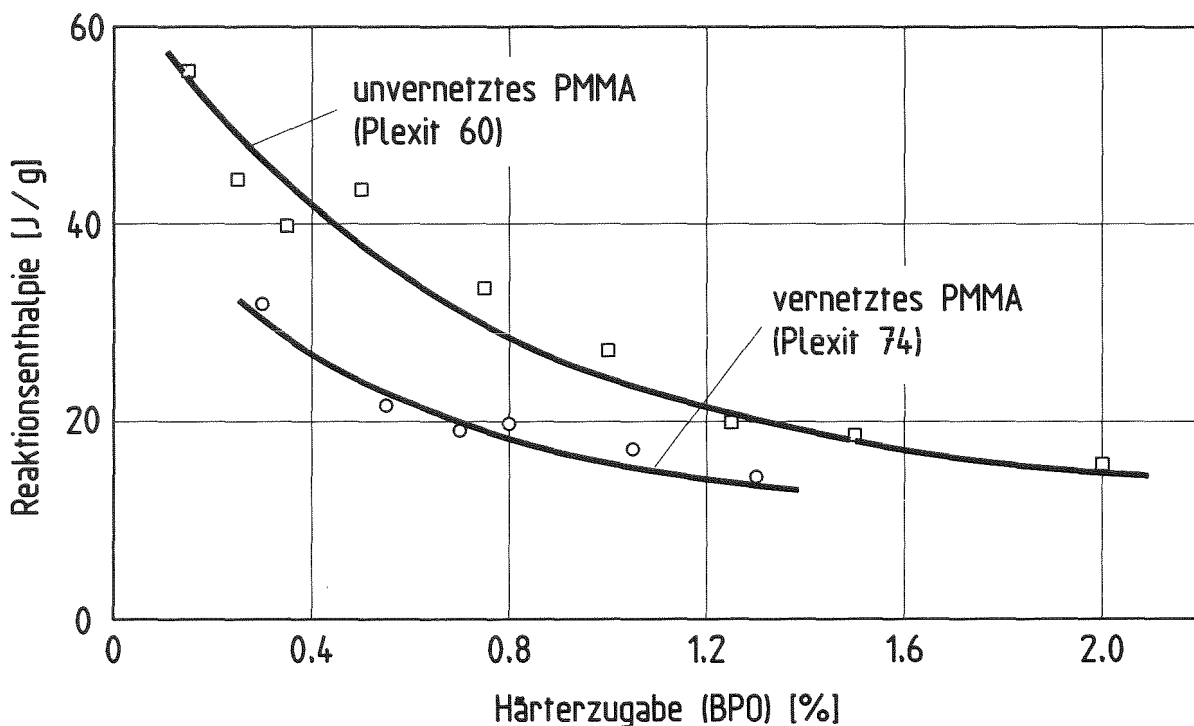


Abb. 4.2: Einfluß des Peroxidanteiles im Gießharz auf die freigesetzte Reaktionsenthalpie bei der Nachreaktion während des Temprens der Probe für ein vernetzendes und ein nicht vernetzendes Gießharzsystem.

Für den Fall der warmhärtenden Gießharzsysteme (C und D) beginnt die Polymerisationsreaktion bei ca. 60 °C und ist bei einer Heizrate von 10 °C/min bei etwa 140 °C abgeschlossen ( Abb. 4.1c). Bei genügend kleiner Heizrate von 2 °C/min ist die Reaktion bei 120 °C beendet. Die dabei umgesetzte Reaktionsenthalpie des Gießharzsystems, in dem wie in Abschnitt 3.1.2 bereits erläutert etwa 65 % PMMA gelöst sind, entspricht mit 370 Joule pro Gramm Gießharz ca. 65 % der bei der Polymerisation von reinem MMA freiwerdenden Reaktionsenthalpie von 560 J/g.

Bei Versuchen, bei denen das Gießharzsystem B durch die Zugabe von bis zu 1 % TEDMA vernetzt wurde, ergab sich keine Änderung des Reaktionsverlaufes. Die Werte für die Reaktionsenthalpie stimmen mit denen des mit gleichem Peroxid-gehalt gehärteten unvernetzten Gießharzsystems überein.

#### 4.2 Thermomechanische Eigenschaften

Damit eine ausreichende Formstabilität von Strukturen mit kleinsten Querschnittsabmessungen gewährleistet werden kann, sollte das polymerisierte Material einen möglichst hohen Elastizitätsmodul aufweisen. Damit auch während des Galvanikprozesses, der im Fall des Nickels bei 55 °C durchgeführt wird, die mechanische Stabilität der Strukturen ausreichend ist, darf der Erweichungsbereich des Resistes erst deutlich oberhalb der Prozeßtemperatur des Galvanikbades beginnen.

Bei viskoelastischen Stoffen werden die elastischen Eigenschaften durch den Speichermodul  $E'$  und den mechanischen Verlustfaktor  $\tan \delta$  charakterisiert. Beide lassen sich mit Hilfe der dynamisch-mechanischen Thermoanalyse (DMTA) [25] in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmen. Ein starker Abfall des Speichermoduls  $E'$  mit steigender Temperatur kennzeichnet den Beginn des Erweichungsbereiches  $T_E$  des Kunststoffes; das Maximum des Verlustfaktors in Abhängigkeit von der Temperatur definiert die Glasübergangstemperatur  $T_G$ .

Die Messung der viskoelastischen Eigenschaften wurde an einer DMTA-Anlage der Firma Netzsch durchgeführt. Dabei wird eine streifenförmige Probe mit typischen Abmessungen von 10 mm x 1 mm x 40 mm an beiden Enden eingespannt und über eine in der Probenmitte angreifende sinusförmige Kraft belastet. Aus der Schwingungsgleichung der gedämpften erzwungenen Schwingung des Systems ergibt sich der Speichermodul  $E'$  und der mechanische Verlustfaktor  $\tan \delta$ . Um den Ver-

lauf der beiden Größen in Abhängigkeit von der Temperatur zu bestimmen, wurde das gesamte System mit konstanter Heizrate von 2 °C/min auf 150 °C geheizt.

In Abbildung 4.3 ist der Verlauf des Speichermoduls und des mechanischen Verlustfaktors über der Temperatur für jeweils eine getemperte und eine ungetemperte Probe der Gießharzsysteme A und B dargestellt.

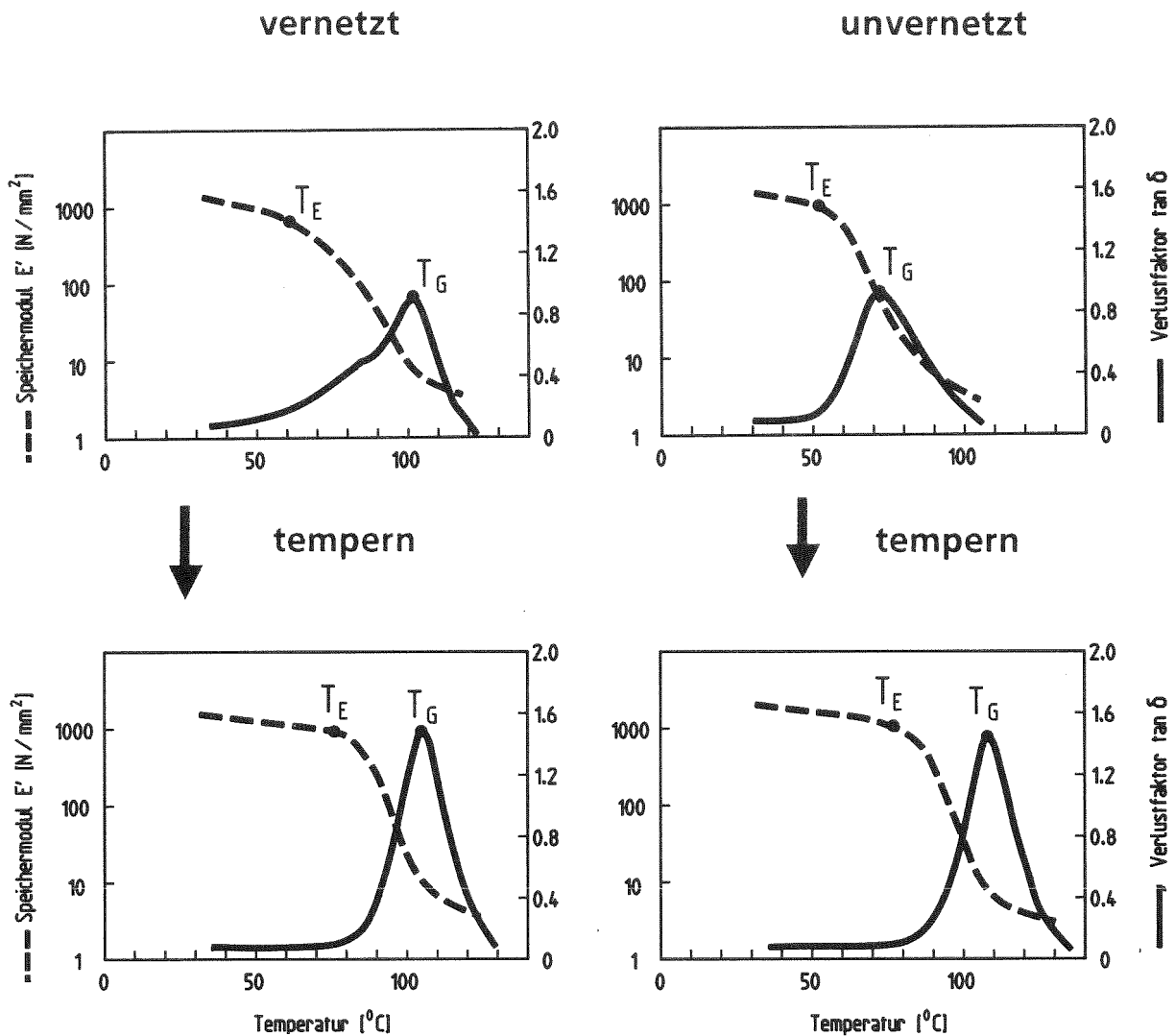


Abb. 4.3: Einfluß des Tempervorganges auf den Temperaturverlauf des Speichermoduls  $E'$  und den mechanischen Verlustfaktor  $\tan \delta$  für vernetzende und nicht vernetzende Gießharzsysteme.

- vernetztes Gießharzsystem Typ A3 (Plexit 74, 0.8 % BPO) vor dem Tempern
- unvernetztes Gießharzsystem Typ B2 (Plexit 60, 0.5 % BPO, 0.5 % DMA) vor dem Tempern
- vernetztes Gießharzsystem Typ A3 nach dem Tempern
- unvernetztes Gießharzsystem Typ B2 nach dem Tempern.

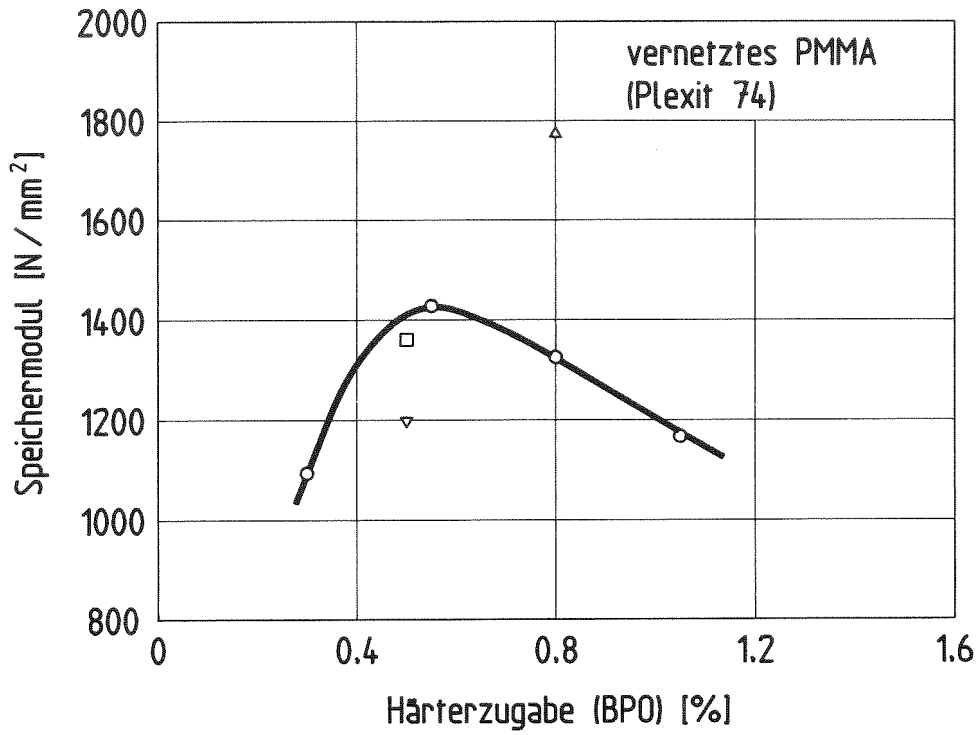
Wie aus Abb. 4.3 zu entnehmen, ist die Glasübergangstemperatur für das un- vernetzende kalthärtende Gießharzsystem B2 vor dem Tempern der Proben etwa 30 °C geringer als nach dem Tempern. Bei dem vernetzenden Gießharzsystem A3 beträgt die Differenz nur etwa 5 °C. Der Erweichungsbereich beginnt für beide ungetemperte Probentypen bereits bei etwa 50 °C. Durch den Tempervorgang wird der Beginn des Erweichungsbereiches bis auf über 90 °C nach oben verschoben. Da bei den hier untersuchten Gießharzsystemen die Erweichungstemperatur ungetempelter Proben unterhalb der Betriebstemperatur des Galvanikbades liegt werden im folgenden nur getemperte Proben untersucht. Für diese werden der Speichermodul bei 35 °C, der Beginn des Erweichungsbereiches  $T_E$  und die Glasübergangstemperatur  $T_G$  verglichen.

In Abb. 4.4 ist der Speichermodul in Abhängigkeit vom Peroxidanteil für vernetzende (Typ A) und nicht vernetzende Gießharzsysteme (Typ B) aufgetragen. Außerdem sind in der Abbildung weitere Meßwerte von Proben, mit denen der Einfluß des Weichmachers und des Vernetzers auf die viskoelastischen Eigenschaften untersucht werden sollte, angegeben.

Sowohl für Gießharzsysteme des Typs A als auch des Typs B läuft der Speichermodul mit zunehmendem BPO-Anteil über ein Maximum. Für das System A liegt es bei 0.55 % BPO und beträgt 1430 N/mm<sup>2</sup>. Die Werte für die nicht vernetzenden Gießharzsysteme des Typs B sind bei gleichem Benzoylperoxidgehalt um bis zu 400 N/mm<sup>2</sup> größer. Der Maximalwert bei 0.5 % BPO beträgt 1800 N/mm<sup>2</sup>. Wie die zusätzlich in Abb. 4.4 eingetragenen Meßwerte der Proben mit Weichmacher (Typ A5 und B5) zeigen, hängt der Speichermodul sowohl von der Art des Weichmachers als auch vom Gießharzsystem ab. Während Diisobuthylphthalat im vernetzenden Gießharz keinen Einfluß auf  $E'$  hat, ergibt sich bei der Zugabe von Dimethylphthalat ein deutlich höherer Wert für  $E'$ . Im Fall des nicht vernetzenden Gießharzsystems dagegen fällt  $E'$  bei Zugabe von Dimethylphthalat stark ab.

Die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom Peroxidanteil für die vernetzenden Gießharzsysteme ist in Abb. 4.5 a, die der Erweichungstemperatur in Abb. 4.5 b dargestellt. Für die nicht vernetzenden Gießharzsysteme sind die Ergebnisse in Abb. 4.6 gezeigt. Die Glasübergangstemperatur ist bei den untersuchten vernetzenden Gießharzsystemen, die 5 % Diisobutylphthalat enthalten (Typ A1-A7), für Peroxidanteile zwischen 0.3 % und 1.05 % konstant und beträgt etwa 107 °C (Abb. 4.5a). Der Beginn des Erweichungsbereiches hängt hingegen deutlich vom Peroxidgehalt ab. Die Erweichungstemperatur durchläuft bei einem Peroxidanteil von etwa 0.5 % ein Maximum von etwa 95 °C; bei 0.3 % BPO

a



b

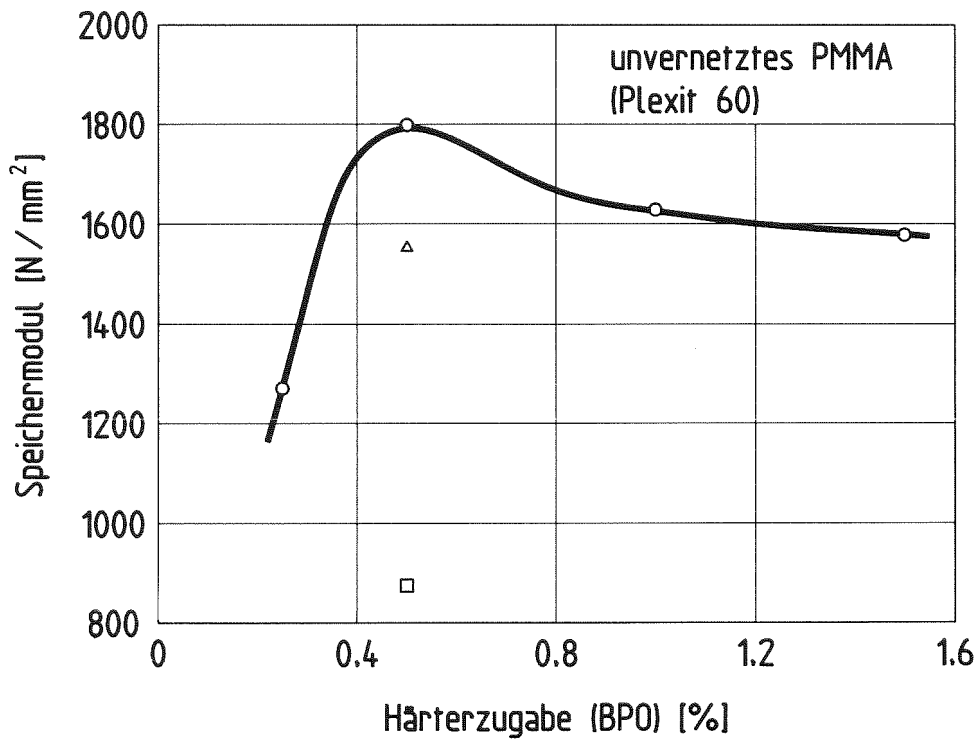


Abb. 4.4: Einfluß des Peroxidgehaltes im Gießharz auf den Speichermodul.

- a) getemperte vernetzte Proben
  - Gießharzsystem Typ A1-A4
  - Gießharzsystem Typ A6
  - △ Gießharzsystem Typ A5
  - ▽ Gießharzsystem Typ A8
- b) getemperte unvernetzte Probe
  - Gießharzsystem Typ B1-B4
  - △ Gießharzsystem Typ D1
  - Gießharzsystem Typ B5

beträgt die Erweichungstemperatur 75 °C, bei 1.05 % BPO 85 °C (Abb. 4.5 b). Vernetzte Proben, die kein Diisobutylphthalat enthalten und mit 0.5 % BPO gehärtet wurden, besitzen eine Glasübergangstemperatur von ca. 119 °C, der Erweichungsbereich beginnt bei ca. 103 °C. Eine weitere Zugabe an weichmachender Substanz führt zu einer Abnahme sowohl der Glasübergangstemperatur als auch der Erweichungstemperatur. Bei einer Zugabe von 5 % Diisobutylphthalat und

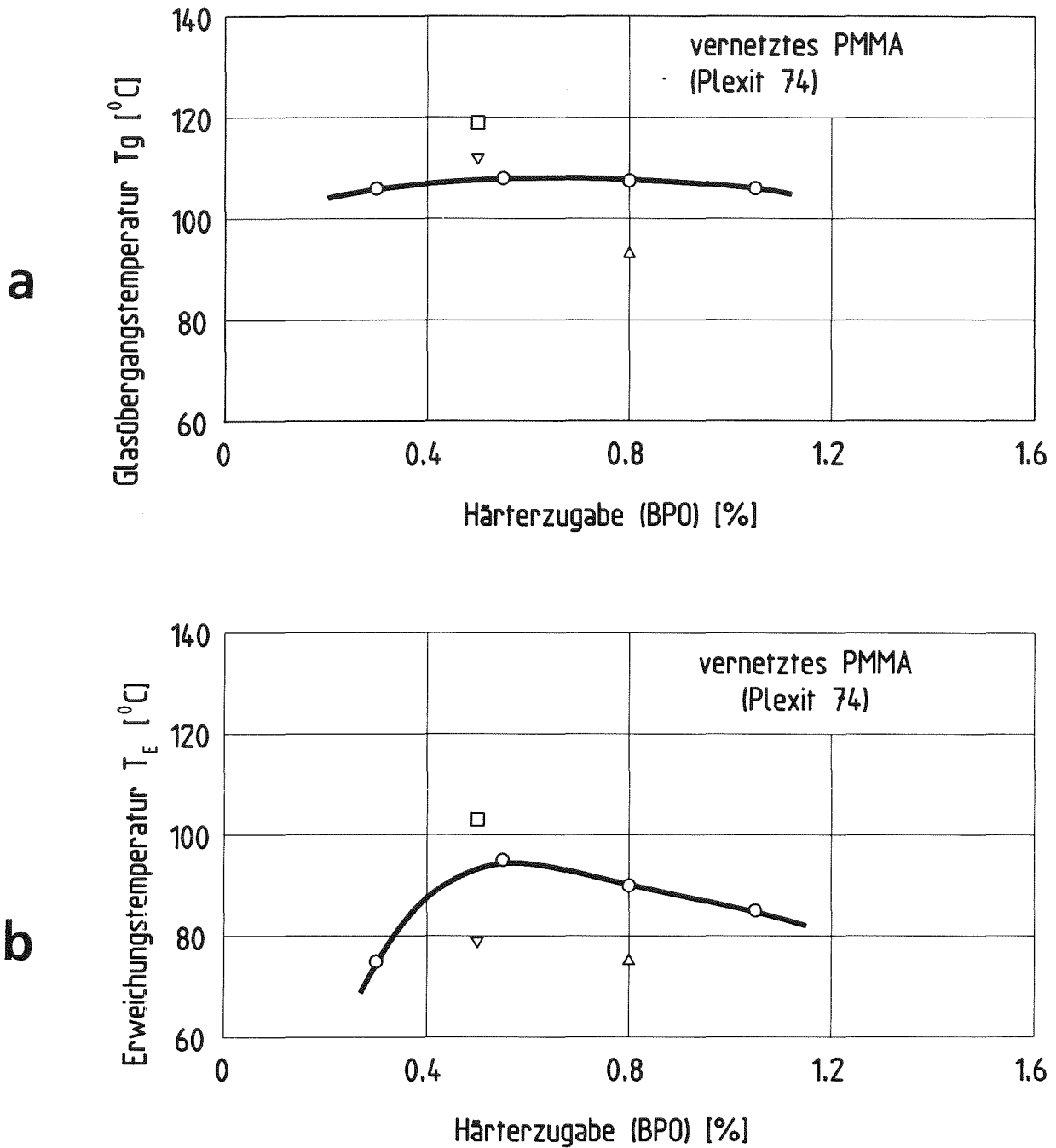


Abb. 4.5: Einfluß des Peroxidanteiles auf die Glasübergangstemperatur  $T_G$  (a) und den Beginn des Erweichungsbereiches  $T_E$  (b) für vernetzte Gießharzsysteme des Typs A.

- |   |                          |   |                        |
|---|--------------------------|---|------------------------|
| o | Gießharzsystem Typ A1-A4 | Δ | Gießharzsystem Typ A5  |
| □ | Gießharzsystem Typ A6    | ▽ | Gießharzsystem Typ A8. |

5 % Dimethylphthalat ergibt sich eine Glasübergangstemperatur von 93 °C; der Erweichungsbereich beginnt bei 75 °C.

Für Proben aus nicht vernetzendem Gießharz (Typ B) ist die Glasübergangstemperatur bei einem Peroxidanteil zwischen 0.5 % und 1 % annähernd konstant (Abb. 4.6 a). Sie beträgt etwa 110 °C und ist damit geringfügig höher als die der Proben aus vernetzenden Gießharzsystemen. Sowohl für geringere als auch für

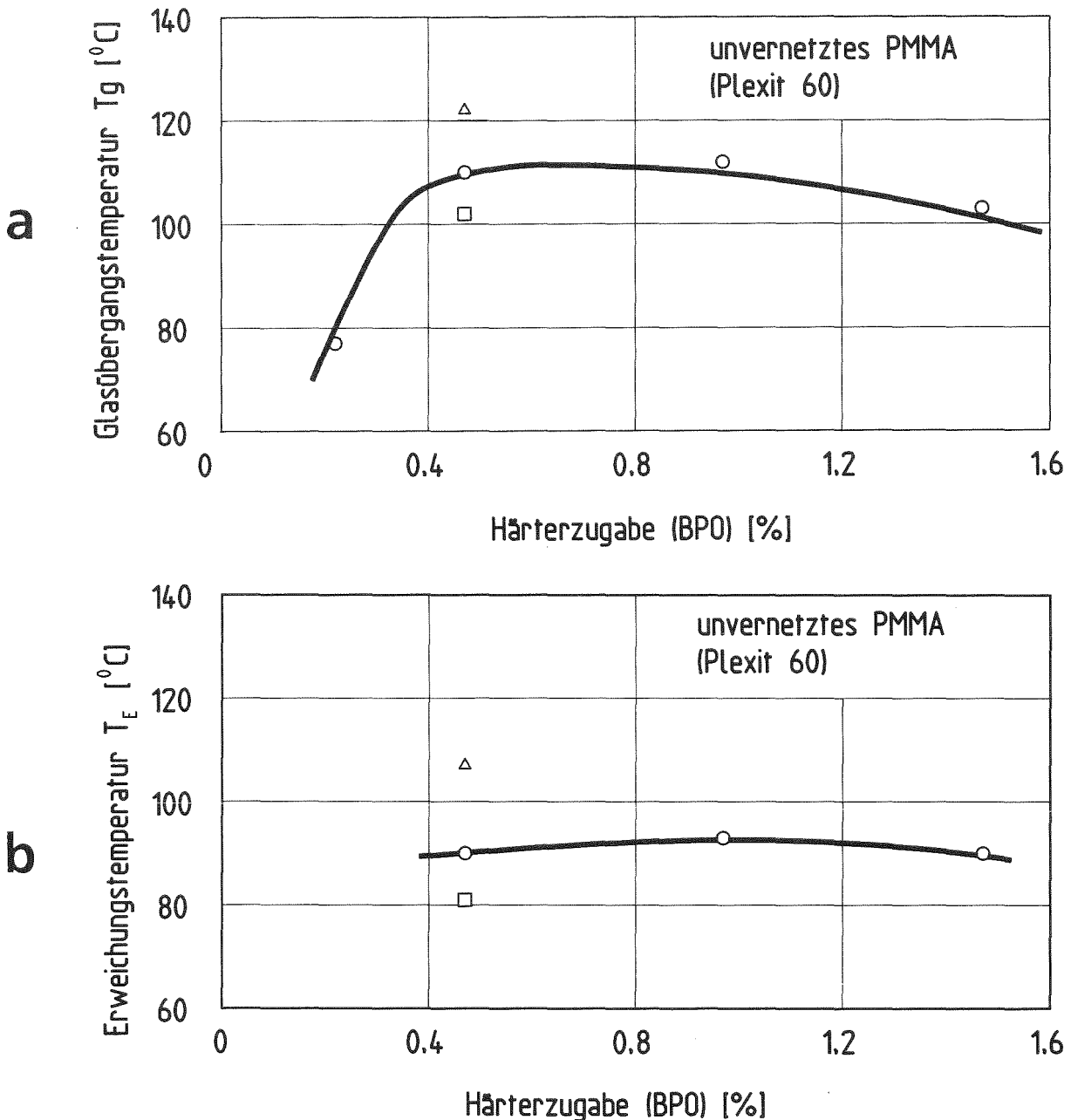


Abb. 4.6: Einfluß des Peroxidanteiles auf die Glasübergangstemperatur (a)  $T_g$  und den Beginn des Erweichungsbereiches  $T_E$  (b) für unvernetzte Gießharzsysteme des Typs B  
o Gießharzsystem Typ B1-B4    □ Gießharzsystem Typ B5  
△ Gießharzsystem Typ D1.



höhere Benzoylperoxidanteile fällt die Glasübergangstemperatur ab. Der Beginn des Erweichungsbereiches liegt für alle Proben dieses Typs etwa zwischen 90 °C und 95 °C (Abb. 4.6 b). Wie bei den vernetzenden Gießharzsystemen fallen auch bei den nicht vernetzenden Systemen bei Zugabe von 5 % Dimethylphthalat die Glasübergangstemperatur ( $T_G = 103 \text{ °C}$ ) und der Beginn des Erweichungsbereiches ( $T_E = 80 \text{ °C}$ ) ab.

Für warmgehärtete Proben (Typ D1) liegt die Glasübergangstemperatur mit einem Wert von  $T_G = 122 \text{ °C}$  höher als für kaltgehärtete. Auch der Erweichungsbereich beginnt bei höheren Temperaturen ( $T_E = 103 \text{ °C}$ ).

#### 4.3 Messung des Restmonomergehaltes

Ein hoher Restmonomergehalt in den Polymerschichten kann die Spannungsrißkorrosion begünstigen /26/. Es ist deshalb von besonderem Interesse, den Restmonomergehalt der Resistschichten zu kennen. Die Bestimmung des Restmonomergehaltes erfolgte für die verschiedenen Gießharzsysteme mit Hilfe der Laser-Raman-Spektroskopie /27, 28/. Dabei wird eine massive plattenförmige Probe mit einer Linie (514.5 nm oder 647.1 nm) eines  $Kr^+$  - Lasers bestrahlt. Das von der Probe abgestrahlte Ramanspektrum zeigt charakteristische Linien, die Schwingungsbanden einzelner Bindungen der gemessenen Substanz zugeordnet werden können. Ein Maß für den Restmonomergehalt im PMMA ist das Verhältnis der Intensitäten der Schwingungsbanden der C = C-Doppelbindung ( $1640 \text{ cm}^{-1}$ ), die nur im Monomer auftritt, und der C = O-Bindung ( $1730 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $810 \text{ cm}^{-1}$ ) des Acrylatrestes. Quantitative Aussagen mit dieser Methode erfordern eine Eichung der Anordnung mit Hilfe von Proben mit definiertem Gehalt an Restmonomer\*). Diese

Ref.bande	a	Fehler	b	Fehler
1730 $\text{cm}^{-1}$	$3.23 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$8.2 \cdot 10^{-4}$	$9.8 \cdot 10^{-4}$
810 $\text{cm}^{-1}$	$1.99 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$6.8 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 4.1: Eichparameter a, b zur Bestimmung des Restmonomergehaltes RM bei einem mit Hilfe der Laser-Ramanspektroskopie ermittelten Ramansignal RS ( $RS = a \cdot c(\text{RM}) + b$ ).

\*) Die Eichproben wurden von der Degussa AG, Hanau zur Verfügung gestellt.

Eichung ergab einen linearen Zusammenhang zwischen normiertem Ramansignal  $RS$  und der Konzentration  $c$  (RM) der Verbindungen mit  $C=C$ -Doppelbindungen. Die Konstanten der Eichkurve sind in Tabelle 4.1 für die Referenzbanden bei  $1730\text{ cm}^{-1}$  und bei  $810\text{ cm}^{-1}$  zusammengestellt. Die Genauigkeit der Messung beträgt für Restmonomeranteile zwischen  $0.2\%$  und  $8\%$  etwa  $3\%$  des Meßwertes.

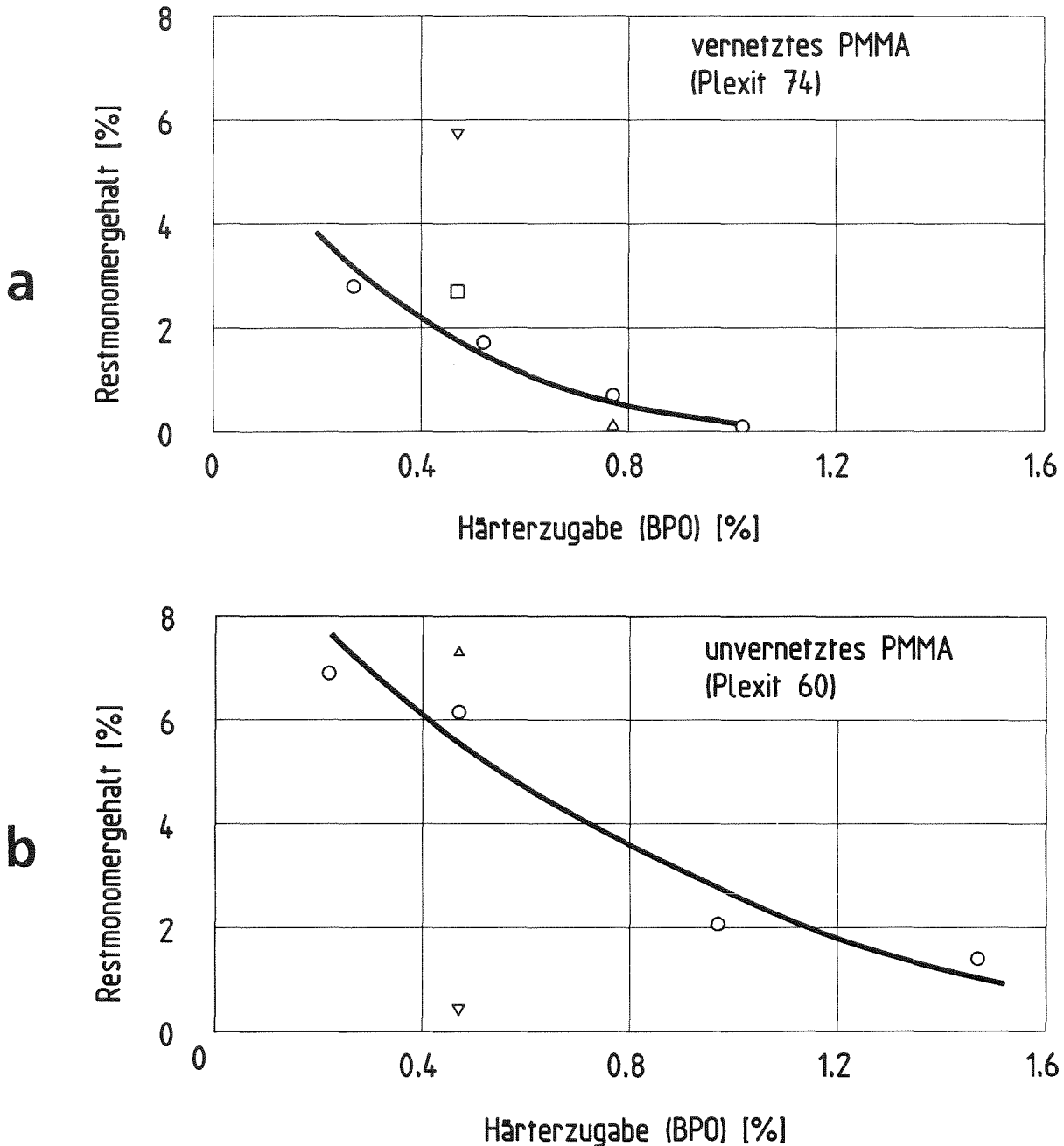


Abb. 4.7: Einfluß des Peroxidanteiles im Gießharz auf den Restmonomergehalt

a) vernetztes Gießharzsystem Typ A

o Gießharzsystem A1-A4    Δ Gießharzsystem A5

□ Gießharzsystem A6    ▽ Gießharzsystem A8

a) nicht vernetztes Gießharzsystem Typ B

o Gießharzsystem B1-B4    Δ Gießharzsystem D1

▽ Gießharzsystem D2

Die Nachweisgrenze dieser Methode liegt bei einem Restmonomergehalt von 0.1 %.

In Abb. 4.7 ist der Restmonomergehalt als Funktion des Peroxidanteiles für die vernetzenden Gießharzsysteme sowie für die nicht vernetzenden Gießharzsysteme aufgetragen. Zusätzlich ist in den Abbildungen der Restmonomergehalt derjenigen Proben aufgenommen, mit denen der Einfluß des Weichmachers geprüft werden sollte. Die Meßwerte der Proben der warmhärtenden Gießharzsysteme sind ebenfalls angegeben.

Der Restmonomergehalt fällt sowohl für die vernetzenden als auch für die nicht vernetzenden Gießharzsysteme mit zunehmendem Peroxidgehalt ab. Er liegt für die vernetzenden Gießharzsysteme, die 5 % Diisobutylphthalat enthalten, zwischen 2.8 % für einen geringen Peroxidgehalt von 0.3 % und unterhalb der Nachweisgrenze für Proben, die 1.05 % BPO enthalten. Der in dem Gießharz enthaltene Weichmacher führt zu einer geringen Abnahme des Restmonomergehaltes. Messungen an den durch 1 % TEDMA vernetzten Proben (Typ A8), denen das Gießharz Plexit 60 zugrunde lag, ergaben im Vergleich zu den standardmäßig vernetzten Proben (Typ A1-A7) einen deutlich höheren Restmonomergehalt.

Für die nicht vernetzenden Gießharzsysteme (Typ B) liegt der Restmonomergehalt zwischen  $c(\text{RM}) = 6.9 \%$  für geringe Peroxidanteile von 0.25 % und  $c(\text{RM}) = 1.4 \%$  für 1.5 % BPO. Der Restmonomergehalt der warmgehärteten Gießharzsysteme (Typ D) hängt sehr stark von der Art des Härters ab. So werden bei der Verwendung von 0.5% BPO als Härter 7.3 % Restmonomer gemessen, bei 0.4 % AIBN dagegen nur 0.4 %.

#### 4.4 Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung

Die Molekulargewichtsverteilung ist eine charakteristische Größe für polymerisierte Kunststoffschichten und beeinflusst deren Eigenschaften wie z. B. die Biegefestigkeit, die Löslichkeit, die Härte oder die Schlagzähigkeit in starkem Maße und ist deshalb für die Beurteilung polymerisierter Schichten von grundsätzlichem Interesse /29/. Durch Messung der Molekulargewichtsverteilung als Funktion der Schichttiefe kann die Homogenität der aufpolymerisierten Schicht bestimmt werden. Besonders interessant ist dabei, ob die Molekulargewichtsverteilung in der Grenzfläche zu den Metallplatten von der im Schichtinnern abweicht, was zu Stabilitäts- oder Haftproblemen führen könnte.

Die Molekulargewichtsverteilung wurde mit Gelpermeationschromatographie bestimmt [30]. Es handelt sich dabei um ein Ausschlußchromatographieverfahren. Eine Lösung des zu untersuchenden Polymers durchläuft eine Trennsäulenkombination, die mit einem Gel beladen ist. Entsprechend ihrer Größe diffundieren die Makromoleküle in die porige Mikrostruktur des Gels ein. Dadurch ergibt sich am Ende der Trennsäulenkombination eine Trennung nach der Molekülgröße. Durch eine geeignete Wahl der Ausschlußgrenzen der Trennsäulen läßt sich eine Molmassenverteilung der Polymerlösung bestimmen. Die Eichung zur Bestimmung der Molekulargewichte wurde mit Polystyrolproben mit enger Molekulargewichtsverteilung durchgeführt. Der unterschiedliche Molekülaufbau und das daraus resultierende unterschiedliche hydrodynamische Volumen von Polystyrol und PMMA wird bei der Berechnung des Molekulargewichtes mit einem in die Rechnung eingehenden molekulargewichtsunabhängigen Umrechnungsfaktor, der im allgemeinen wenig von 1 abweicht, berücksichtigt.

Da die Polymere vor der Messung aufgelöst werden müssen, können nur Polymerisate von nicht vernetzenden Gießharzsystemen untersucht werden. Die Grundzusammensetzung der vernetzenden und nicht vernetzenden Harzsysteme sind allerdings gleich, so daß die Untersuchungen am Gießharzsystem B Modellcharakter für alle im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Gießharzsysteme besitzen.

Für die Untersuchung der Molekulargewichtsverteilung der verschiedenen Gießharzzusammensetzungen wurden Teile einer plattenförmigen Probe in Tetrahydrofuran (THF) aufgelöst. Zur Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung als Funktion der Resisttiefe wurden die aufgegossenen Resistschichten mit Hilfe der schnelllaufenden Fräse (siehe Kap. 3.1.4) bis auf eine Restdicke von 10 µm schrittweise abgefräst. Die Frässpäne des jeweiligen Schrittes wurden zu einer Probe zusammengefaßt. Speziell für die Untersuchung der Grenzfläche wurden 20 µm dicke Proben auf den jeweiligen Metallplatten hergestellt und untersucht.

#### 4.4.1 Einfluß des Härtergehaltes

In Abb. 4.8 ist die Molekulargewichtsverteilung des Gießharzes sowie von polymerisierten Schichten mit niederem und hohem Härtergehalt dargestellt. Die Molekulargewichtsverteilung der Schicht mit niedrigem Härteranteil (Abb. 4.8 b) ist deutlich bimodal. Das Maximum im niedermolekularen Bereich liegt bei etwa 90 000 g/mol und entspricht dem Maximum der Verteilung des Polymers im Gießharz (Abb. 4.8 a). Das Peakmolekulargewicht im hochmolekularen Bereich

beträgt 1 600 000 g/mol. Wie ein Vergleich mit Abb. 4.8 c zeigt, in der die Molekulargewichtsverteilung bei einem hohen Härtergehalt (1.5 % BPO) dargestellt

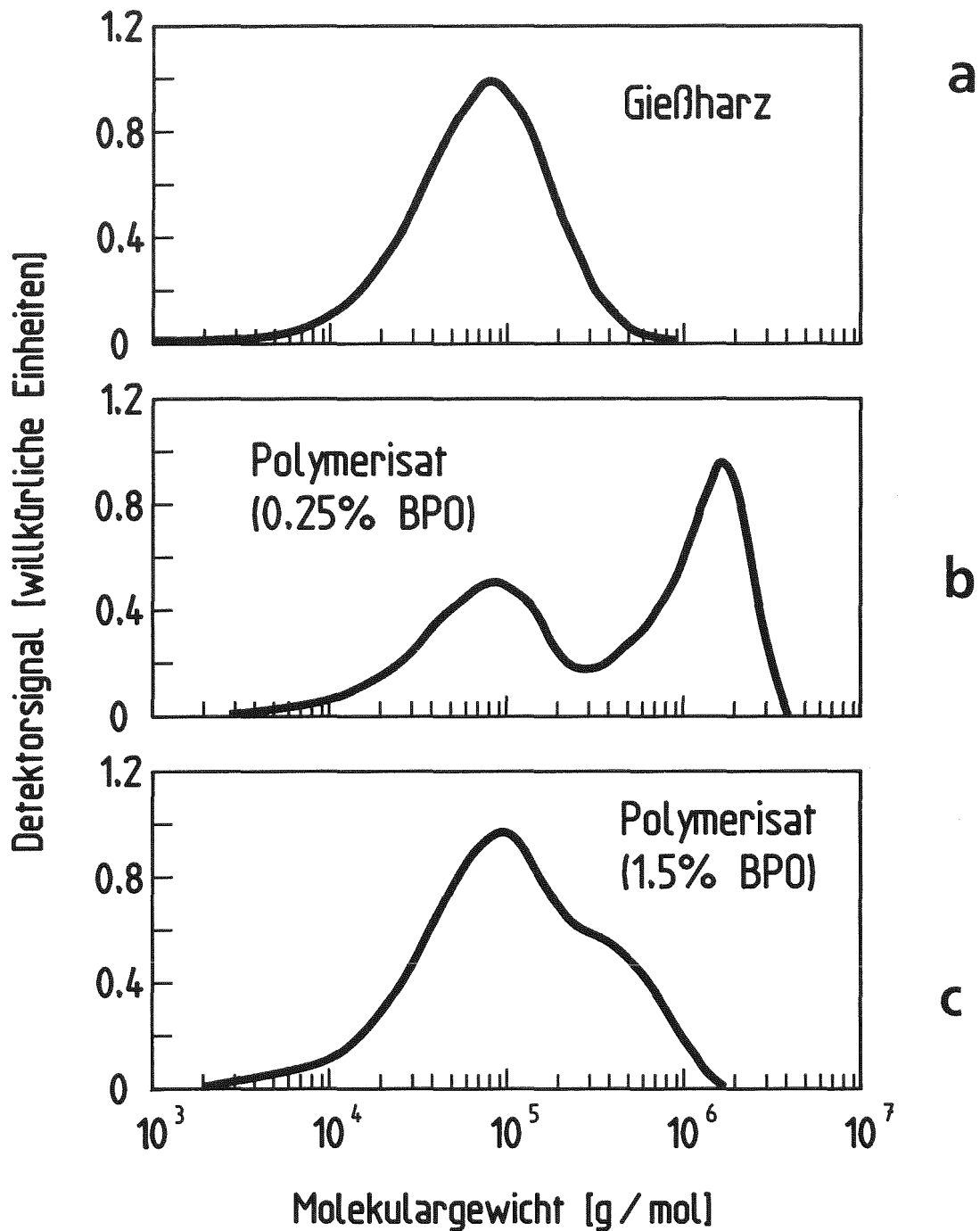


Abb. 4.8: Durch Gelpermeationschromatografie bestimmte Molekulargewichtsverteilung des Gießharzes vor der Polymerisation (a) sowie einer polymerisierten Schicht mit niedrigem (b) und hohem Härtergehalt (c).

ist, hängt die Form der Verteilung und die Lage des Peakmolekulargewichtes vom Härtergehalt ab. Die Abhängigkeit des Peakmolekulargewichtes des hochmolekularen Anteiles vom Härtergehalt ist in Abb. 4.9 dargestellt. Mit zunehmendem Härtergehalt verschiebt sich das Peakmolekulargewicht zu kleineren Molekulargewichten. Entsprechend der Abnahme des Peakmolekulargewichtes nehmen mit zunehmendem Peroxidanteil die formal bestimmbaren Werte des über die gesamte Verteilung ermittelten mittleren Molekulargewichts und der Uneinheitlichkeit ab.

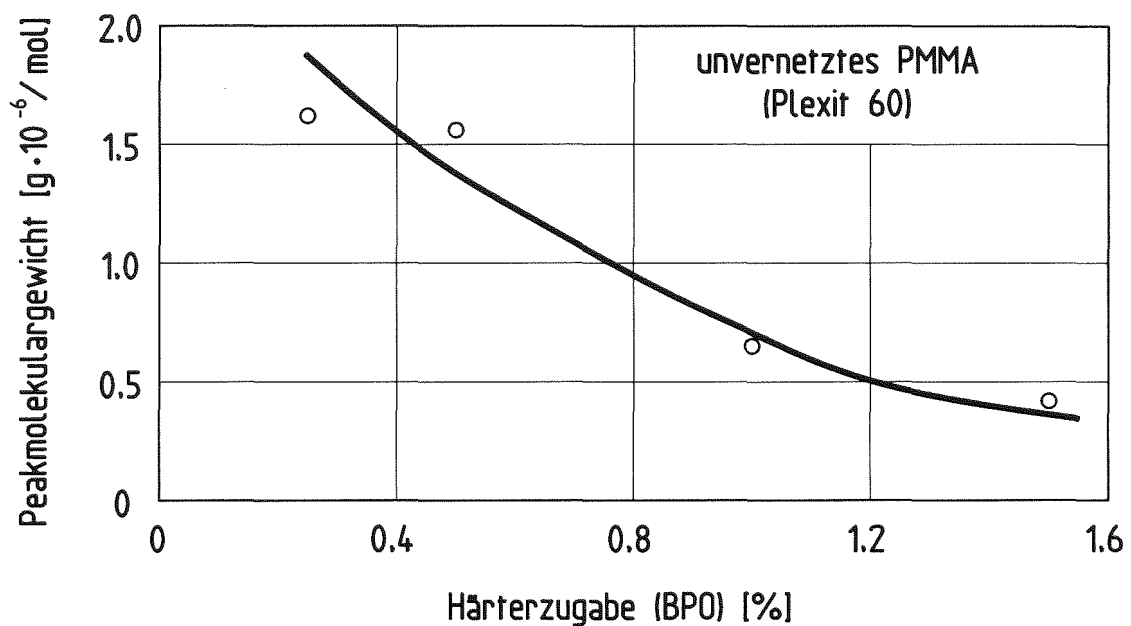


Abb.4.9: Einfluß des Peroxidanteiles in dem Gießharz auf das Peakmolekulargewicht des hochmolekularen Anteiles der bimodalen Verteilung.

Für warmgehärtete Polymerschichten (Typ C) ergaben sich qualitativ ähnliche Verteilungen, unabhängig davon, ob AIBN oder BPO als Härter verwendet wurde. Allerdings ist das Peakmolekulargewicht des hochmolekularen Anteiles bei annähernd gleichen Härteranteilen für warmgehärtete Proben geringfügig höher.

#### 4.4.2 Einfluß von Grenzflächen

Für das mit 0.5 % BPO gehärtete nicht vernetzende Gießharzsystem B2 wurde exemplarisch die Molekulargewichtsverteilung als Funktion der Resisttiefe untersucht, wobei als Grundplatten V2A- Platten und mit Titan besputterte und oxidierte Kupferplatten verwendet wurden. Dabei ergab sich im gesamten Schichtinnern die gleiche Verteilung; das Peakmolekulargewicht des hochmolekularen Anteiles der bimodalen Verteilung beträgt dabei einheitlich etwa 600 000 g/mol.

Im Bereich der Grundplatte ist die Molekulargewichtsverteilung dagegen zu höheren Molekulargewichten verschoben. Das Peakmolekulargewicht ist vom Material der Grundplatte abhängig und beträgt für V2A etwa 700 000 g/mol und für oxidiertes Titan etwa 900 000 g/mol.

Die Messungen der Molekulargewichtsverteilung an dünn gegossenen Resistfolien ergaben bei der Verwendung von Metallplatten als Abdeckung während der Polymerisation durchweg deutlich höhere Molekulargewichte als im Innern einer dicken Schicht. Die Molekulargewichtsverteilung ist vom verwendeten Material abhängig, auf dem die Resistfolie hergestellt wurde. Dies deutet darauf hin, daß die Abdeckplatten den Initiator oder Härter-Radikale abfangen können und die Reaktion dann mit einer geringeren Radikalkonzentration abläuft. Denkbar wäre auch ein völliger Abbruch der Reaktion, der bei den verwendeten Materialien jedoch nicht beobachtet wird.

Die Messungen an den dünnen PMMA-Folien zeigten, daß Aluminium und Gold die Molekulargewichtsverteilung nur in geringem Maße beeinflussen und somit als Abdeckmaterialien verwendet werden können. Ebenfalls keine signifikanten Unterschiede der Molekulargewichtsverteilung zu den mit Metallfolien abgedeckten Schichten wurden beobachtet, wenn mit Trennmittel besprühte Glasplatten als Abdeckplatten verwendet wurden. Anders verhielt es sich bei Polyimidfolien. Es wurde zwar eine Verfestigung der Gießharzschicht beobachtet; da die Molekulargewichtsverteilung allerdings derjenigen des Gießharzes entspricht, muß davon ausgegangen werden, daß diese Verfestigung nicht durch Polymerisation, sondern durch das Eindiffundieren des Monomeranteiles in die Polyimidfolie erfolgte.

## 5. Untersuchungen zur Spannungsrißbildung

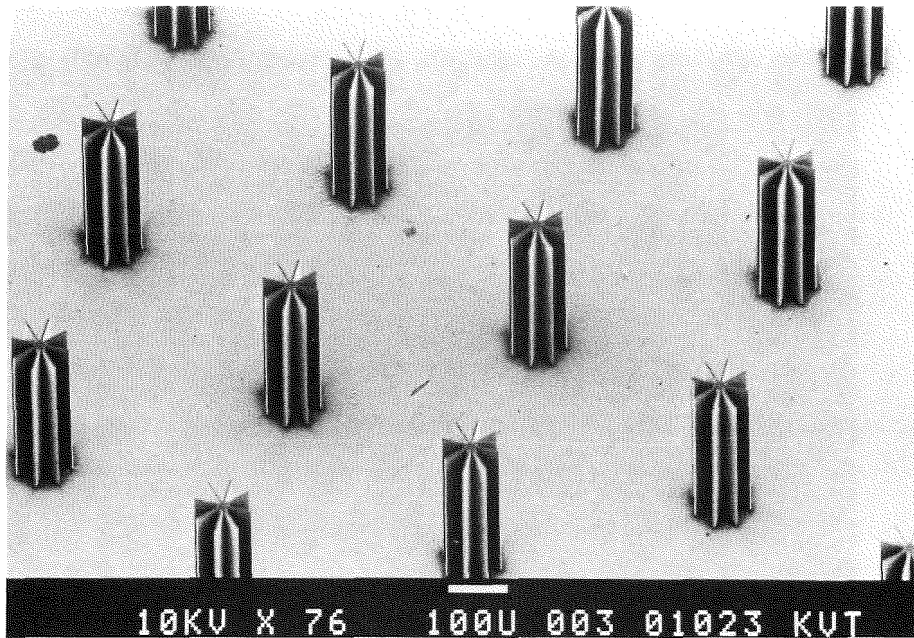
Während des Entwicklungsprozesses der mit Synchrotronstrahlung belichteten Resistschichten können Spannungsrisse in den erzeugten Mikrostrukturen auftreten. Die Spannungsrißbildung wird dabei von der Zusammensetzung des zur Herstellung der Resistschichten verwendeten Gießharzes, von den Herstellungsbedingungen der Resistschichten, sowie von den Entwicklungsbedingungen beeinflusst. Darüber hinaus ist die Spannungsrißbildung auch bei sonst gleichen Prozeßbedingungen von der Geometrie der zu erzeugenden Struktur abhängig. Um spannungsrißfreie Strukturen zu erzeugen, müssen deshalb die Gießharzzusammensetzung, die Herstellungsparameter und die Entwicklungsbedingungen an die Strukturgeometrie angepaßt werden. Gegebenenfalls muß die Strukturgeometrie in geeigneter Weise modifiziert werden.

### 5.1 Einfluß der Strukturgeometrie

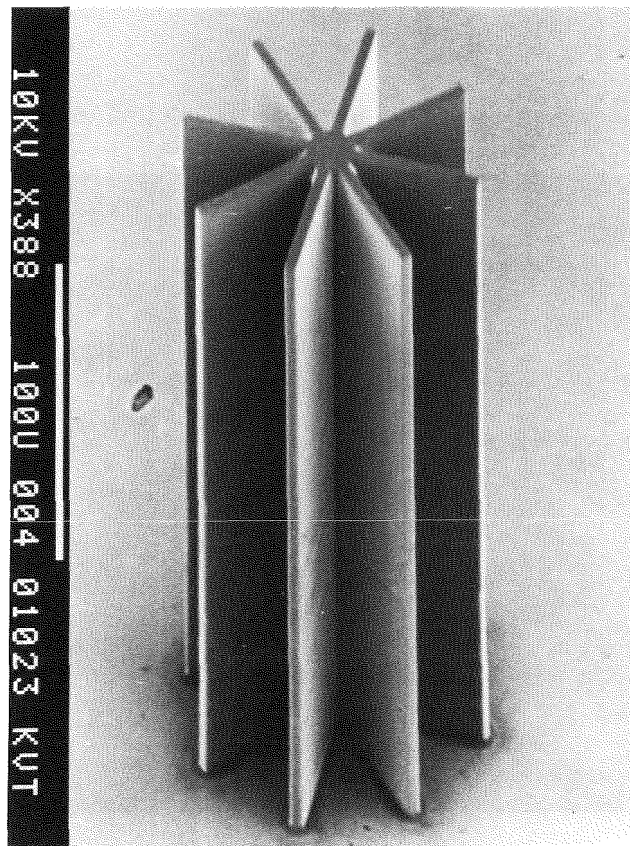
Der Einfluß der Strukturgeometrie auf die Spannungsrißbildung wurde an fünf verschiedenen Geometrien untersucht, die in den Abbildungen 5.1 bis 5.5 dargestellt sind. Für diese Untersuchungen wurden mit dem Gießharzsystem A3 unter jeweils gleichen Bedingungen Proben hergestellt, so daß von identischen Eigenschaften der Resistschichten ausgegangen werden konnte. Um auch Einflüsse des Entwicklungsprozesses ausschließen zu können, wurde zur Entwicklung immer die Entwicklerzusammensetzung E0 verwendet.

Bei den in Abbildung 5.1 gezeigten symmetrischen, einzelstehenden Mikrostrukturen mit kleinen Querschnittsabmessungen werden in dem oben genannten Entwickler keine Spannungsrisse beobachtet. Das gleiche gilt für Strukturen, bei denen eine symmetrische Einheitszelle vielfach wiederholt und damit eine zusammenhängende regelmäßige Struktur aufgebaut wird, wie dies beispielsweise bei Wabenstrukturen der Fall ist (Abb. 5.2). Im Gegensatz dazu sind Strukturen, bei denen große Kunststoffbereiche über Stege miteinander verbunden sind (Abb. 5.3), wesentlich spannungsrißanfälliger. Die Spannungsrißanfälligkeit ist um so größer, je kleiner die Breite der Verbindungsstege ist. Starke Spannungsrißbildung tritt ebenfalls auf, wenn die erzeugten Strukturen Stellen mit hohen Kerbspannungen aufweisen (Abb. 5.4). Besonders starke Spannungsrißbildung zeigen Strukturen, bei denen Stellen mit hoher Kerbspannung auftreten und bei denen gleichzeitig große PMMA-Bereiche nach der Strukturierung miteinander zusammenhängen (Abb. 5.5).



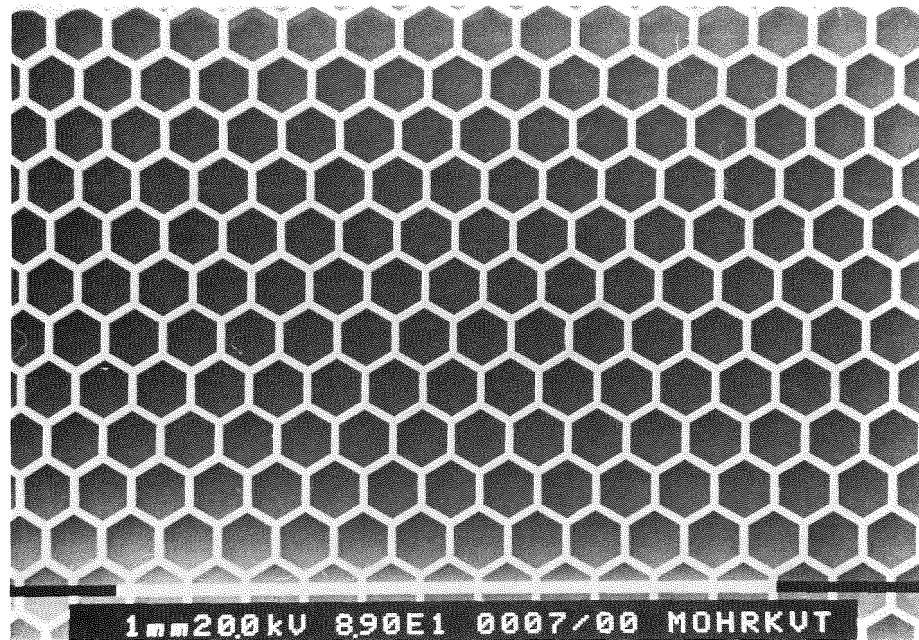


a.)

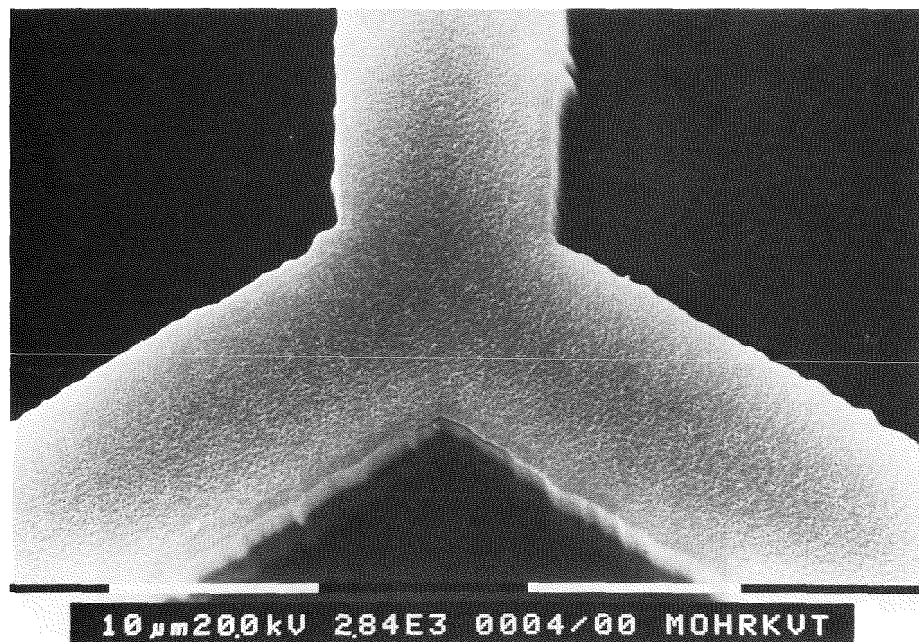


b.)

Abb. 5.1: Resiststrukturen zur Herstellung einer metallischen Spindüsenplatte durch Galvanoformung. Bei diesen symmetrischen, einzelstehenden Mikrostrukturen treten keine Spannungsrisse auf.  
a.) Übersichtsaufnahme  
b.) Detailaufnahme einer Mikrostruktur

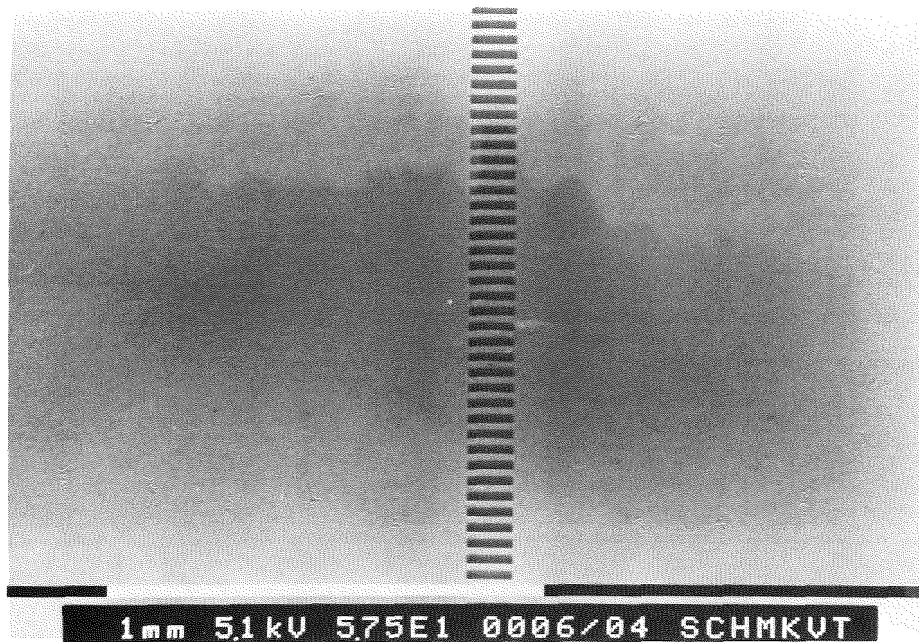


a.)

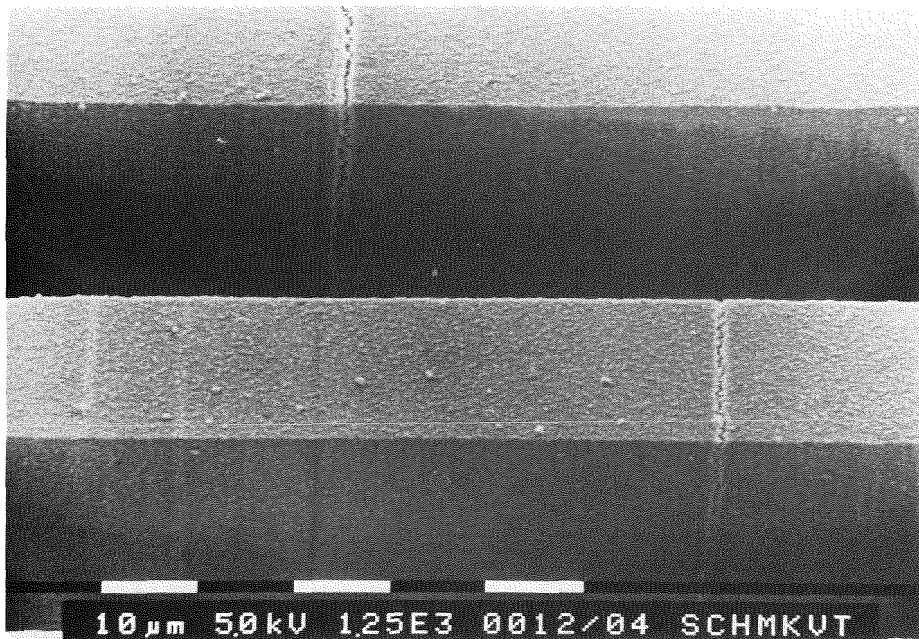


b.)

**Abb.5.2:** Resiststrukturen zur Herstellung von Filterelementen aus PMMA. Bei diesen einfachen regelmäßigen Strukturen treten keine Spannungsrisse auf.  
a.) Übersichtsaufnahme  
b.) Detailaufnahme einer Ecke einer Wabenstruktur

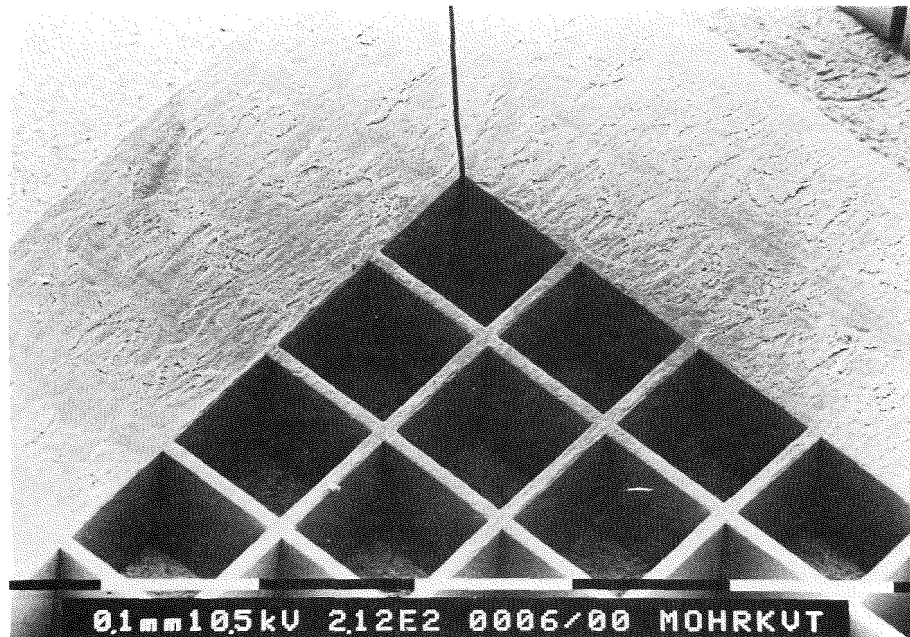


a.)

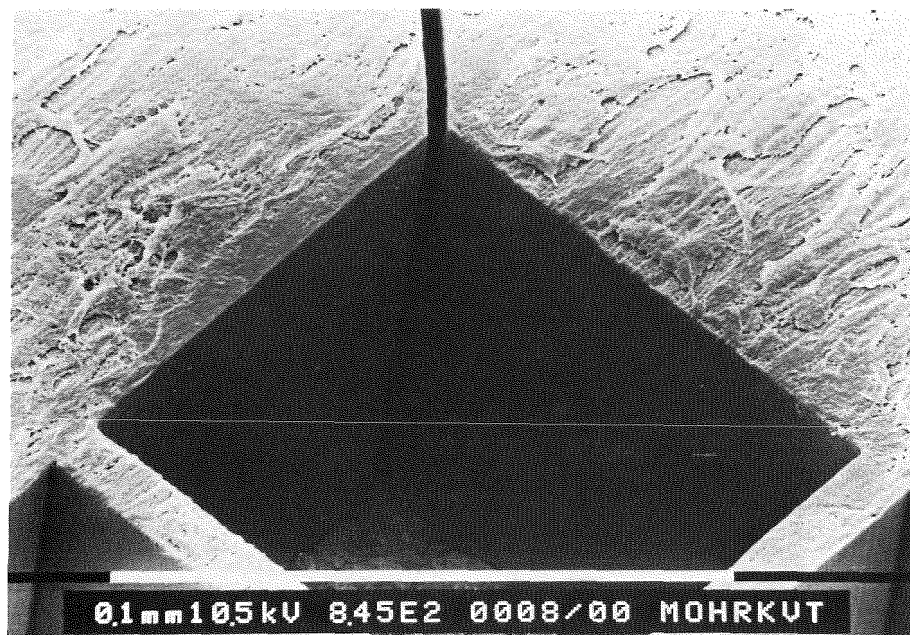


b.)

**Abb. 5.3:** Strukturierte PMMA-Resistschicht zur Herstellung eines metallischen Höchstfrequenz-Bauelementes durch Galvanoformung. Hierbei sind große, nicht strukturierte Bereiche über schmale Stege miteinander verbunden, die durch Spannungsrisse zerstört werden können.  
a.) Übersichtsaufnahme  
b.) Detailaufnahme der Verbindungsstege

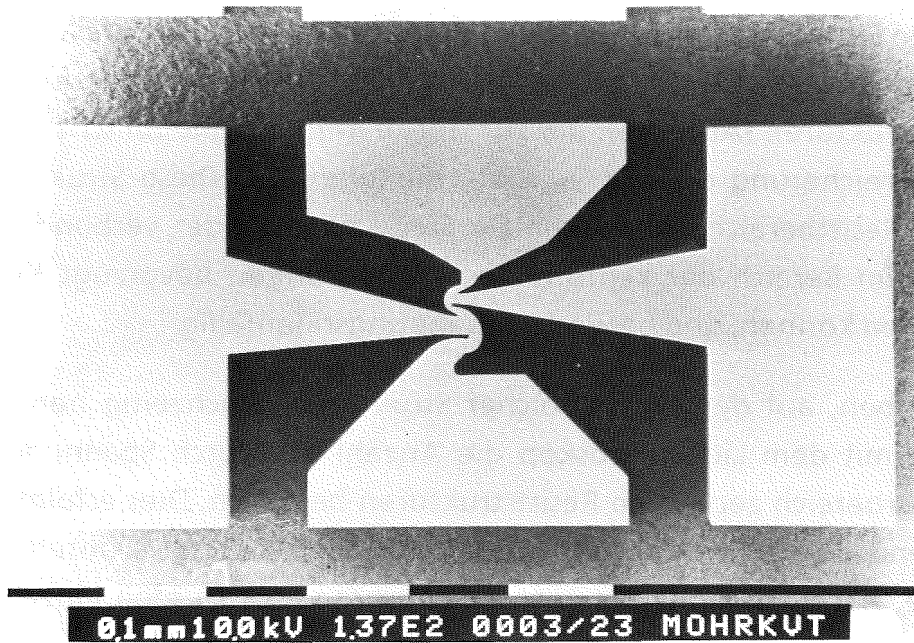


a.)

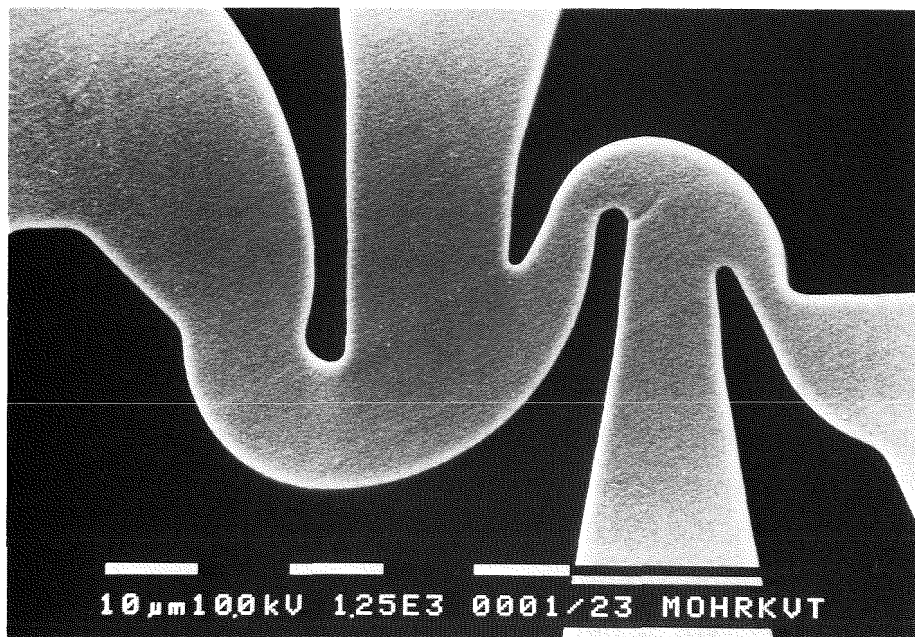


b.)

**Abb. 5.4:** Randbereich einer Wabenstruktur zur Herstellung von Filterelementen aus PMMA. In den rechtwinkligen Ecken treten verstärkt Spannungsrisse auf, die durch Kerbspannungen ausgelöst werden.  
a.) Lage der Netzstruktur im PMMA-Rahmen  
b.) Detailaufnahme des gerissenen Bereiches im Rahmen der Netzstruktur



a.)



b.)

**Abb. 5.5:** Resiststruktur zur Herstellung von metallischen Trenndüsen durch Galvanoformung. An solchen Strukturen wurden systematische Untersuchungen zur Spannungsrißbildung durchgeführt.  
a.) Übersichtsaufnahme zur Verdeutlichung der Geometrie der Struktur  
b.) Aufnahme des Feinstrukturbereiches, in dem die Rißbildung untersucht wurde

## 5.2 Einfluß der Prozeßparameter

Um den Einfluß der verschiedenen Prozeßparameter auf die Spannungsrißbildung zu ermitteln, wurden systematische Untersuchungen zur Spannungsrißbildung an Resiststrukturen (Abb. 5.5), die zur Herstellung von metallischen Trenndüsen zur Urananreicherung erzeugt wurden, durchgeführt. Diese Strukturen, bei denen große Resistbereiche über schmale Stege miteinander verbunden sind und bei denen im Bereich der keilförmigen Aussparungen bevorzugt Kerbspannungen auftreten können, sind besonders spannungsrißanfällig.

An Proben, auf denen 324 solcher Strukturen gleichzeitig hergestellt werden, wurde mit dem Lichtmikroskop die Anzahl der durch Spannungsrisse im Feinstrukturbereich zerstörten Resiststrukturen bestimmt. Dies erfolgte am Ende und während des Entwicklungsprozesses, der dazu mehrmals unterbrochen werden mußte. Nach Abschluß des Entwicklungsprozesses wurden einzelne, durch Risse zerstörte Strukturen mit dem Rasterelektronenmikroskop näher analysiert. Im folgenden sind die Ergebnisse der Untersuchungen zum Einfluß der Gießharzzusammensetzung, der Herstellungsbedingungen der Resistschichten und der Entwicklungsbedingungen auf die Spannungsrißbildung zusammengestellt.

### 5.2.1 Gießharzzusammensetzung

Zur Untersuchung des Einflusses der Gießharzzusammensetzung auf die Spannungsrißbildung wurden alle Proben unter den gleichen Bedingungen hergestellt und im Entwicklersystem E0 entwickelt.

In Tabelle 5.1 sind die Werte der Häufigkeit der durch Spannungsrisse zerstörten Strukturen für die verschiedenen untersuchten Gießharzsysteme zusammengestellt. Nur bei den mit den vernetzenden Gießharzsystemen A3, A8 und A9 hergestellten Proben, die mit 0.5 % bis 0.8 % BPO- Anteil gehärtet wurden, konnten alle Strukturen ohne Spannungsrisse hergestellt werden. Für alle anderen Gießharzsysteme des Typs A betrug der Anteil der durch Spannungsrisse zerstörten Strukturen 10 % bis 100 %. Dabei nimmt die Spannungsrißhäufigkeit mit abnehmendem Peroxidanteil zu. Die Zugabe eines Weichmachers führt nicht, wie man zunächst annehmen könnte, zu einer Verminderung der Häufigkeit der Spannungsrisse. Bei der Zugabe von Dimethylphthalat (Gießharzsystem A5) ergibt sich sogar eine deutliche höhere Anzahl der durch Spannungsrisse zerstörten

		Gießharzsystem	Riß- bildung
<b>A</b>	A1	Plexit 74 (0,3 % BPO)	30 - 50 %
	A3	Plexit 74 (0,8 % BPO)	0 %
	A5	Plexit 74 (0,8 % BPO, 5 % Dimethylphthalat)	80 %
	A6	Plexit 74 (0,5 % BPO)	~ 10 %
	A8	Plexit 60 (1 % DMA, 0,5 % BPO, 0,5 % TEDMA)	0 %
	A9	Plexit 60 (1 % DMA, 0,5 % BPO, 0,5 % TEDMA)	0 %
<b>B</b>	B2	Plexit 60 (1,0 % DMA, 0,5 % BPO)	100 %
	B4	Plexit 60 (3,0 % DMA, 1,5 % BPO)	30 %
	B5	Plexit 60 (1,0 % DMA, 0,5 % BPO, 5 % Dimethylphthalat)	100 %
	B6	Plexit 60 (1,0 % DMA, 0,3 % BPO, 5 % Diisobuthylphthalat)	100 %
<b>C</b>	C1	Plexit 60 (0,5 % BPO)	80 %
	C2	Plexit 60 (0,4 % AIBN)	85 %
<b>D</b>	D1	Plexit 60 (0,5 % BPO)	100 %
	D2	Plexit 60 (0,4 % AIBN)	100 %

Tabelle 5.1: Prozentuale Häufigkeit der durch Spannungsrisse zerstörten Resiststrukturen bei den verschiedenen untersuchten Gießharzsystemen.

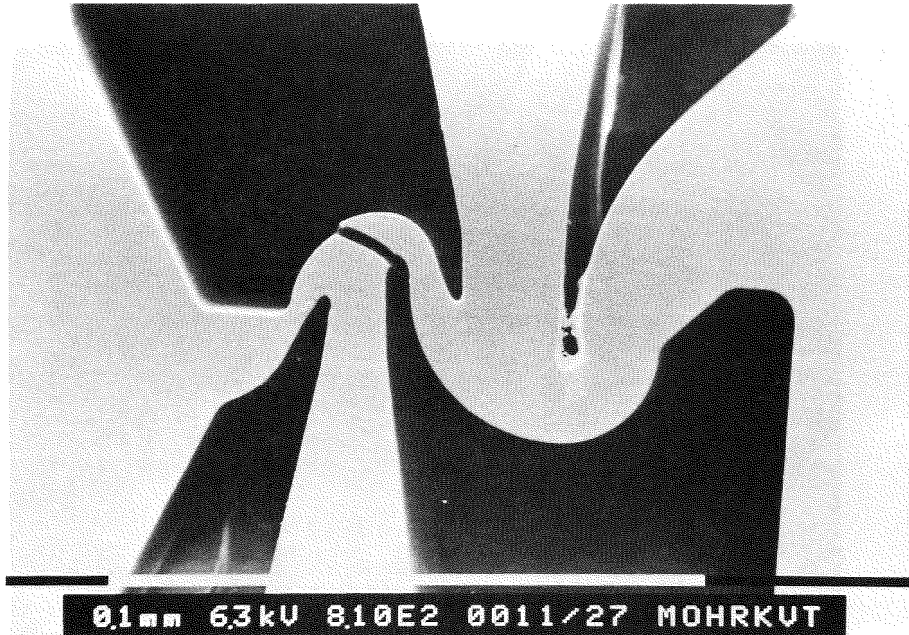
Strukturen. Diese vernetzten Proben mit Dimethylphthalat hatten im Vergleich zu den anderen vernetzten Proben aber auch einen deutlich höheren Speichermodul.

Proben aus unvernetzenden Gießharzsystemen des Typs B konnten nicht rißfrei hergestellt werden. Während bei geringen Härteranteilen (Gießharzsystem B2) und auch bei Zugabe von weichmachenden Substanzen (B5, B6) alle Strukturen durch Risse zerstört waren, konnte die Anzahl der zerstörten Trenndüsen bei einem hohen Härtergehalt von 1,5 % im Gießharz (B4) bis auf 30 % gesenkt werden. Es ist dies von den Proben des Typs B diejenige Probe mit dem geringsten Restmonomergehalt ( $C(RM) = 1.7 \%$ ; siehe Kapitel 4.3).

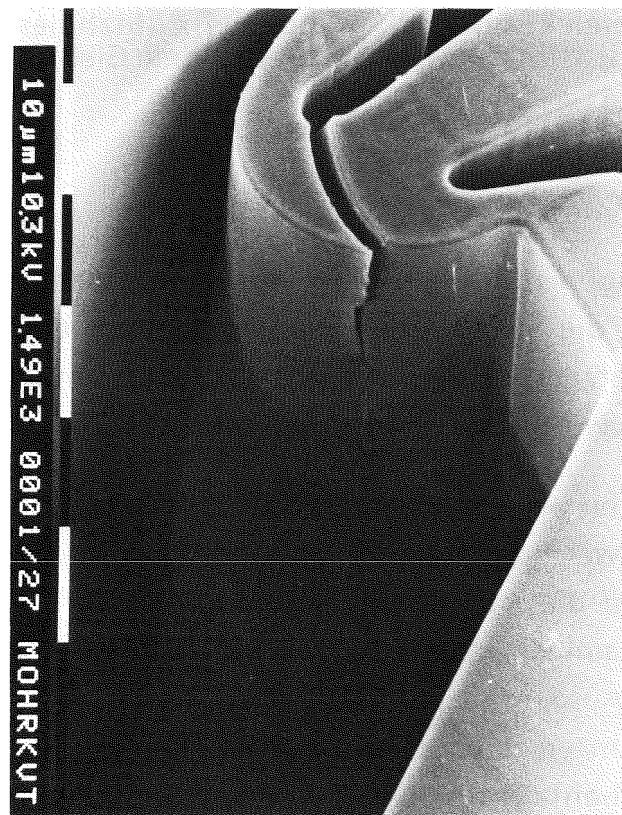
Bei warmgehärteten Proben aus nicht vernetzendem Gießharz (Typ D) waren sämtliche Strukturen durch Spannungsrisse zerstört, unabhängig davon, ob AIBN oder BPO als Härter verwendet wurde und damit im ersten Fall ein hoher und im zweiten Fall ein niedriger Restmonomeranteil vorlag. Bei warmgehärteten Proben aus vernetzendem Gießharz (Typ C) konnten im Gegensatz dazu ca. 20 % der Strukturen ohne Spannungsrisse hergestellt werden.

Die Entstehung der Risse während des Entwicklungsprozesses unterscheidet sich bei Proben aus vernetzenden und nicht vernetzenden Gießharzsystemen. Bei letzteren traten die Spannungsrisse auf, wenn die Resistschichten bis zu einer Tiefe von etwa zwei Drittel entwickelt waren. Die Risse sind deutlich erkennbar und haben eine Breite von über einem Mikrometer (Abb. 5.6). Bei Proben aus vernetzendem Gießharz traten die Risse bereits nach relativ kurzer Entwicklungszeit auf. Sie sind deutlich enger und teilweise im Lichtmikroskop nur schwer zu erkennen. An den Rasterelektronenmikroskopaufnahmen ist zu erkennen, daß kein durchgehender Riß vorliegt (Abb. 5.7). Der Riß hat sich entweder durch ausgefalltes Material beim Spülprozeß oder durch Anquellen im Bereich der Bruchkante wieder geschlossen. Genaugut ist vorstellbar, daß ein Riß nur vorgetäuscht wird, da das vernetzte Material in dem Bereich hoher Spannungen eine Änderung erfahren hat (crazing). Mit zunehmender Entwicklungszeit nimmt bei diesen Proben die Häufigkeit der im Lichtmikroskop beobachteten Risse teilweise wieder ab. Ein derartiger Heilungsprozeß von Spannungsrissen wird bereits in der Literatur beschrieben /31/.





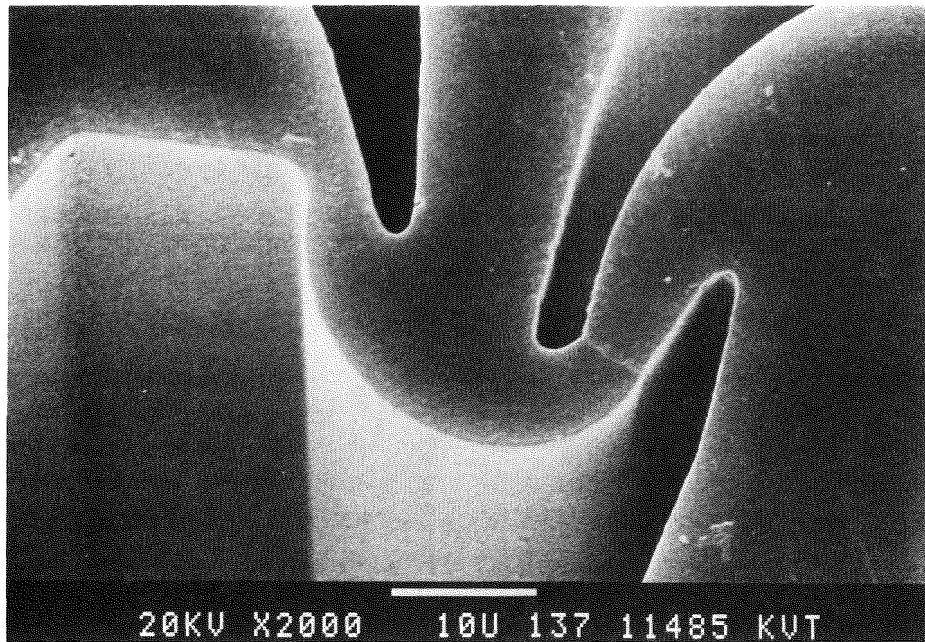
a.)



b.)

**Abb. 5.6:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Spannungsrissen in Resistsschichten aus nicht vernetzendem Gießharz.

- a.) Aufsicht auf die Feinstruktur.
- b.) Seitenansicht des Bereiches mit einem Spannungsriß. Obwohl der Riß in großer Tiefe nicht mehr deutlich zu erkennen ist, sieht man eine leichte Verschiebung der Strukturbereiche an der Stelle des Risses



**Abb. 5.7:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Spannungsrisen in Resiststrukturen aus vernetzendem Gießharz.

### 5.2.2 Herstellungsbedingungen

Die Untersuchungen zum Einfluß der Herstellungsbedingungen der dicken Resistschichten auf die Spannungsrißbildung wurden an Proben aus dem kalt-härtenden, vernetzenden Gießharzsystem A3 und dem nicht vernetzenden Gießharzsystem B2, sowie an dem warmhärtendem Gießharzsystem D1 durchgeführt.

An Proben aus den vernetzenden Gießharzsystemen A3 und B2 wurde geprüft, wie sich eine Abweichung von den in Kapitel 3.1.3 angegebenen Herstellungsbedingungen auf die Spannungsrißbildung auswirkt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.2 a zusammengestellt. Sowohl eine zu geringe Vermischung des Gießharzes als auch Ausdampfzeiten länger als drei Minuten, sowie erhöhte Gießtemperaturen führten zu einer stärkeren Spannungsrißbildung. Die Spannungsrißbildung war ebenfalls ausgeprägter, wenn die Temperatur beim Tempern der Proben wesentlich größer oder wesentlich kleiner als 110 °C war, oder wenn die Abkühlrate nach dem Tempern mehr als 10 °C pro Stunde betrug.

a) Variation der Standardprozeßparameter

Gießharz-system	Prozeßparametervariation	Rißhäufigkeit
A3	*)	0 %
A3	geringe Durchmischung	> 50 %
A3	Ausdampfzeit > 5 min	> 30 %
A3	Gießtemperatur 40 °C	60 %
A3	nicht getempert	100 %
A3	Temperatur beim Tempern : 60 °C	80 %
A3	Temperatur beim Tempern : 180 °C	90 %
A3	Abkühlrate nach dem Tempern > 10 °C / h	> 50 %
B2	*)	100 %
B2	Tempern 20 h bei 80 °C	100 %
B2	Tempern bei 110 °C, Abkühlrate 0,3 °C / h	100 %

b) Polymerisation unter Druck (ca. 100 bar)

Gießharz-system	Prozeßparametervariation	Rißhäufigkeit
B2	bei 30 °C unter Druck polymerisiert	10 %
D1	bei 65 °C unter Druck polymerisiert	30 %
D1	bei 110 °C unter Druck polymerisiert	100 %

c) Variation der Grundplatte

Gießharz-system	Prozeßparametervariation	Rißhäufigkeit
B2	Grundplatte: massive Metallplatte	100 %
B2	Grundplatte: mit Cu gefülltes PMMA	15 %
B2	massives PMMA	0 %

Tabelle 5.2: Prozentuale Häufigkeit der durch Spannungsrisse zerstörten Strukturen in Abhängigkeit von den Prozeßparametern.  
 \*) Standardprozeßparameter ( siehe Kapitel 3.1.3)

An Proben aus den nicht vernetzenden Gießharzsystemen B2 und D2, die bei den in Kapitel 3.1.3 angegebenen Herstellungsbedingungen zu starker Spannungsrißbildung neigen, wurde untersucht, ob durch einen Druck von etwa 100 bar auf das Gießharz während der Polymerisation, der den Schwund des Polymeren minimieren sollte, die Häufigkeit der durch Spannungsrisse zerstörten Strukturen vermindert werden kann. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.2b zusammengestellt. An Proben, die bei 30 °C polymerisiert wurden, ist die Spannungsrißhäufigkeit im Vergleich zu den nach den Standardbedingungen polymerisierten Proben deutlich geringer. Mit zunehmender Polymerisationstemperatur nimmt die Spannungsrißbildung stark zu.

Bei früheren Untersuchungen, bei denen Mikrostrukturen direkt in einem massiven PMMA-Block erzeugt wurden, ergaben sich bei den Teststrukturen keine Probleme bezüglich der Spannungsrißbildung. Um zu untersuchen, wie sich der Ausdehnungskoeffizient der Grundplatte auf die Spannungsrißbildung auswirkt, wurden Grundplatten verwendet, die durch Polymerisation von mit Silber gefülltem PMMA hergestellt wurden. Der Ausdehnungskoeffizient dieser Platten ist größer als der der Metallplatten. Auf solchen Grundplatten war die Spannungsrißhäufigkeit deutlich geringer als bei den Proben, die auf Metallplatten hergestellt wurden (siehe Tabelle 5.2 c).

### 5.2.3 Entwicklungsbedingungen

Die Untersuchungen zum Einfluß des Entwicklers auf die Spannungsrißbildung wurden an Resistschichten durchgeführt, die mit dem Gießharzsystem A3 unter den in Kapitel 3.1.3 genannten Bedingungen hergestellt wurden. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind für die verschiedenen Entwickler in Tabelle 5.3 zusammengestellt.

Liegen die Löslichkeitsparameter am Rande des Löslichkeitsbereiches von PMMA, wie dies für die Systeme E0, E6, E7 und E2 der Fall ist /9/, so trat bei der Entwicklung der bestrahlten Bereiche nur geringe Spannungsrißbildung auf. Allerdings war auch die Entwicklungsgeschwindigkeit relativ klein. Lösungsmittel, deren Löslichkeitsparameter nahe bei dem von PMMA liegt, zeigten zwar eine wesentlich höhere Entwicklungsgeschwindigkeit; es ergab sich jedoch immer eine hohe Spannungsrißhäufigkeit bei den Teststrukturen.

Entwickler	Löslichkeitsparameter				Spannungsrißhäufigkeit
	$\delta_P$	$\delta_D$	$\delta_H$	$\delta_T$	
E0	10.7	16.0	14.4	24.0	0 %
E6	10.4	16.4	14.9	24.5	< 5 %
E7	9.8	16.8	14.3	24.1	< 5 %
E2	8.3	18.3	13.1	24.0	30 %
E3	7.4	17.9	11.9	22.7	80 %
E1	11.4	15.8	15.0	24.6	80 %
E4	15.6	14.8	23.8	32.1	100 %
E5	10.1	13.5	8.5	18.9	100 %

**Tabelle 5.3:** Prozentuale Häufigkeit der durch Spannungsrisse zerstörten Strukturen zur Erzeugung metallischer Trenndüsen auf einer Probe in Abhängigkeit von der Entwicklerzusammensetzung.

$\delta_P$  = Löslichkeitsparameter für polare Wechselwirkung

$\delta_D$  = Löslichkeitsparameter für dispersive Wechselwirkung

$\delta_H$  = Löslichkeitsparameter für Wasserstoffbrückenbindungen

$\delta_T$  = Gesamtlöslichkeitsparameter aller Wechselwirkungsarten

Am Lösemittelsystem E0 wurde zusätzlich der Einfluß der Entwicklertemperatur auf die Spannungsrißbildung untersucht /9/. Bereits bei einer Temperaturerhöhung um 5 °C auf 40 °C traten Spannungsrisse in einem Großteil der Strukturen auf. Bei einer Entwicklungstemperatur von 50 °C wurden alle Strukturen durch Spannungsrisse zerstört, wobei in diesem Fall die Strukturen aufgesprengt erscheinen.

## 6. Änderung der Strukturbreite entlang der Strukturhöhe

In einer früheren Arbeit /4/ wurde der Einfluß der Beugung, der Reichweite der im Resist erzeugten Sekundärelektronen, sowie der Divergenz der Strahlung auf die Strukturbreite entlang der Strukturhöhe nach der Entwicklung berechnet. In Kapitel 2 der vorliegenden Arbeit wurde die Dosisverteilung unter einem schrägen Absorber berechnet und daraus die Änderung der Strukturbreite entlang der Strukturhöhe für diesen Fall abgeschätzt. Im folgenden werden nun die Ergebnisse der Experimente beschrieben, mit denen die Änderung der Strukturbreite entlang der Strukturhöhe bestimmt wurde. Durch die experimentelle Bestimmung wird der Einfluß der Summe aller Effekte auf die Änderung der Strukturbreite entlang der Strukturhöhe ermittelt. Außerdem kann mit den Experimenten untersucht werden, wie die Änderung der Strukturbreite entlang der Strukturhöhe von der Gießharzzusammensetzung, den Entwicklungsbedingungen und der charakteristischen Bestrahlungswellenlänge abhängt.

### 6.1 Durchführung der Messung

Zur Bestimmung der Änderung der Strukturbreite entlang der Strukturhöhe, wurde die Strukturbreite einer kreuzförmigen Teststruktur, die in Abbildung 6.1 dargestellt ist, in unterschiedlichen Höhen gemessen. Dazu wurden die Strukturen mit Hilfe eines Mikromanipulators von der Grundplatte abgelöst und auf die Seitenfläche gekippt. Die Messung der Strukturbreite erfolgte mit einem optischen Strukturbreitenmeßgerät\*), mit dem die Helligkeitsverteilung eines Mikroskopbildes der Mikrostruktur bestimmt wird. Die Strukturbreite ergibt sich aus dem Abstand zweier Punkte gleicher Lichtintensität. Mit dieser Methode sind relative Angaben, wie sie für die Bestimmung der Änderung der Strukturbreite notwendig sind, mit hoher Genauigkeit zu ermitteln. Für Absolutmessungen ist ein geeignetes Eichnormal notwendig. Solche Eichnormale sind allerdings nur als dünne Chrommasken erhältlich. Da die Helligkeitsverteilung an diesen transparenten Chrommasken charakteristisch verschieden ist von der Helligkeitsverteilung an dicken Strukturen, sind genaue Absolutmessungen an den dicken Mikrostrukturen nicht möglich.

---

\*) MPV-CD, Fa. Leitz, Wetzlar.

Zur Bestimmung der Änderung der Strukturbreite als Funktion der Strukturhöhe wurde durch die an äquidistanten Punkten entlang der Strukturhöhe ermittelten Werte der Balkenbreite der Teststrukturen eine Ausgleichsgerade gelegt. Einzelne Meßpunkte, die durch unvermeidbare Fehler wie zum Beispiel Staubkörner oder Beschädigungen beim Ablösen der Strukturen stark von der Ausgleichsgeraden abwichen, wurden zur Bestimmung der Geradensteigung nicht herangezogen. Abbildung 6.2 zeigt die Ergebnisse dieser Messungen an einer Probe, die mit dem Gießharzsystem A3 hergestellt wurde. Die Änderung der Strukturbreite beträgt  $0.055 \mu\text{m}$  pro  $100 \mu\text{m}$  Strukturhöhe. Im folgenden werden die einzelnen Proben an Hand der Steigungen dieser Ausgleichsgeraden miteinander verglichen.

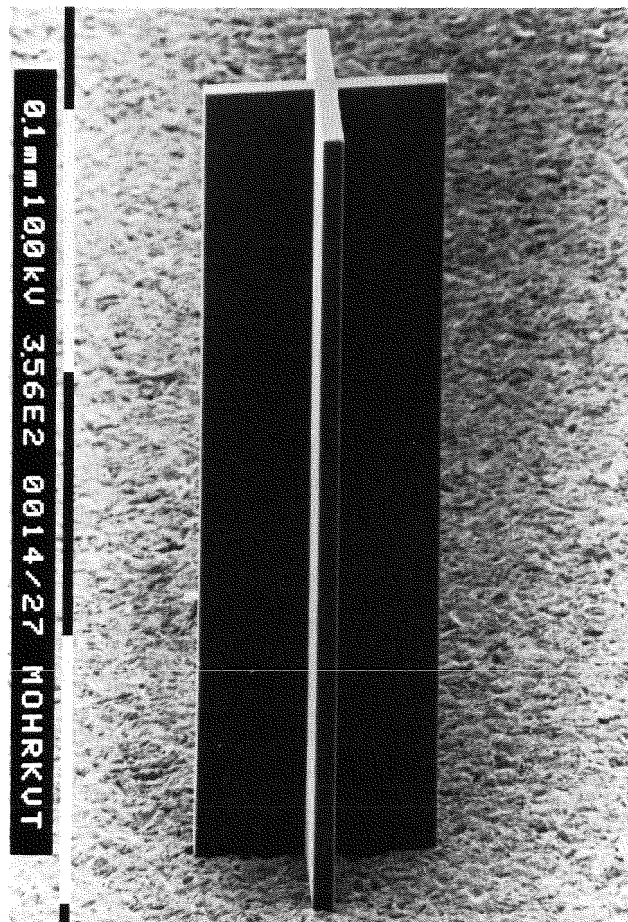


Abb. 6.1: REM-Aufnahme einer Teststruktur zur Bestimmung der Änderung der Strukturbreite entlang der Strukturhöhe. Zur Messung wird die Struktur von der Grundplatte abgelöst und auf die Seitenfläche gekippt.

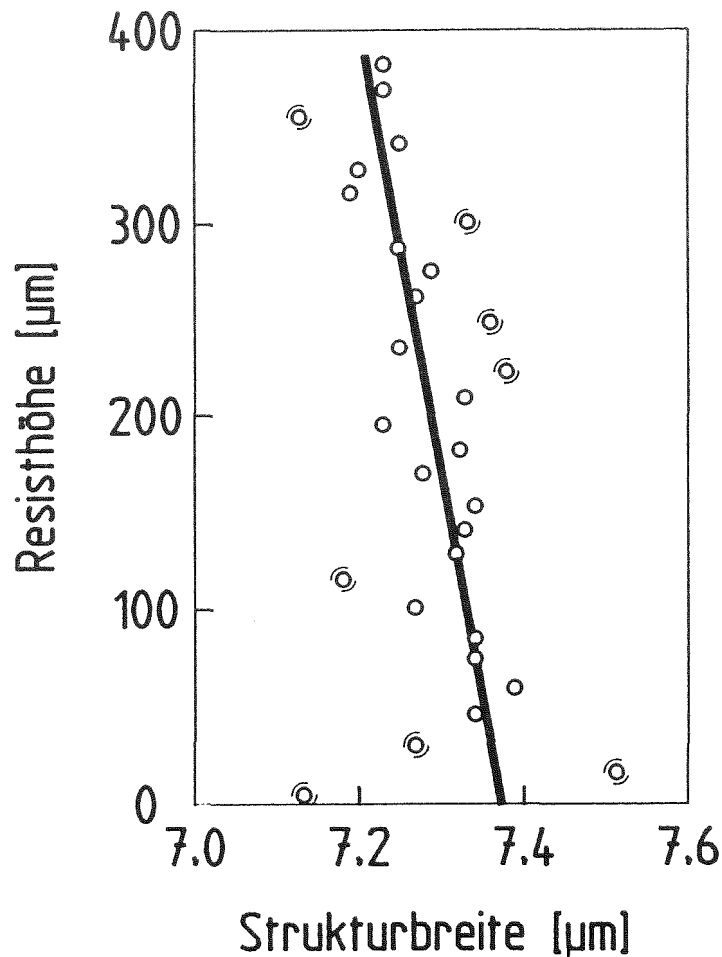


Abb. 6.2: Strukturbreite in Abhängigkeit von der Strukturhöhe für eine mit dem vernetzenden Gießharzsystem A3 hergestellte Teststruktur.

Die zu untersuchenden Proben wurden nach den in Kapitel 3.1.2 angegebenen Bedingungen hergestellt. Als Gießharz wurde bei den meisten Untersuchungen das System A3 verwendet. Die Bestrahlung erfolgte mit einer charakteristischen Wellenlänge der Synchrotronstrahlung von 0.54 nm. Zur Untersuchung des Einflusses der Elektronenenergie wurden allerdings auch einzelne Proben mit einer charakteristischen Wellenlänge von 0.4 nm bestrahlt. Dabei waren an Absorbern vor dem Resist 50 µm Kapton als Vakuumfenster sowie 25 µm Beryllium als Maskenträger eingebaut. Mit Ausnahme der Untersuchungen zum Einfluß des Entwicklers auf die Änderung der Strukturbreite wurden die Proben mit dem Lösemittelsystem E0 entwickelt. Dabei wurde der Bestrahlungsaufwand so gewählt, daß die bestrahlten Bereiche nach etwa einer Stunde bis zur Oberfläche der Grundplatte abgetragen waren.



## 6.2 Einfluß der Prozeßparameter

### 6.2.1 Entwicklungszeit

In Abbildung 6.3 ist die Änderung der Strukturweite in Abhängigkeit von der Entwicklungszeit für das Gießharzsystem A3 und für ein hochmolekulares PMMA- Plattenmaterial\*) (MW =  $1.5 \cdot 10^6$  g/mol) aufgetragen. In beiden Fällen nimmt die Änderung der Strukturweite zunächst mit zunehmender Entwicklungszeit von  $0.35 \mu\text{m}/100 \mu\text{m}$  auf etwa  $0.09 \mu\text{m}/100 \mu\text{m}$  bei einer Entwicklungszeit von 120 Minuten ab. Für sehr lange Entwicklungszeiten steigt die Änderung der Strukturweite für das Gießharz A3 wieder leicht an, während die Werte für das Plattenmaterial bei längeren Entwicklungszeiten noch geringfügig abnehmen und nach einer Entwicklungszeit von 240 Minuten etwa  $0.05 \mu\text{m}/100 \mu\text{m}$  betragen.

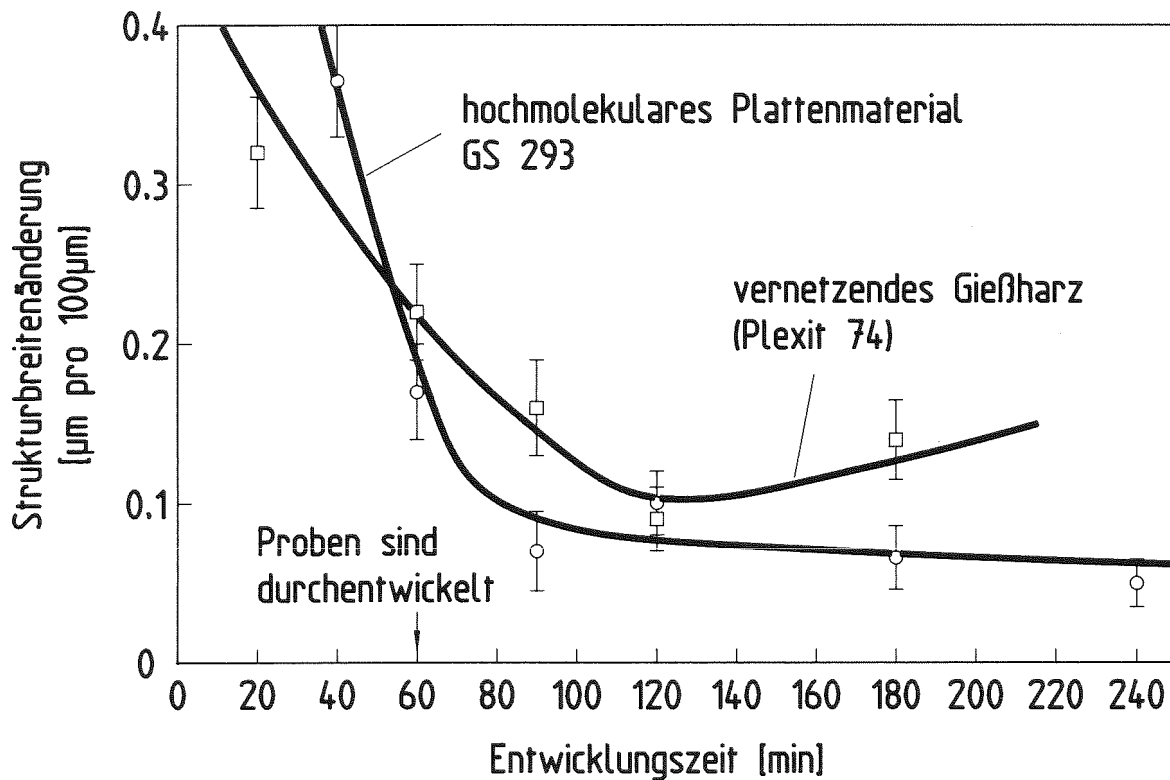


Abb. 6.3: Änderung der Strukturweite als Funktion der Entwicklungszeit für das Gießharzsystem A3 und für ein hochmolekulares Plattenmaterial.

\*) GS 293, Fa. Röhm, Darmstadt.

### 6.2.2 Gießharzzusammensetzung

Die Werte für die Änderung der Strukturbreite nach zweistündiger Entwicklungszeit sind für die untersuchten Gießharzsysteme in Tabelle 6.1 zusammengestellt. Die geringsten Werte mit  $0.04 \mu\text{m}/100 \mu\text{m}$  bis  $0.055 \mu\text{m}/100 \mu\text{m}$  ergaben sich für das hochmolekulare Plattenmaterial sowie für eine Resistschicht, die aus reinem MMA polymerisiert wurde. Bei beiden Resistschichten ist die Molekulargewichtsverteilung, die durch GPC-Messungen bestimmt wurde, unimodal. Das Peakmolekulargewicht liegt oberhalb von  $10^6 \text{ g/mol}$ , die kleinsten auftretenden Molekulargewichte liegen bei  $2 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$ . Ähnlich kleine Werte für die Strukturbreitenänderung von etwa  $0.07 \mu\text{m}/100 \mu\text{m}$  erhält man mit oligomerhaltigen Gießharzsystemen, wenn diese bei der Polymerisation vernetzt werden. Für unvernetzte Gießharzsysteme (Typ B) sind die Werte wesentlich höher, sie betragen  $0.14 \mu\text{m}/100 \mu\text{m}$ . Noch deutlich größer sind die Werte der Strukturbreitenänderung, wenn dem Gießharzsystem B2 zur Verbesserung von Haftung und Empfindlichkeit 10 Gewichtsprozent Hydroxyethylmethacrylat hinzugegeben wurden. Die Oberfläche des unbestrahlten Bereiches weist eine Vielzahl von Poren auf, was auf einen deutlichen Angriff des unbestrahlten Bereiches schließen läßt.

Gießharzsystem		Änderung der Strukturbreite pro $100 \mu\text{m}$
A3	0,8 % BPO	$0,07 \pm 0,02$
A8	0,5 % BPO, 1 % DMA, 0,5 % TEDMA	0,09
B2	0,5 % BPO, 0,5 % DMA	$0,14 \pm 0,02$
B2*	0,5 % BPO, 0,5 % DMA, 10 % HEMA	0,24
	GS-Plattenmaterial	0,055
	MMA (0,4 % AIBN)	0,04

Tabelle 6.1: Änderung der Strukturbreite entlang der Strukturhöhe für die verschiedenen untersuchten Gießharzzusammensetzungen.

### 6.2.3 Entwicklerzusammensetzung

In Tabelle 6.2 sind die Werte für die Änderung der Strukturbreite entlang der Strukturhöhe zusammengestellt, die sich bei der Verwendung unterschiedlicher

Entwickler ergeben. Zusätzlich ist für die einzelnen Entwicklersysteme in dieser Tabelle die Dosis angegeben, bei der kein weiterer Abtrag des bestrahlten Bereiches erfolgt. Mit Ausnahme der im Entwicklersystem E3 entwickelten Proben ergeben sich keine wesentlichen Unterschiede bezüglich der Strukturbreitenänderung bei den einzelnen Entwicklersystemen. Die Werte für die Strukturbreitenänderung liegen zwischen  $0.06 \mu\text{m}/100 \mu\text{m}$  und  $0.09 \mu\text{m}/100 \mu\text{m}$ . Ein systematischer Zusammenhang zwischen Grenzdosis und Strukturbreitenänderung ist auf Grund dieser Untersuchungen nicht festzustellen.

Entwickler	Änderung der Stukturbreite pro $100 \mu\text{m}$	Grenzdosis $\text{kJ} / \text{cm}^3$
E0	$0,07 \pm 0,02$	$1,6 \pm 0,2$
E1	0,08	$< 1,0$
E2	0,09	1,1
E3	0,21	1,3
E4	0,06	-
E5	0,06	$< 1,8$ (bei $30^\circ\text{C}$ )

Tabelle 6.2: Änderung der Strukturbreite entlang der Strukturhöhe für die einzelnen untersuchten Entwicklersysteme. Neben der Stukturbreitenvariation wird die für den Entwickler ermittelte Dosis, bis zu der entwickelt werden kann, angegeben.

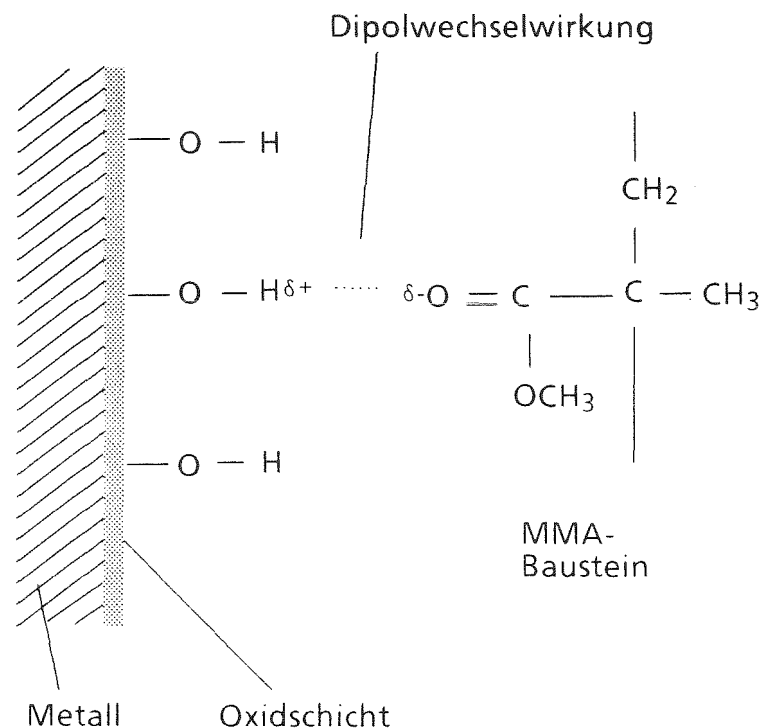
#### 6.2.4 Charakteristischen Wellenlänge der Synchrotronstrahlung

Die Untersuchungen zum Einfluß der charakteristischen Wellenlänge der Synchrotronstrahlung auf die Strukturbreitenänderung wurden an Proben durchgeführt, die mit dem Gießharzsystem A3 hergestellt und im Entwickler E0 entwickelt wurden. Bei einer Verminderung der charakteristischen Wellenlänge von  $0.54$  auf  $0.4 \text{ nm}$  betrug der aus Messungen an mehreren Proben sich ergebende Mittelwert für die Strukturbreitenänderung  $0.06 \mu\text{m}/100 \mu\text{m}$  gegenüber  $0.07 \text{ m}/100 \mu\text{m}$ . Dieser etwas kleinere Mittelwert läßt trotz der Ungenauigkeit, mit der dieser Wert bestimmt werden kann, auf eine Abnahme der Strukturbreitenänderung bei abnehmender charakteristischer Wellenlänge schließen. Dies spiegelt die Ergebnisse der Berechnungen zur Fresnel-Beugung wieder, die in diesem Wellenlängenbereich den größten Beitrag zur Änderung der Strukturbreite liefert.

## 7. Haftung von Mikrostrukturen auf metallischen Oberflächen

Zur Durchführung der Galvanoformung müssen die röntgenlithografisch erzeugten Mikrostrukturen nach dem Entwicklungsprozeß ausreichend fest auf einer elektrisch leitfähigen Grundplatte haften. Die Haftung von Kunststoffen auf metallischen Oberflächen kann über eine formschlüssige Verbindung des Kunststoffes in einer rauhen oder porösen Oberfläche erfolgen, die entweder durch mechanisch abrasive Oberflächenbearbeitungsverfahren, wie Läppen oder Sandstrahlen, oder durch chemische Ätz- und Oxidationsverfahren erzeugt werden kann /32-34/.

Neben dieser rein physikalischen Verklammerung kann die Haftung auch auf chemischen Bindungen oder auf intermolekularen Kräften, wie Dipol-Dipol-Wechselwirkung, Wasserstoffbrückenbildung oder van-der-Waals-Kräfte, beruhen. Bei diesen Haftmechanismen ist davon auszugehen, daß die Oberfläche von Metallen bei der Lagerung an Luft je nach Reaktionsfähigkeit oxidiert und im obersten Bereich durch Adsorption von Wasser hydrolysiert ist. Die intermolekulare Wechselwirkung erfolgt beim PMMA dann zwischen den OH-Gruppen der metallischen Oberfläche und dem polaren Sauerstoff am Acrylatrest /35/.



Haftmechanismus Metall-PMMA

Die intermolekularen Kräfte zur aufpolymerisierten Resistschicht können verbessert werden, wenn auf die Metalloberfläche eine haftvermittelnde Kunststoffschicht aufgebracht wird, die mit der Oxidschicht der Metalloberfläche chemische Bindungen eingeht. Zusätzlich können dadurch intramolekulare Kräfte auftreten. Ein typisches Beispiel für eine solche haftvermittelnde Schicht ist das in der Halbleiterlithographie verwendete Hexamethyldisilazan (HMDS) /20/.

Besitzt die aufgebrachte haftvermittelnde Schicht zusätzlich reaktive Seitenketten, so können diese bei der Polymerisation des aufgegossenen Polymers in die Polymermatrix eingebaut werden. Es ergibt sich damit eine chemische Verbindung zwischen Metall und Polymerschicht. Bekannte Beispiele solcher Haftvermittler sind Silane oder organische Titanate /36/. Auf dem selben Mechanismus beruht die Haftung, wenn der chemische Haftvermittler direkt dem Gießharz zugegeben wird. Er kann nach der Polymerisation allerdings in der gesamten Resistschicht verteilt sein und deren Eigenschaften beeinflussen.

## 7.1 Untersuchungsmethode

Im Rahmen der Arbeit wurden verschiedene Methoden zur Verbesserung der Haftung von Mikrostrukturen untersucht. Um die Haftung zu beurteilen, wurde geprüft, ob die Resistschichten nach der Polymerisation und nach dem Temperprozeß noch ausreichend fest auf der Oberfläche hafteten. War dies der Fall, wurde getestet, ob die Schichten auch bei der Anwendung von Schälkräften nicht abzulösen waren.

Da auch bei Proben, die diesen Prüfungen standhielten, nicht sicher ist, daß Mikrostrukturen ausreichend fest haften, wurden mit Hilfe der Röntgentiefenlithografie Säulenstrukturen, mit kreis- oder sternförmigem Querschnitt erzeugt, wobei die Durchmesser 5 µm, 10 µm, 50 µm, 100 µm, 200 µm, und 500 µm betragen. Die Abbildung 7.1 zeigt gut haftende Säulen mit 5 µm Durchmesser und 100 µm Höhe.

Diese Strukturen sind während des Entwicklungsprozesses unvermeidbaren Kräften ausgesetzt, die von der Art der Anströmung der Strukturen abhängen. Während des Trockenvorganges treten Kräfte durch Oberflächenspannungen auf, die von den Benetzungseigenschaften des Entwicklers und des verwendeten Spülmittels bestimmt werden. Sie führen bei unzureichender Haftung dazu, daß sich die Mikrostrukturen, nachdem sie vollständig frei entwickelt sind, von der Grundplatte ablösen. Aufgrund dieser Tatsache kann die Haftqualität daran

beurteilt werden, bis zu welchem minimalen Durchmesser die Strukturen noch haften. Traten Haftprobleme nur bei den Strukturen mit 5  $\mu\text{m}$  Durchmesser auf, so wurde der prozentuale Anteil der nicht haftenden Strukturen als Maß für die Qualität der Haftung herangezogen.

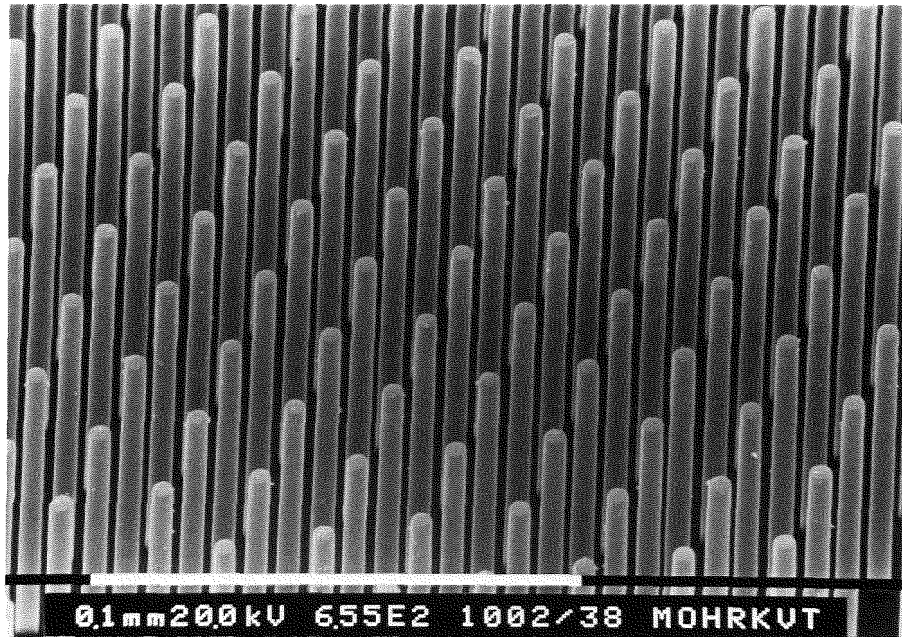


Abb. 7.1: Mikrosäulen mit einem Durchmesser von 5  $\mu\text{m}$  und einer Höhe von 100  $\mu\text{m}$  zur Bestimmung der Hafteigenschaften unterschiedlicher Haftverbindungen.

Zur Bestimmung der Oberflächenrauigkeit wurde die maximale Rauhtiefe und die mittlere Rauigkeit  $R_a$  der verschiedenen untersuchten Oberflächen mit einem Tastschnittgerät\* ermittelt, dessen Tastspitze einen Verrundungsradius im Submikrometerbereich ( $< 1 \mu\text{m}$ ) hat. Die chemische Zusammensetzung der Oberflächen der oxidierten Titanschichten wurde mit Hilfe der Augerelektrospektroskopie (AES) und der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht /37/. Tiefenprofile von den in der oxidierten Schicht vorhandenen Elementen wurden durch sukzessives Sputterätzen der Titanschicht und anschließende Analyse mit Hilfe von AES gewonnen.

---

\*) Dektak 2A, Fa. Sloan

## 7.2 Methoden zur Haftverbesserung

### 7.2.1 Mechanisch abrasive Oberflächenvorbehandlung

Die Untersuchungen zur Haftung auf mechanisch abrasiv vorbehandelten Oberflächen wurden mit dem Gießharzsystem A<sub>3</sub> durchgeführt, das bereits einen geringen Anteil eines internen Haftvermittlers enthält.

Auf polierten Oberflächen, deren mittlere Rauigkeit  $R_a$  geringer als 20 nm ist, löste sich die polymerisierte Schicht nach dem Tempern von der Oberfläche ab, unabhängig davon, ob die Oberfläche aus galvanisch abgeschiedenem Gold oder Nickel, beziehungsweise aus aufgesputtertem Titan bestand. Die Resistschicht löste sich ebenfalls selbständig von der polierten Oberfläche eines Siliziumwafers oder einer V2A-Platte ab.

Auf den geläppten oder sandgestrahlten Oberflächen war die Haftung um so besser, je rauher die Oberflächen waren. Auf geläppten Oberflächen, deren  $R_a$ -Wert etwa 250 nm und deren  $R_T$ -Wert 2  $\mu\text{m}$  betrug, hafteten Strukturen deren Durchmesser größer oder gleich 50  $\mu\text{m}$  ist. Auf sandgestrahlten Oberflächen, mit einem  $R_a$ -Wert von etwa 0,5  $\mu\text{m}$  und einem  $R_T$ -Wert von etwa 4  $\mu\text{m}$ , war die Haftung von Strukturen mit einem Durchmesser von 10  $\mu\text{m}$  ausreichend, von den Strukturen mit 5  $\mu\text{m}$  Durchmesser lösten sich weniger als 20 % ab. Wie in Abbildung 7.2 zu sehen, ist die Kunststoffstruktur in der rauhen sandgestrahlten Oberfläche verzahnt.

Die Tatsache, daß sich die Resistschichten von weniger rauhen Oberflächen nach dem Tempern ablösen, deutet daraufhin, daß die beim Tempern entstehenden Spannungen von den Haftkräften nicht mehr aufgenommen werden können. In Abb. 7.3 werden die Folgen der Spannungen der in Abb. 7.3 dargestellten strukturierten Probe besonders deutlich. Gezeigt ist eine Wabenstruktur, die aufgrund eines lokalen Fehlers in der Resistschicht gerissen ist und die nicht ausreichend fest auf der Grundplatte haftete. Sie wurde aus der ursprünglichen Lage verschoben. Auf der Grundplatte ist deutlich der Abdruck der ursprünglich haftenden Wabenstruktur zu erkennen.

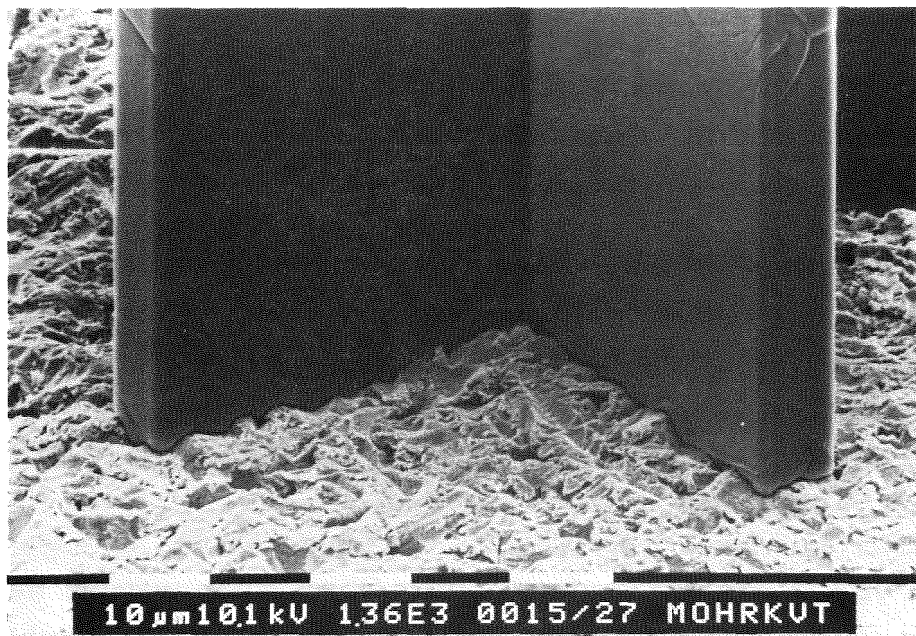


Abb. 7.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Mikrostruktur auf einer sandgestrahlten V2A-Oberfläche. Gut zu sehen ist die Verzahnung zwischen Kunststoff und Metalloberfläche.

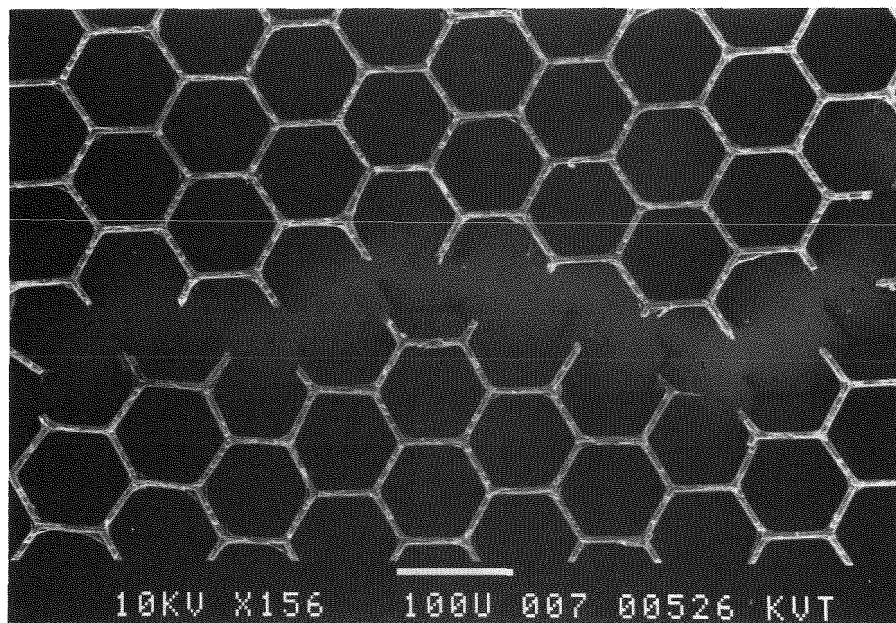


Abb. 7.3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer von der Grundplatte abgelösten Wabenstruktur aus PMMA.



### 7.2.2 Chemische Vorbehandlung von Titanoberflächen

Die Güte der Haftung auf chemisch vorbehandelten Titanoberflächen ist je nach Vorbehandlungsverfahren unterschiedlich. Auf Proben, die entweder nach dem CAA-Prozeß oder nach dem FPL-Prozeß oxidiert wurden ( siehe Kapitel 3.1.1 ), hafteten die polymerisierten Schichten nach dem Tempern nicht ausreichend fest. Dies war auch bei der Oxidation mit Wasserstoffperoxid bei kleinen Oxidationszeiten der Fall. Bei Oxidationszeiten zwischen 6 und 20 Minuten war die Haftung der Teststrukturen bis zum kleinsten Durchmesser von 5  $\mu\text{m}$  gut. Betrug die Oxidationszeit bei einer Titanschichtdicke von 1  $\mu\text{m}$  mehr als 20 Minuten, so ergaben sich erneut Haftprobleme. Da die Oxidation mit einem Ätzabtrag verbunden ist, der für die Titanschichten mit geschlossenen Korngrenzen etwa 0.05  $\mu\text{m}/\text{min}$  betrug, ist nach diesen langen Oxidationszeiten die Kupferoberfläche teilweise freigelegt, so daß es zu keiner ausreichenden Haftverbindung mehr kommen kann. Diese Ergebnisse bezüglich der Haftung wurden bestätigt, wenn während der Polymerisation ein Druck von 100 bar auf dem Gießharz anstand.

Die Rauigkeit der Oberflächen der unterschiedlich lange oxidierten Proben erscheint nach den ermittelten Werten für  $R_a$  und  $R_T$  nur geringfügig größer als die der unbehandelten Proben. Auf den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen erkennt man jedoch, daß die Oberfläche wesentlich stärker strukturiert ist. Im Gegensatz zu der äußerst glatten Oberfläche der unbehandelten Proben (Abb. 7.4), hat die Oberfläche nach der Oxidation eine feinkörnige Gestalt (Abb. 7.5).

Die Tiefenprofile der oxidierten Schichten zeigen, daß die Oxidschichtdicke mit zunehmender Oxidationszeit zunimmt (Abb. 7.6). Ausgehend von einer natürlichen Oxidschichtdicke bei unbehandelten Proben von etwa 3 nm beträgt die Oxiddicke nach einer Oxidationszeit von beispielsweise sechs Minuten etwa 30 nm. Da sich der Übergangsbereich vom Oxid zum Metall mit zunehmender Oxidationszeit nur unwesentlich verbreitert, kann davon ausgegangen werden, daß die Oxidation gleichmäßig verläuft und daß die gebildete Oxidschicht homogen ist.

Mit Hilfe von XPS konnte nachgewiesen werden, daß es sich bei dem bei der Oxidation gebildeten Oxid im Oberflächenbereich wie im Falle der natürlichen Oxidschicht um  $\text{TiO}_2$  handelt. Beide Oberflächen sollten sich somit chemisch gleich verhalten.

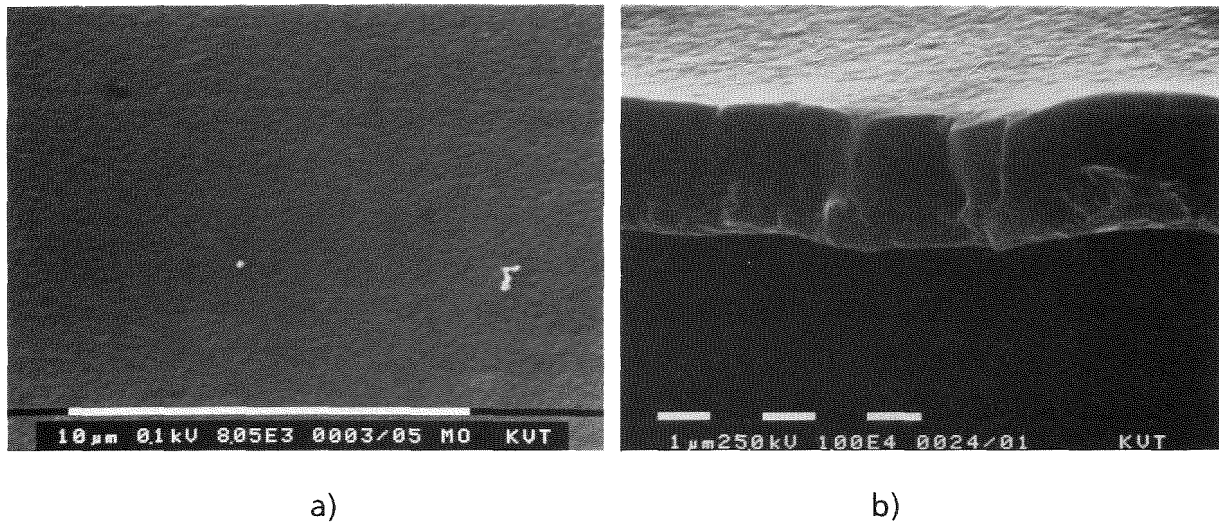


Abb. 7.4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer unbehandelten gesputterten Titanoberfläche mit geschlossenen Korngrenzen  
a) Oberflächenaufnahme  
b) Bild der Bruchkante

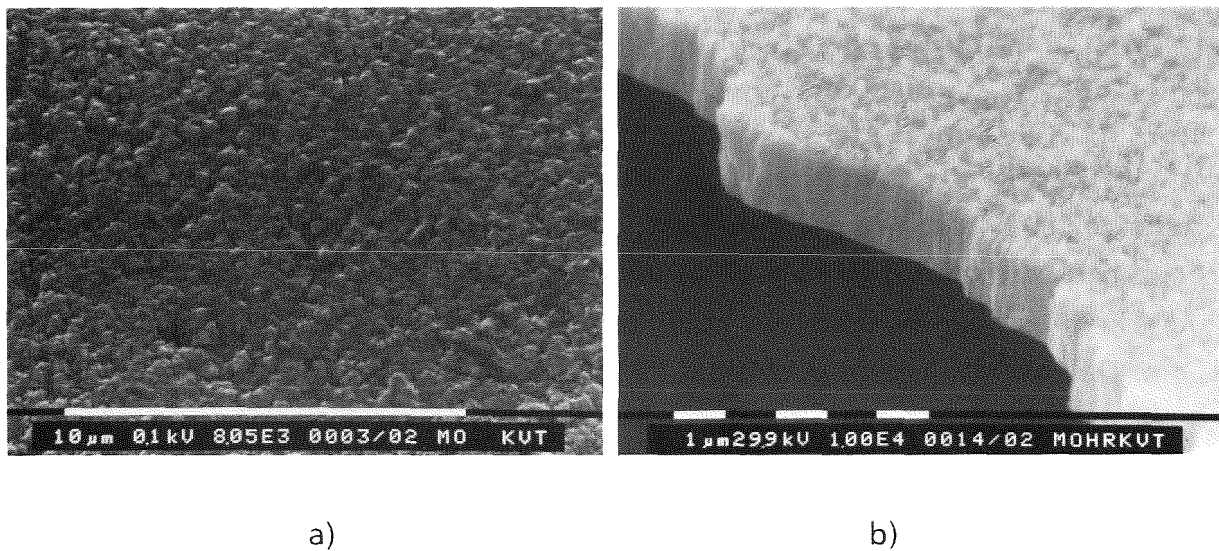


Abb. 7.5: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer sechs Minuten lang oxidierten Titanoberfläche.  
a) Oberflächenaufnahme,  
b) Bild der Bruchkante

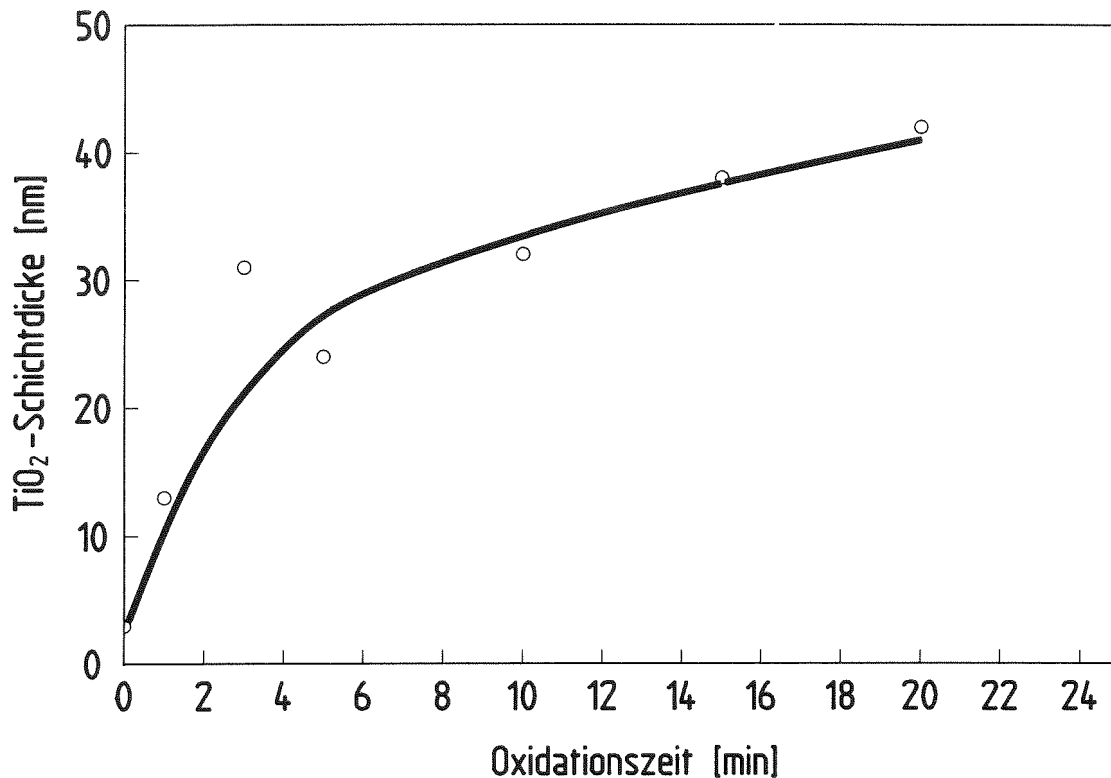
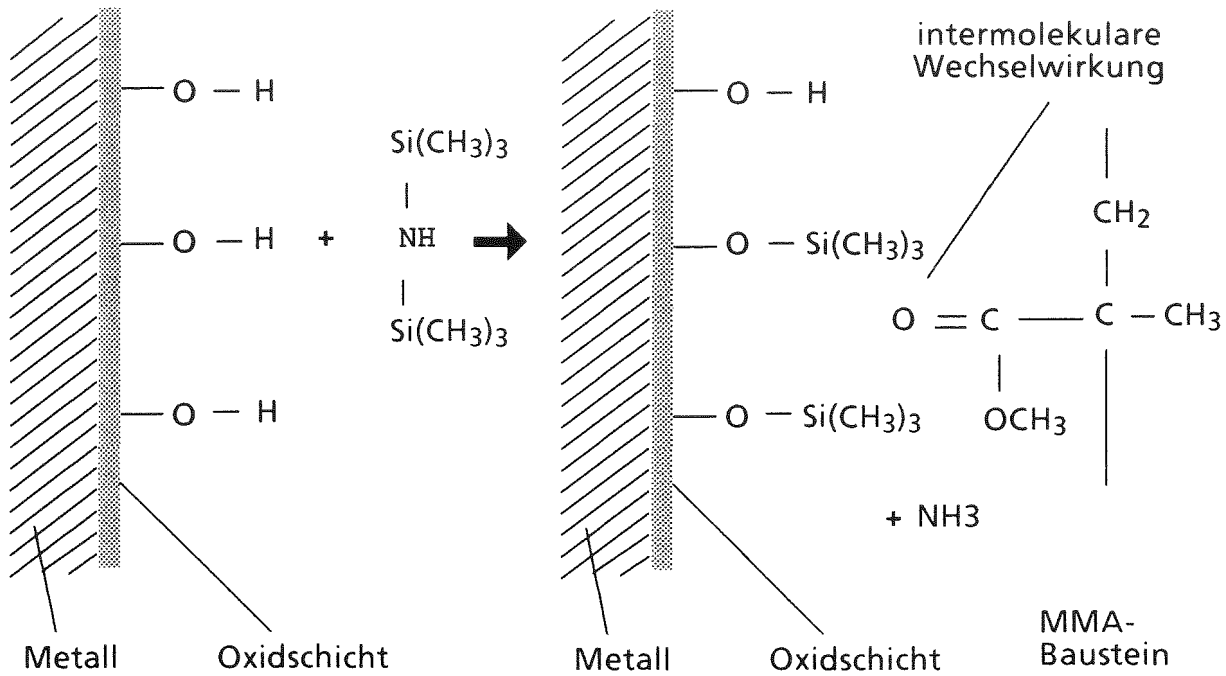


Abb. 7.6: Oxidschichtdicke als Funktion der Oxidationszeit auf gesputterten Titanoberflächen, die so hergestellt wurden, daß geschlossene Korngrenzen entstanden.

### 7.2.3 Haftvermittelnde Schichten

Durch haftvermittelnde Schichten kann die Haftung auf Oberflächen mit geringer Rauigkeit verbessert werden. Um dies zu untersuchen, wurde HMDS oder eine PMMA-Lösung (siehe Kapitel 3.2.2) auf einige der glatten Oberflächen aufgebracht. HMDS reagiert dabei unter Abspaltung von Ammoniak mit der Hydroxidschicht an der Metalloberfläche und bildet eine Oxanbindung. Dadurch bildet sich ein chemisch gebundener organischer Film auf dem Metall. Die intermolekularen Kräfte zur aufpolymerisierten Resistschicht sollten wesentlich stärker sein, als die Kräfte zwischen Resistschicht und unbeschichteter Metalloberfläche /38/. Außerdem wird beim Aufbringen des HMDS-Filmes das auf der Metalloberfläche adsorbierte Wasser, das sich negativ auf die Haftung auswirken kann, verdrängt /39/.

Obwohl über diesen Haftvermittler eine bessere Haftung des Resistes auf glatten Oberflächen zu erwarten ist, lösten sich die polymerisierten Schichten bereits nach dem Tempern der Proben von einer polierten V2A- oder einer Siliziumoberfläche ab.



#### Haftmechanismus. Metall-HMDS-PMMA

Beim Aufbringen der Polymerlösung sollten die Polymerketten der niederviskosen Lösung besser in Mikroporen der Oberflächen eindringen können. Es ergibt sich damit ein in der Oberfläche verzahnter Kunststoffilm. Zwischen der aufpolymerisierten PMMA-Schicht und der aufgeschleuderten Schicht entsteht eine gute Haftverbindung durch Verknäulen der Polymerketten und durch starke intramolekulare Kräfte. Entgegen dieser Hypothese konnte die Haftung mit dieser haftvermittelnden Schicht bei der direkten Polymerisation auf polierten V2A-Oberflächen auch nicht merklich verbessert werden. Bereits die polymerisierten Schichten lösten sich beim Tempern der Proben von der Grundplatte ab. Auf oxidierten Titanoberflächen, die wie beschrieben eine mikroporöse Oberfläche besitzen, war die Haftung bei vorheriger Beschichtung der Oberfläche mit diesem Haftvermittler geringfügig besser.

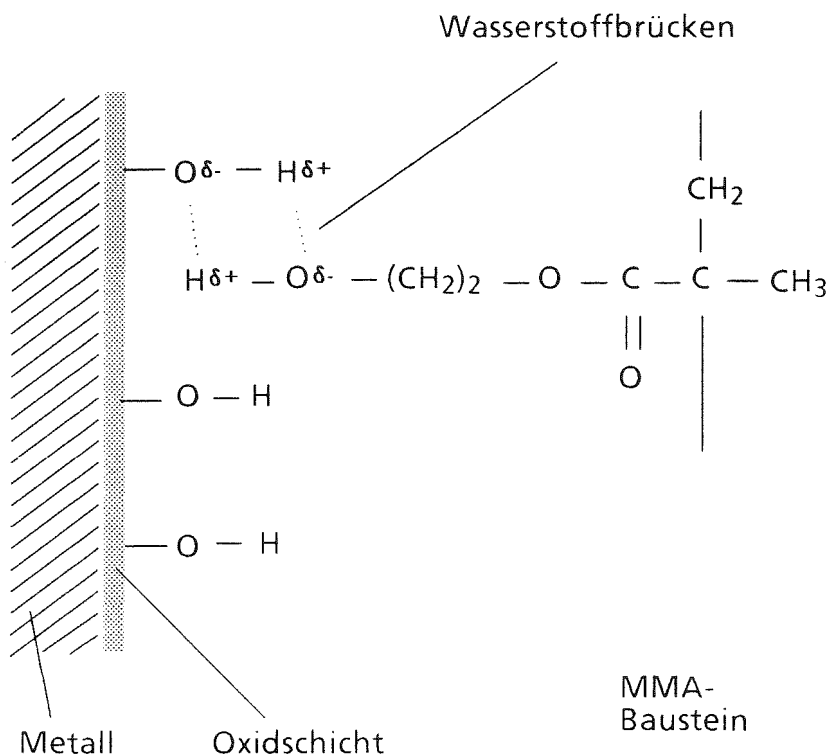
#### 7.2.4 Interne Haftvermittler

Die Untersuchung der Auswirkung eines internen Haftvermittlers auf die Hafteigenschaften der Mikrostrukturen erfolgte mit dem Gießharz B2 (siehe Kapitel 3.1.2), dem die haftvermittelnden Substanzen in geringen Konzentrationen zugegeben wurden. Als Grundplatten wurden dabei polierte V2A-Platten oder Siliziumwafer verwendet.

Die Verbesserung der Haftung bei der Verwendung von internen Haftvermittlern kann entweder auf stärkeren intermolekularen Kräften oder aber auf chemischen Bindungen zu der Metalloberfläche beruhen. Dabei kann sich eine bessere Haftverbindung ergeben, wenn der Haftvermittler nicht nur in die Polymermatrix eingebettet, sondern direkt in diese mit einpolymerisiert wird. Im folgenden wird für die untersuchten internen Haftvermittler zunächst der Haftmechanismus erläutert; anschließend werden die jeweiligen Ergebnisse, die mit diesen Haftvermittlern erzielt wurden, dargelegt.

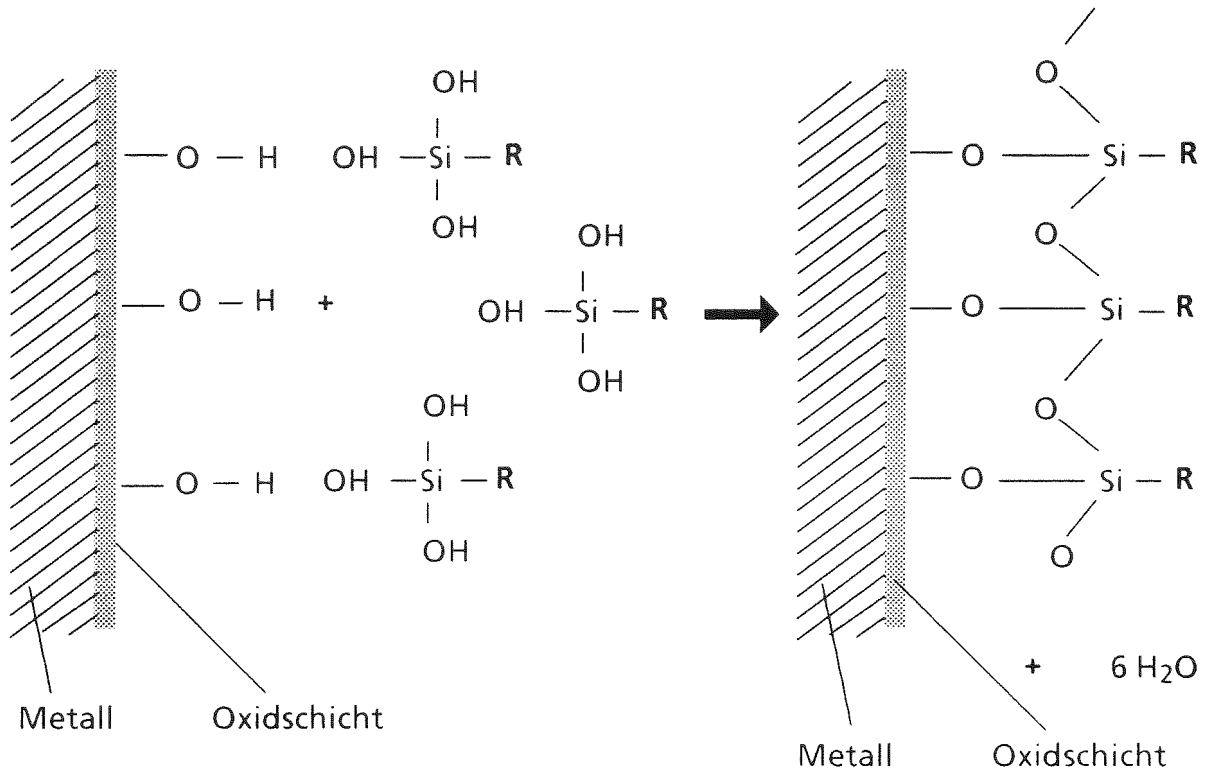
### Hydroxyethylmethacrylat (HEMA)

Hydroxyethylmethacrylat enthält am Ende der Esterseitenkette eine stark polare OH-Gruppe, die über eine Wasserstoffbrückenbindung mit dem Hydroxid der metallischen Oberfläche wechselwirken kann. Über die reaktive C=C- Doppelbindung wird das HEMA in die Polymermatrix einpolymerisiert.



Haftmechanismus Metall-HEMA

Trotz dieser starken intermolekularen Wechselwirkung konnten auf polierten V2A-Platten nur mit HEMA-Anteilen größer als 8 % Strukturen bis zu einem Durchmesser größer als 50 µm haftend hergestellt werden. Bei geringeren Zusätzen lösten sich bereits die polymerisierten Schichten ab.

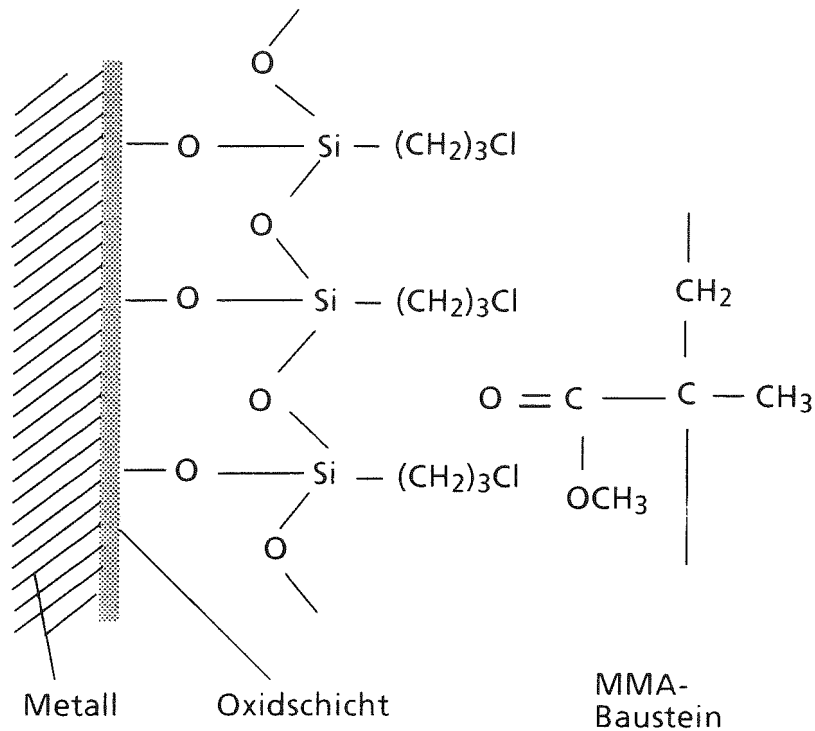


Haftmechanismus Metall-Silane

### Chloropropyltrimethoxysilan ( CMO )

Bei den als Haftvermittlern verwendeten Silanen erfolgt zunächst eine Hydrolyse des Silans zum Silanol, wobei Methanol abgespalten wird. Die Silanolgruppen reagieren über eine Kondensationsreaktion mit der hydrolysierten Oxidschicht der Metalloberfläche zu einer Siloxanverbindung. Da gleichzeitig eine Autokondensation zweier Silanolgruppen stattfinden kann, bildet sich ein an die Metalloberfläche gebundenes Netzwerk aus Siloxanen /40/. Da CMO keine reaktive Kette enthält, kann es bei der Polymerisation des Gießharzes nur in die Polymermatrix eingebettet werden. Es erfolgt aber keine chemische Bindung zur Polymermatrix.,

R =  $-(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$  für Chloropropyltrimethoxysilan



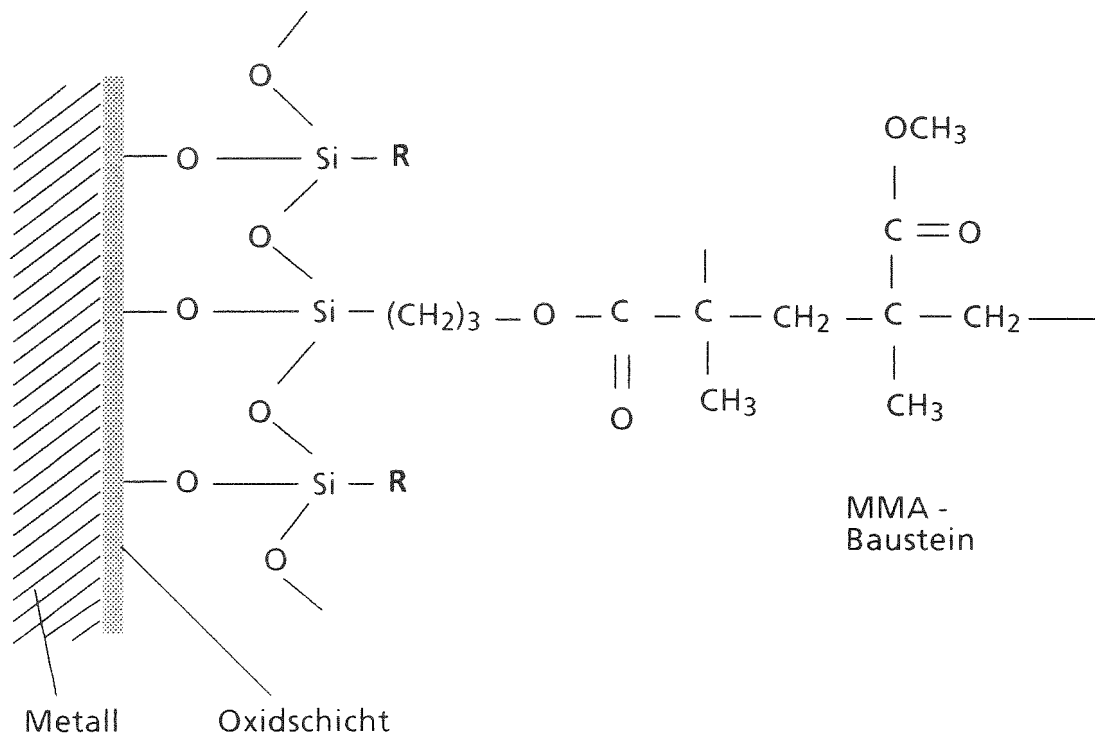
### Haftmechanismus Metall-CMO-PMMA

Resistschichten, die CMO als Haftvermittler enthielten hafteten auf Siliziumoberflächen nicht ausreichend. Auf polierten V2A- Oberflächen hafteten Strukturen deren Durchmesser größer als  $10\ \mu\text{m}$  war.

### Methacryloxypropyltrimethoxysilan ( MEMO )

Die chemische Bindung zum Metallsubstrat erfolgt bei MEMO genau wie bei CMO. Unterschiede ergeben sich dagegen beim Verhalten gegenüber dem Polymer. Durch die reaktive  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung in seinem organischem Rest kann MEMO in die Polymermatrix eingebaut werden, so daß sich eine feste chemische Verbindung zwischen Resistschicht und Metalloberfläche ergibt.

$R = -(CH_2)_3OOC(CH_3)CH_2$  für Methacryloxypropyltrimethoxysilan



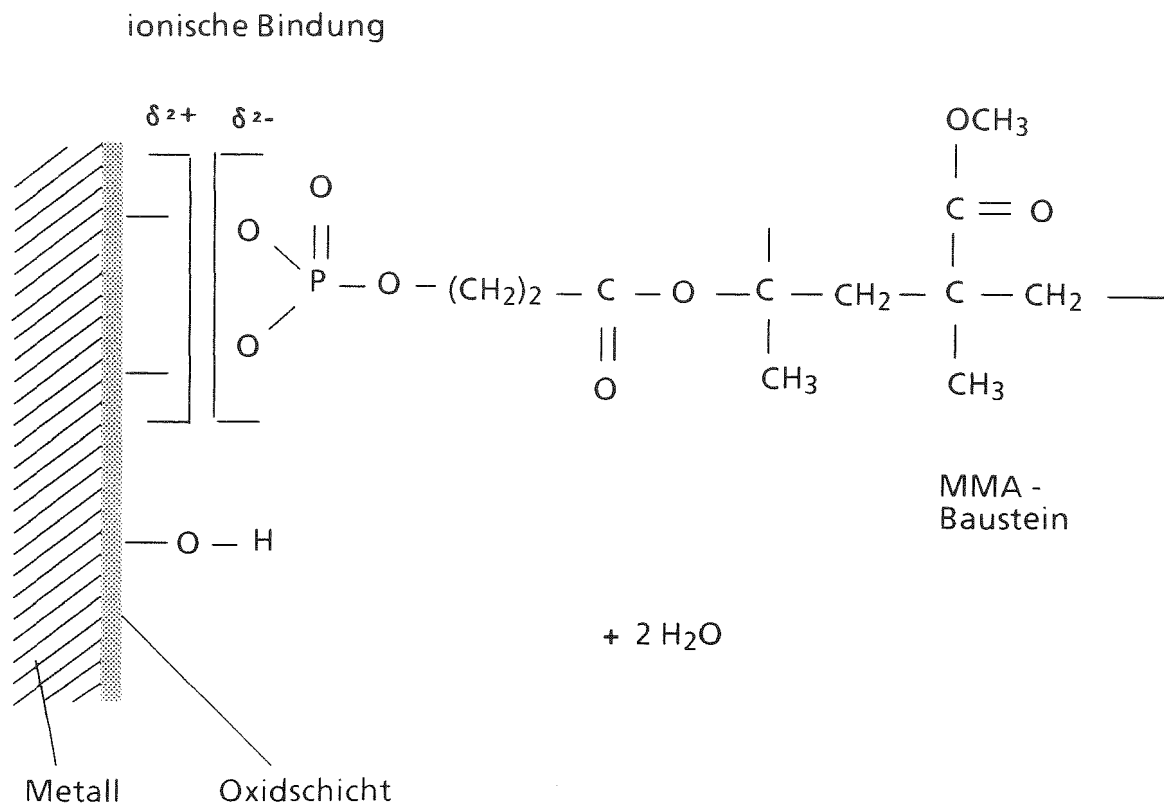
#### Haftmechanismus Metall-MEMO-PMMA

Wurden die Resistschichten mit diesem Haftvermittler hergestellt, so hafteten auf polierten V2A-Oberflächen die kleinsten Strukturen mit einem Durchmesser von 5  $\mu\text{m}$  ausreichend fest. Auf Siliziumoberflächen konnten Strukturen bis zu einem Durchmesser von 10  $\mu\text{m}$  haftend hergestellt werden. Probleme ergaben sich bei den Strukturen mit 5  $\mu\text{m}$  Durchmesser.

#### Hydroxyethylmethacrylphosphat (HEMA-Phosphat)

Bei HEMA-Phosphat endet die Esterseitenkette mit einem Phosphorsäureanhydrid. Dieses bildet mit der Metalloberfläche ein Phosphat, so daß eine ionische Bindung vorliegt. Möglicherweise kommt es auch zu einer Komplexbildung mit dem Metall. Über die C=C-Doppelbindung wird HEMA-Phosphat in die Polymermatrix eingebunden, so daß genau wie bei MEMO eine feste chemische Verbindung zwischen Metall und Kunststoffschicht vorliegt.





### Haftmechanismus Metall-HEMA-Phosphat-PMMA

Bei der Verwendung dieses Haftvermittlers hafteten sowohl auf polierten V2A-Oberflächen, als auch auf Siliziumoberflächen die kleinsten Strukturen mit einem Durchmesser von 5 µm ausreichend fest. Bei aufgeklebten Siliziumwafern, war die Haftung so gut, daß es beim Temperprozeß teilweise zu Brüchen des Wafers kam, ohne daß sich die polymerisierte Schicht ablöste.

Bei den untersuchten haftvermittelnden Substanzen ergab sich auf Goldoberflächen keine ausreichend feste Haftung. Die polymerisierte Schicht ließ sich durch geringe Schälkräfte ablösen. Dies zeigt daß die internen Haftvermittler nur auf reaktiven Oberflächen wirksam sein können.

## 8. Diskussion

Im Rahmen der Entwicklung des LIGA- Verfahrens wurden in der vorliegenden Arbeit die Defektursachen und die Genauigkeit der Strukturübertragung bei der Röntgentiefenlithografie mit Synchrotronstrahlung analysiert. Es wurde an unterschiedlichen Mikrostrukturen gezeigt, daß durch direkte Polymerisation des Kunststoffes auf der Grundplatte diese Mikrostrukturen defektfrei und fest haftend auf glatten Metalloberflächen herstellbar sind. Die Änderung der Strukturbreite beträgt bei einer Strukturhöhe von 500  $\mu\text{m}$  über der gesamten Höhe weniger als 0.2  $\mu\text{m}$ , was praktisch der von der Theorie /4/ zu erwartenden Strukturgenauigkeit entspricht. Durch eine Vielzahl von Experimenten konnten präzise Vorschriften zur Herstellung von Mikrostrukturen mit Röntgentiefenlithografie erarbeitet werden, die eine optimale Anpassung des Herstellungsprozesses an die speziellen Gegebenheiten unterschiedlicher Mikrostrukturprodukte erlauben. Als Grundregel kann aus den Experimenten abgeleitet werden, daß die Resistschicht spannungsarm, mit sehr geringem Restmonomeranteil und mit möglichst hohem mittleren Molekulargewicht auf die metallische Grundplatte aufpolymerisiert werden muß. Aus der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Analyse wird aber auch deutlich, daß sich Änderungen der Prozeßparameter in unterschiedlicher Weise auswirken und eine Separierung der unterschiedlichen Parameter bei der Optimierung des Prozesses nicht möglich ist. Im folgenden wird auf diese Zusammenhänge näher eingegangen.

Spannungen in der Resistschicht entstehen beim Abkühlen nach dem Tempern oder Warmhärten der Proben durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Metall und Polymer. Durch langsames Abkühlen kann man eine gewisse Spannungsrelaxation erreichen, jedoch können die Spannungen nicht vollständig abgebaut werden. Die Verwendung von mit Metall gefüllten Kunststoffplatten als Substrat zur Anpassung der Ausdehnungskoeffizienten ist zwar prinzipiell denkbar und führt auch zu einer geringeren Spannungsrißbildung, ist aber aus Gründen der Maßhaltigkeit der Grundplatte während der Bestrahlung problematisch. Da bei der Polymerisation des Gießharzes bei Raumtemperatur das Gießharz nicht vollständig polymerisiert, und demzufolge die Resistschichten einen hohen Restmonomeranteil und eine niedrige Erweichungstemperatur aufweisen, kann auf den Tempervorgang bei den in dieser Arbeit verwendeten Gießharzsystemen nicht verzichtet werden.

Der Restmonomeranteil getemperter Resistschichten nimmt mit zunehmendem Härtergehalt ab. Deshalb könnte es zunächst günstig erscheinen, den Resist mit

hohem Härtergehalt zu polymerisieren. Dies hat aber ein Absinken des mittleren Molekulargewichtes zur Folge. Der relativ hohe niedermolekulare Anteil im Polymer führt zu einer niedrigen Erweichungstemperatur der Resistschichten und zu einer Verschlechterung der Strukturgenauigkeit; die Spannungsrißbildung nimmt zu. Um den gegenläufigen Anforderungen gerecht zu werden, erwies es sich als günstig, Plexit 74 mit etwa 0.8 % und Plexit 60 mit etwa 1.5 % Härteranteil zu polymerisieren. Diese Unterschiede im optimalen Härtergehalt dürfte vermutlich auf unterschiedliche Initiatoren der Gießharzsysteme zurückzuführen sein, die neben dem Härtergehalt den Polymerisationsverlauf und damit den Restmonomergehalt beeinflussen. Die Vernetzung spielt hierbei keine Rolle, wie durch vergleichende Messungen gezeigt wurde.

Beim Kalthärten des Gießharzes ohne anschließendes Tempern ergibt sich außerdem das Problem, daß die Spannungen auf Grund des bei der Polymerisation auftretenden Schwundes nicht abgebaut werden können, da eine ausreichende Relaxation der Spannungen erst in der Nähe der Glasübergangstemperatur möglich ist. Eine Verminderung des Schwundes durch Erhöhen des Feststoffgehaltes im Gießharz ist ebenfalls kaum möglich, da die zulässige Verarbeitungviskosität des Gießharzes überschritten würde. Durch die Verwendung eines Feststoffes mit geringem mittleren Molekulargewicht könnte bei gleicher Viskosität dessen Anteil im Gießharz zwar erhöht werden, doch bereits bei den verwendeten Gießharzen ergibt sich eine deutliche Überlappung zwischen dem niedermolekularen Ende der Molekulargewichtsverteilung des Feststoffes und den im Entwickler löslichen Molekulargewichten. Dieser Überlappungsbereich würde durch diese Maßnahme vergrößert. Da die Änderung der Strukturweite auf Grund dieses löslichen Anteiles an Molekulargewichten in den unbestrahlten Resistbereichen zunimmt, würde dies zu einer deutlichen Verschlechterung der Strukturweitenänderung führen.

Ansätze zum Ausgleich des Polymerisationsschwundes und damit zur Verminderung der Spannungsrißbildung bietet die Polymerisation unter hohem Druck. Eine Verbesserung würde allerdings nur erreicht, wenn durch die Verwendung anderer Härter- und Initiatorsysteme oder durch Copolymerisation von Methylmethacrylat mit Monomeren mit besseren thermomechanischen Eigenschaften der Restmonomergehalt erniedrigt und die thermomechanischen Eigenschaften ungetemperter Resistschichten verbessert würden, so daß auf den Temperprozeß verzichtet werden könnte. Solche Monomere wären beispielsweise Methacrylsäure oder verschiedene Chloracrylate.

Da sich wie gezeigt die inneren Spannungen bei dem Prozeß der direkten Polymerisation nie vollständig vermeiden lassen, müssen bei Strukturen, bei denen hohe Kerbspannungen auftreten können, Resist und Entwickler so angepaßt werden, daß trotz vorhandener Spannungen keine Spannungsrißkorrosion auftritt. Für den Entwickler bedeutet dies, daß Lösungsmittelgemische verwendet werden müssen, deren Löslichkeitsparameter am Rande des Löslichkeitsbereiches von PMMA liegen. Dadurch ergeben sich stets relativ niedrige Entwicklungsgeschwindigkeiten und damit bei dicken Resistschichten lange Entwicklungszeiten. Beim Resist ist es notwendig, eine vernetzende Komponente in das Gießharz einzubringen. Damit gelingt es, beispielsweise Trenndüsenstrukturen, deren Geometrie die Spannungsrißbildung begünstigt, rißfrei herzustellen. Die Strahlenempfindlichkeit der Resistschicht wird durch die Zugabe eines geeigneten Vernetzers (zum Beispiel: 1 % TEDMA) nicht beeinträchtigt. Auch die thermomechanischen Eigenschaften, die bei der Weiterverarbeitung der Mikrostrukturen eine Rolle spielen, werden nicht negativ beeinflußt. Nachteilig ist allerdings, daß vernetzte Resists schwierig aus den galvanisierten Strukturen zu entfernen sind und daß üblicherweise für die Auflösung eine zusätzliche Bestrahlung notwendig ist.

Kerbspannungsarme Strukturen erfordern diese Modifikationen von Resist und Entwickler nicht, so daß die dadurch entstehenden Nachteile bei der Prozessierung nicht auftreten.

Aus diesen Ergebnissen kann abgeleitet werden, daß die Spannungsrißbildung vermindert werden kann, wenn es gelingt, den unbestrahlten Bereich resistenter gegen das Lösungsmittel zu machen und damit die Spannungsrißkorrosion zu verringern. Um auch bei noch spannungsrißanfälligeren Geometrien gute Ergebnisse zu erzielen, könnte der Vernetzungsgrad der Resistschichten weiter erhöht werden. Die Empfindlichkeit des Resistes in den bisher verwendeten Entwicklern sinkt dann jedoch stark ab. Es ist allerdings vorstellbar, daß aggressivere Lösungsmittel die bestrahlten Bereiche lösen, ohne die unbestrahlten vermehrt zu schädigen. Attraktiv erscheint auch die Verwendung von Copolymeren mit beispielsweise Acrylnitril, die im unbestrahlten Zustand eine wesentlich höhere Chemikalienbeständigkeit als PMMA aufweisen /41/.

Das Vernetzen der Resistschichten führt außerdem zu einer Verbesserung der Strukturgenauigkeit. Eine weitere Verbesserung kann auch bei nicht vernetzten Gießharzen erzielt werden, wenn bei der Polymerisation eine Resistschicht erzeugt wird, die eine unimodale Verteilung mit hohem mittleren Molekulargewicht aufweist. Dies ist allerdings nur möglich, wenn als Ausgangsmaterialien für

die Polymerisation an Stelle der Gießharze mit relativ niedermolekularem Feststoffanteil reines MMA verwendet wird, das mit einem geringen Anteil eines hochmolekularen Feststoffes auf die richtige Verarbeitungsviskosität eingestellt wird. Die damit verbundenen Probleme bezüglich der Entstehung innerer Spannungen wurden bereits diskutiert.

Bei der direkten Polymerisation des Gießharzes auf einer Grundplatte kann im Prinzip eine ausreichend feste Haftung von Mikrostrukturen mit extrem kleinen Durchmessern auf rauhen, abstrahiv vorbehandelten Oberflächen erzielt werden. Der Haftmechanismus beruht überwiegend auf einer mechanischen Verzahnung des Kunststoffes in der Oberfläche. Solche rauhen Oberflächen sind aber bei der Weiterprozessierung der röntgenlithographisch hergestellten Mikrostrukturen meist störend. Sehr gute Hafteigenschaften der Mikrostrukturen können auch auf Oberflächen mit geringer Rauigkeit erzielt werden, wenn zunächst eine dünne Titanschicht auf eine glatte Grundplatte aufgesputtert und anschließend in einer Natriumhydroxid-Wasserstoffperoxid-Lösung oxidiert wird. Aufgrund rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen und oberflächenanalytischen Untersuchungen kann davon ausgegangen werden, daß bei der Oxidation nach einer Oxidationszeit von mehr als sechs Minuten eine für das Oxidationsmittel typische, mikroporöse Oxidstruktur vorliegt, in die der Kunststoff eindringen kann.

Da dieses chemische Vorbehandlungsverfahren gleichzeitig eine gute Start- und Haftsicht bei dem normalerweise schwer galvanisierbaren Titan liefert /42/, erfüllt die Oberfläche die von den nachfolgenden Prozessen gewünschten Anforderungen nach einer guten Haftung der Mikrostrukturen, einer guten Galvanisierbarkeit und nach einer minimalen Oberflächenrauigkeit ausgezeichnet. Problematisch bleibt jedoch die Tatsache, daß die Herstellung der oxidierten Titanschicht zusätzliche Prozeßschritte erfordert, wobei insbesondere der naß-chemische Prozeß so geführt werden muß, daß sich die Defektrate aufgrund von Schmutzpartikeln nicht erhöht.

An Stelle der Vorbehandlung der Oberfläche kann durch die Zugabe von internen Haftvermittlern zum Gießharz, die eine chemische Bindung zur Metalloberfläche eingehen und in die Polymermatrix mit einpolymerisiert werden, eine gute Haftung auf glatten Oberflächen erreicht werden. Als besonders geeignet erwiesen sich dabei Methacryloxypropyltrimethoxysilan oder Hydroxyethylmethacrylphosphat. Der Haftmechanismus über diese Haftvermittler setzt eine Oxidschicht an der Oberfläche voraus. Da unedle Metalle fest haftende natürliche Oxide bilden, ergibt sich damit eine Vielzahl möglicher Materialien, die als Oberfläche der Grundplatte verwendet werden können. Die Haftung ist ausreichend,

wenn der Zusatz an internem Haftvermittler etwa 1 % beträgt. Die Strukturqualität und die Empfindlichkeit der Resistschichten wird dadurch nicht beeinträchtigt. Möglicherweise kann sogar die Festigkeit und die Chemikalienbeständigkeit bei der Verwendung etwas höherer Anteile dieser internen Haftvermittler durch den Aufbau einer Netzstruktur, wie zum Beispiel bei der Autokondensation der Silane, verbessert werden, was die Spannungsrißbildung vermindern würde.

Die ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit zur Festlegung der Anforderungen an die Qualität der Absorber auf der Maske und an die Justierung der Masken zum Strahl durchgeführten Berechnungen ergaben, daß der Winkel zwischen Strahl und Absorberwand kleiner als 50 mrad sein muß, damit die Änderung der Strukturweite entlang der Strukturhöhe davon weniger beeinflußt wird als von Beugung und Sekundärelektronen. Da der Winkelfehler bei der Justierung von Maske und Strahl etwa 20 mrad betragen kann, sollte der Neigungswinkel der Absorberwände auf der Maske maximal 30 mrad betragen. Außerdem dürfen bei der Galvanik keine dicken Unterplattierungsschichten am Fuße des Absorbers auftreten.

Bei Winkeln kleiner als 40 mrad kann die Reflexion an Absorberwänden zu Strukturdefekten führen. Bei den verwendeten Gießharzsystemen und bei einem Proximityabstand von 50  $\mu\text{m}$  kann in abgeschatteten Bereichen vom reflektierten Strahl eine unzulässig hohe Dosis abgelagert werden, wenn die Abstände der Strukturen weniger als 2.4  $\mu\text{m}$  betragen. Sollen Strukturen mit kleineren Abständen erzeugt werden, so kann eine gewisse Rauigkeit der Absorberwände von Vorteil sein. Für größere Proximityabstände und für Resists, die eine höhere Empfindlichkeit aufweisen, können bereits bei größeren Abständen der Strukturen Defekte durch reflektierte Strahlung auftreten. Dies erhöht die Anforderungen an die Winkelgenauigkeit der Absorberwände.

Die im vorhergehenden diskutierten Berechnungen zeigen eine attraktive Möglichkeit auf, um gezielt konische Mikrostrukturen mit kleinem Konizitätswinkel herzustellen. Durch einen mehrschichtigen Absorberaufbau könnten auch komplexere Formen, wie zum Beispiel Trichter erzeugt werden. Hierbei wird ausgenutzt, daß die Neigung der Strukturwand von der Neigung der Absorberwand und von dem Verhältnis der Absorptionskoeffizienten von Absorber und Resist abhängt.

In der hier vorliegenden Arbeit wurden umfangreiche Untersuchungen am Resistsystem PMMA durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, daß sich mit diesem Resistsystem die gestellten Anforderungen der Röntgentiefenlithographie ausge-

zeichnet erfüllen lassen. Allerdings läßt die Empfindlichkeit dieses Resistes im Hinblick auf eine Massenfertigung von Mikrostrukturen durch Röntgentiefenlithografie zu wünschen übrig. Zukünftige Forschungsarbeiten sollten deshalb darauf abzielen, die Empfindlichkeit des Resistsystems deutlich zu verbessern, wobei die guten Eigenschaften von PMMA beibehalten werden müssen.

## Literaturverzeichnis:

- /1/ E.W. Becker, W. Ehrfeld, P. Hagmann, A. Maner, D. Münchmeyer:  
"Fabrication of Microstructures with High Aspect Ratios and Great Structural Heights by Synchrotron Radiation Lithography, Galvanofforming, and Plastic Moulding (LIGA Process)."  
Microelectronic Engineering **4** (1986) S. 35 - 56
- /2/ 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 Combiation of X-Ray Lithography and Galvanoplastics."  
Naturwissenschaften **69** (1982) S. 520 - 523
- /3/ W. Ehrfeld, P. Bley, F. Götz, P. Hagmann, A. Maner, J. Mohr, H.O. Moser, D. Münchmeyer, W. Schelb, D. Schmidt, E.W. Becker:  
"Fabrication of Microstructure Using the LIGA Process."  
Micro Robots and Teleoperators Workshop Proceedings, 9.-11. Nov. 1987, Hyannis, MA, USA
- /4/ E.W. Becker, W. Ehrfeld, D. Münchmeyer:  
"Untersuchungen zur Abbildungsgenauigkeit der Röntgentiefenlithografie mit Synchrotronstrahlung bei der Herstellung technischer Trenndüsenelemente."  
Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 3732 (1984)  
D. Münchmeyer, Dissertation an der Universität Karlsruhe (1984)
- /5/ A. Maner, S. Harsch, W. Ehrfeld:  
"Mass Production of Microstructures with Extreme Aspect Ratios by Electroforming."  
Int. Techn. Conf. (Sur/Fin'87), American Electroplaters and Surface Finishers Soc., July 13-16, 1987, Chicago; AESF Annual Techn. Conf. Proc. 74<sup>th</sup>, Chicago (1987) K-4
- /6/ H. Vollmer, W. Ehrfeld, P. Hagmann:  
"Untersuchungen zur Herstellung von galvanisierbaren Mikrostrukturen mit extremer Strukturhöhe durch Abformung mit Kunststoff im Vakuum-Reaktionsgießverfahren."  
Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 4267 (1987)  
H. Vollmer, Dissertation an der Universität Karlsruhe (1987)
- /7/ A. Heuberger, H. Betz, S. Pongratz:  
"Present Status and Problems of X-Ray Lithography."  
in: Festkörperprobleme XX, Vieweg Verlag, Braunschweig (1980) S.259ff
- /8/ D. Rusbüldt, K. Thimm:  
"The Synchrotron as a Radiation Standard for the Vacuum Ultraviolet."  
Nucl. Inst. Meth. **116** (1974) S. 125 - 140
- /9/ A. Stutz:  
"Untersuchungen zum Entwicklungsverhalten eines Röntgenresists aus vernetztem Polymethylmethacrylat."  
Diplomarbeit an der Universität Karlsruhe, Institut für Kernverfahrenstechnik (1986)



- /10/ D. Einfled, O.F. Hagena, P.R.W. Henkes, R. Klingelhöfer, B. Krevet, H.O. Moser, G. Saxon, G. Stange:  
"Entwurf einer Synchrotronstrahlungsquelle mit supraleitenden Ablenkmagneten für die Mikrofertigung nach dem LIGA-Verfahren."  
Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 3976 (1985)
- /11/ T. Matsushita, H. Hashizume:  
"X-Ray Monochromators."  
in: Handbook of Synchrotron Radiation. ed. E.E. Koch  
Volume 1A Kapitel 4, S.261 - 314  
North Holland Publishing Company, Amsterdam (1983)
- /12/ E. Spiller:  
"Soft X-Ray Optics and Microscops."  
in: Handbook of Synchrotron Radiation. ed. E.E. Koch  
Volume 1B Kapitel 12, S. 1091 - 1129  
North Holland Publishing Company, Amsterdam (1983)
- /13/ W. Glashauser: persönliche Mitteilung.
- /14/ A. Mahoon, J. Cotter:  
"A New Highly Durable Titanium Surface Pretreatment for Adhesive Bonding."  
Proc. 10<sup>th</sup> Nat. SAMPE Technol. Conf., N.Y. (1978), S. 425 - 440
- /15/ A. Mahoon:  
"Improved Surface Pretreatments for Adhesive Bonding of Titanium Alloys."  
27<sup>th</sup> National SAMPE Symposium, San Diego (1982), S. 150 - 162
- /16/ A.K. Rogers, K.E. Weber, S.D. Hoffer:  
"The Alkaline Peroxid Prebond Surface Treatment for Titanium: The Development of a Production Process."  
27<sup>th</sup> National SAMPE Symposium, San Diego (1982), S. 63 - 72
- /17/ Y. Moji, J.A. Marceau:  
"Method of Anodizing Titanium to Promote Adhesion."  
U.S. Patent 3, 959, 091, ( May 1976)
- /18/ W.J. Russel, E.A. Garnis:  
"A Study of the FPL Etching Process Used for Preparing Aluminium Surface for Adhesive Bonding."  
SAMPE Quarterly (1976), S. 5 - 12
- /19/ J.C. McMillan, J.T. Quinlivan, R.A. Davis:  
"Phosphoric Acid Anodizing of Aluminium for Structural Adhesive Bonding."  
SAMPE Quarterly (1976), S. 13 - 33
- /20/ R.H. Collins, F.T. Decerse  
U.S. Patent 3, 549, 368, (1970)
- /21/ W. Ehrfeld, W. Glashauser, D. Münchmeyer, W. Schelb:  
"Mask Making for Synchrotron Radiation Lithography."  
Proc. Int. Conf. on Microlithography, Interlaken, Schweiz, Sept. 1986  
Microcircuit Engineering 5 (1986), S. 463 - 470

- /22/ V. Ghica, W. Glashauser: (Siemens AG):  
"Verfahren für die spannungsrißfreie Entwicklung von bestrahlten Polymethylmethacrylat-Schichten."  
Deutsche Offenlegungsschrift 30 39 110, (1982)
- /23/ A.F.M. Barton:  
"Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, (1983)
- /24/ E. Kaisersberger, H. Pfaffenberger:  
"Application of a Heat Flux Differential Scanning Calorimeter."  
International Laboratory **12**, 1 (1982), S. 86 - 91
- /25/ R.E. Wetton:  
"Dynamic Mechanical Method in the Characterisation of Solid Polymers."  
Polymer testing **4** (1984), S. 117 - 129
- /26/ E.W. Russel:  
"Crazing of Cast Polymethyl Methacrylate."  
Nature **165** (1950), S. 91 - 96
- /27/ D.N. Waters:  
"Estimation of Monomer In Poly(Methyl Methacrylate) by Raman Spectroscopy."  
5. Internat. Conf. Raman Spectrosc., Universität Freiburg (Sept. 1976)  
S. 500 - 501
- /28/ E. Gantner, D. Steinert:  
Unveröffentlichter interner Bericht des Institutes für Radiochemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1987).
- /29/ U.T. Kreibich, R. Schmid:  
"Einfluß des molekularen Aufbaus auf das Verhalten der Polymeren."  
in: "Polymere Werkstoffe", ed. H. Batzer  
Kapitel 6 S. 588 ff  
Thieme Verlag, Stuttgart (1985)
- /30/ Glöckner G.:  
"Polymercharakterisierung durch Flüssigkeitschromatographie."  
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1980)
- /31/ G. Makowski, H.A. Stuart, D. Jeschke:  
"Spannungsrißkorrosion an hochpolymeren Werkstoffen."  
Materialprüf. **6** (1964) 7, S. 236 - 245
- /32/ B.M Ditchek, K.R. Breen, T.S. Sun, J.D. Venables, S.R. Brown:  
"Bondability of Ti Adherends."  
12th National SAMPE Technical Conference, Seattle (Oct. 1980), S. 882 - 895
- /33/ D.E. Packham:  
"The Adhesion of Polymers to Metals: The Role of Surface Topography."  
in: "Adhesion Aspects of Polymeric Coatings.", ed. K.L. Mittal  
Plenum Press, N.Y. (1983), S. 19 - 44
- /34/ J.D. Venables:  
"Adhesion and Durability of Metal-Polymer Bonds."  
Journal of Mat. Science **19** (1984), S. 2431 - 2453

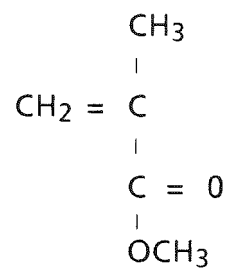
- /35/ J.C. Bolger, A.S. Michaels:  
"Molecular Structure and Electrostatic Interactions at Polymer-Solid Interfaces."  
in: "Interface Conversion.", ed. P.Weiss, D. Cheever  
Kapitel 1  
Elsivier, (1969)
- /36/ E.P. Plueddemann:  
"Silane Coupling Agents."  
Plenum Press, N.Y. (1982)
- /37/ H. Moers, J. Mohr, H. Klewe-Nebenius, G. Pfennig:  
"XPS and AES Investigations of the Adhesive Bonding Properties of Thin Titanium Coatings."  
Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK-Bericht 4297 (1987)
- /38/ J.N. Helbert, N.C. Saha:  
"Importance of Interface upon Photoresist Image Adhesion in Microelectronic Device Fabrication."  
Polymeric Materials, Science and Engineering **55** (1986), S. 91 - 98
- /39/ K.L. Mittal:  
"Factors Affecting Adhesion of Lithographic Materials."  
Solide State Technology (May 1979), S.89 - 95, 100
- /40/ F.J. Boerio, J.W. Williams:  
"Structure and Properties of Organosilane Primers for Adhesive Bonding."  
Application of Surface Science **7** (1981), S. 19 - 31
- /41/ M. Buch:  
"Mechanische Eigenschaften der Acrylgläser."  
in: "Kunststoff-Handbuch Band 9, Polymethylmethacrylat"  
Kapitel 3.1  
Carl Hanser Verlag, München (1975), S. 5 ff
- /42/ A. Maner, J.Mohr, R. Schwarz:  
"Verfahren zur Vorbehandlung von Gegenständen mit einer Oberfläche aus Titan."  
Deutsche Patentanmeldung P 37 28 779.6 (1987)

## Anhang

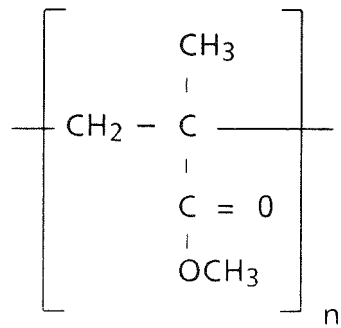
### Strukturformeln der im Text erwähnten Chemikalien

#### a) Gießharzbestandteile

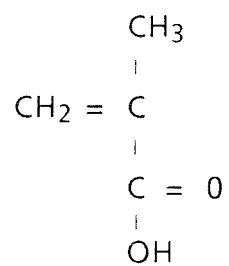
Methylmethacrylat (MMA):



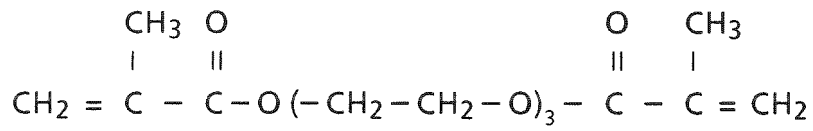
Polymethylmethacrylat (PMMA):



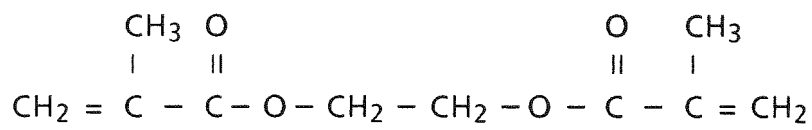
Methacrylsäure (MA):



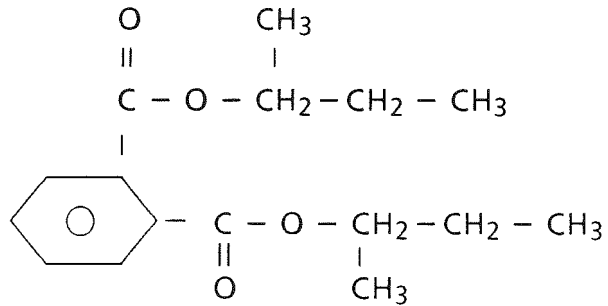
Triethylenglycoldimethacrylat (TEDMA):



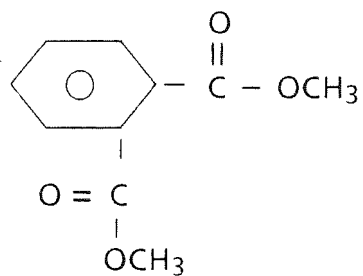
Ethylenglycoldimethacrylat (EGDA):



Diisobutylphthalat:

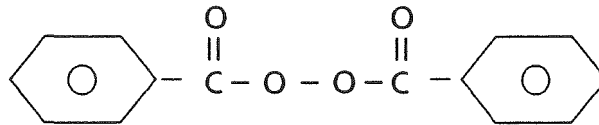


Dimethylphthalat:

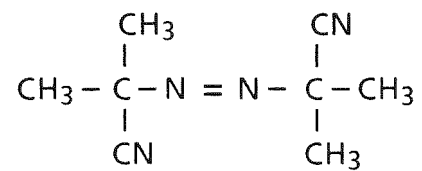


b) Härter und Initiatoren

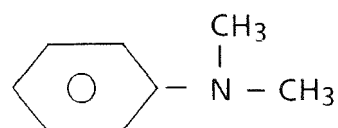
Dibenzoylperoxid (BPO):



Azo-bisisobutyronitril (AIBN):

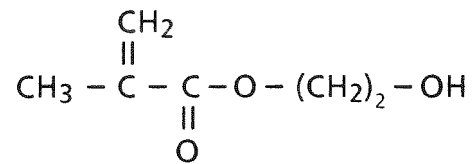


Dimethylanilin (DMA):

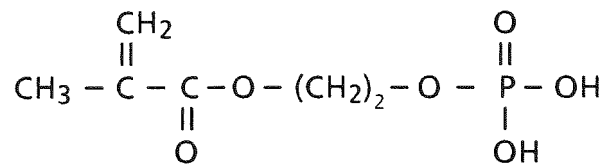


c) Haftvermittelnde Substanzen

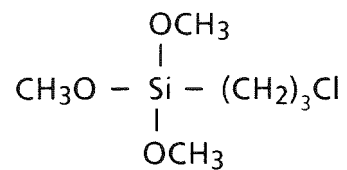
Hydroxyethylmethacrylat (HEMA):



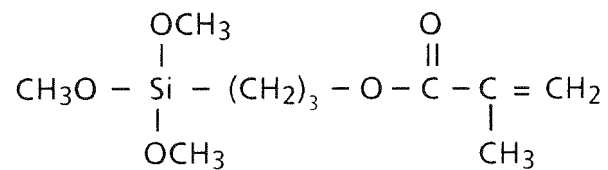
Hydroxyethylmethacrylphosphat (HEMA-Phosphat):



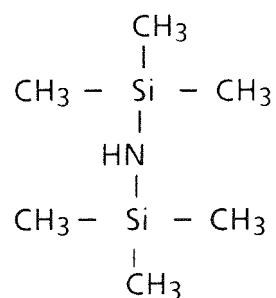
Chloropropyltrimethoxysilan (CMO):



Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO):

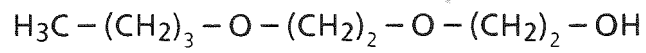


Hexamethyldisilazan (HMDS):

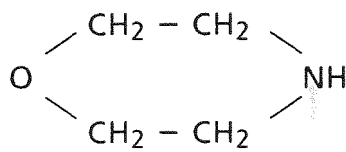


d) Lösungsmittel

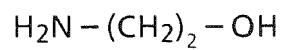
2 - (2 - Butoxyethoxy)ethanol:



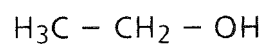
Tetrahydro - 1 - 4 - Oxazin:



2 - Aminoethanol:



Ethanol:



Tetrahydrofuran (THF):

