



Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6901

Mikrostrukturierung präkeramischer Polymere mit Hilfe der UV- und Röntgentiefenlithographie

M. Schulz

Institut für Materialforschung

November 2003

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6901

Mikrostrukturierung präkeramischer Polymere mit
Hilfe der UV- und Röntgentiefenlithographie

M. Schulz

Institut für Materialforschung

Von der Fakultät für Angewandte Wissenschaften
der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2003

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)

ISSN 0947-8620

Mikrostrukturierung präkeramischer Polymere mit Hilfe der UV- und Röntgentiefenlithographie

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der
Ingenieurwissenschaften der
Fakultät für Angewandte Wissenschaften der
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau

vorgelegt von
Michael Schulz
Freiburg im Breisgau

2003

Dekan: Prof. Dr. Thomas Ottmann

Erstgutachter: Prof. Dr. J. Haußelt

Korreferent: Prof. Dr. W. Menz

Datum der mündlichen Prüfung: 10. Juli 2003

Kurzfassung

Aufgrund ihrer herausragenden physikalischen und chemischen Eigenschaften gewinnt die Herstellung von Mikrokomponenten aus keramischen Materialien zunehmend an Bedeutung. Verschiedene Formgebungsverfahren wie das Hoch- und Niederdruck-Mikrospritzgießen keramischer Feedstocks sind etabliert. Lithographische Verfahren bilden die Grundlage, um präzise mikrostrukturierte Oberflächen aus Kunststoff und Metall herzustellen.

Silizium-organische Verbindungen, die in der Polymerkette die Elemente Silizium, Stickstoff und Kohlenstoff enthalten, können abhängig von der Pyrolyseatmosphäre als Vorstufe für Si_3N_4 , SiC oder Si-C-N Keramiken dienen.

Die vorliegende Dissertation stellt die direkte Herstellung von Mikrostrukturen durch Verwendung keramischer Vorläuferpolymere in Verbindung mit der UV- und Röntgentiefenlithographie vor. Die schnelle Prototypenfertigung von hochtemperaturstabilen (bis ca. 400 °C) und chemisch resistenten, transparenten mikrostrukturierten Kunststoffkomponenten wird hierdurch möglich. Durch die Pyrolyse dieser Bauteile entstehen amorphe Si-C-N oder Si_3N_4 -Keramiken.

Die Eignung verschiedener erhältlicher präkeramischer Polymere auf Polysilazanbasis für die Strukturierung mit UV- und Synchrotronstrahlung wurde erforscht. Resistmaterialien wurden, teilweise durch Zugabe fotoaktiver Komponenten, entwickelt. Der Einsatz dieser Materialien in lithographischen Verfahren ermöglichte die Herstellung von Mikrostrukturen mit strukturellen Details kleiner 10 µm und Aspektverhältnissen bis zu zwanzig. Das Pyrolyseverhalten der vernetzten Resistmaterialien wurde untersucht. Durch Einbringen keramischer Füller konnte eine Verringerung des Sinterschrumpfes erreicht werden.

Microstructuring of preceramic polymers using UV- and deep X-ray lithography

Abstract

The fabrication of micro components made from ceramic materials is becoming more and more important because of their outstanding chemical stability. Different replication methods like low or high pressure ceramic injection molding of ceramic feedstocks have been established. Various lithographic methods are being widely used for the direct fabrication of very precise plastic or metal microstructured surfaces.

Silicon organic compounds containing the elements silicon, nitrogen and carbon in the polymer backbone, can serve as precursors for Si_3N_4 , SiC or Si-C-N ceramics depending on the pyrolysis atmosphere.

This dissertation presents the direct manufacturing of microstructures by using ceramic precursors in combination with the UV- and deep X-ray lithography. This allows for a rapid fabrication of high temperature stable (400 °C) and chemical resistant transparent microstructured plastic components. Pyrolysis of these parts yields amorphous Si-C-N or Si_3N_4 ceramics.

The applicability of different preceramic polymers based on polysilazane for direct structuring with UV- and synchrotron radiation was investigated. Resist materials, partially doped with photoactive compounds have been developed. The application of those materials in lithographic processes allows for the fabrication of microstructures with aspect ratio > 20 and structural details < 10 μm . The pyrolysis behavior of the crosslinked resist materials has been researched. By inserting ceramic fillers a reduction of the sintering shrinkage was possible.

Kapitelübersicht

KURZFASSUNG	1
ABSTRACT	2
KAPITELÜBERSICHT	3
1 EINLEITUNG	7
2 MOTIVATION UND ZIELSETZUNG	9
3 GRUNDLAGEN	11
3.1 WAS IST MIKROSYSTEMTECHNIK	11
3.2 DAS LIGA VERFAHREN	11
3.3 DER MIKROLITHOGRAPHIEPROZESS	13
3.3.1 Funktionsprinzip	13
3.3.2 Belichtungseinheit	14
3.3.3 Fotoresist	16
3.3.4 Beschichtungsverfahren	20
3.3.5 Optische Systeme und Belichtungsmöglichkeiten	23
3.3.6 UV-Lithographie	28
3.3.7 Röntgentiefenlithographie mit Synchrotron-Strahlung	28
3.3.8 Entwicklung der Strukturen	32
3.4 PRÄKERAMISCHE POLYMERE	33
3.5 POLY(ORGANOSILANE) UND POLY(CARBOSILANE)	34
3.6 POLY(ORGANOSILOXANE) UND POLY(ORGANOSILAZANE)	37
3.7 VOM KERAMISCHEN PRECURSOR ZUR SI-C-N KERAMIK	40
4 EXPERIMENTELLES	47
4.1 EINGESETZTE MATERIALIEN	47
4.1.1 Ceraset®	47
4.1.2 KiON VL-20	52
4.1.3 KiON VS-20	53
4.1.4 NCP-200	54
4.1.5 ABSE	55
4.1.6 ABSE-D	56
4.2 EINGESETZTE GERÄTE UND EXPERIMENTELLE VERFAHREN	57
4.2.1 Viskosimetrie	57
4.2.2 UV-Reaktor-System	58
4.2.3 Schichtherstellung	59

4.2.4	<i>Schichtdickenbestimmung</i>	61
4.2.5	<i>UV-Spektroskopie</i>	63
4.2.6	<i>Differentielle Thermoanalyse</i>	65
4.2.7	<i>Thermogravimetrische Analyse</i>	66
4.2.8	<i>Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie</i>	67
4.2.9	<i>UV-Belichtung mittels UV-Lampe</i>	69
4.2.10	<i>Röntgentiefenlithographie</i>	72
4.2.11	<i>Lichtmikroskopische Aufnahmen</i>	77
5	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	79
5.1	VERFAHRENSBESCHREIBUNG	79
5.2	FLIEßEIGENSCHAFTEN UND VERNETZUNGSVERHALTEN	80
5.3	UV-ABSORPTIONSVERHALTEN UND -STRUKTURIERBARKEIT.....	93
5.4	RÖNTGENTIEFENLITHOGRAPHIE UND KONTRASTBESTIMMUNG	97
5.5	ENTWICKLUNGSVERHALTEN	102
5.6	VERHALTEN BEI DER PYROLYSE	110
6	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	119
7	ANHANG	125
7.1	FLIESSEIGENSCHAFTEN.....	125
7.1.1	<i>Nichtnewtonsche Flüssigkeiten</i>	125
7.1.2	<i>Rheologie von Suspensionen</i>	126
7.2	RTL - DOSISBERECHNUNG.....	127
7.3	BILDER	132
7.4	FTIR-TGA-KOPPLUNGSEXPERIMENTE.....	133
7.5	UV-ABSORPTIONSSPEKTREN	138
7.6	DSC-MESSUNGEN	142
7.7	AUFKLÄRUNG DES PYROLYSE- UND SINTERVERHALTENS VON CERASET®	145
7.7.1	<i>FT-IR</i>	145
7.7.2	<i>TGA-MS</i>	146
7.7.3	<i>NMR</i>	147
7.7.4	<i>XRD</i>	148
7.8	UV-REAKTOR-SYSTEM.....	150
7.9	DATENBLÄTTER.....	151
7.10	GLEICHUNGEN	157
7.11	TABELLEN.....	158
7.12	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	159

ABKÜRZUNGSINDEX	164
SCHLAGWORTREGISTER	167
VERÖFFENTLICHUNGEN.....	168
LITERATURVERZEICHNIS	169

1 Einleitung

Die Mikrosystemtechnik (MST) wird weltweit als eine der bedeutendsten Technologien des 21. Jahrhunderts angesehen. Marktanalysen aus dem Jahr 1998 prognostizierten einen Anstieg des Weltmarktvolumens für Produkte der Mikrosystemtechnik von ca. 14 Milliarden US Dollar im Jahre 1996 auf 38 Milliarden US Dollar bis 2002. Fast unbeeindruckt von der Entwicklung des Halbleiter-Marktes in 2001 wächst der Markt für Mikrosystemtechnik um ca. 20 Prozent jährlich. So erwarten die Autoren der NEXUS-Marktstudie für 2005 ein Weltmarktvolumen für mikrosystemtechnische Lösungen von rund 68 Milliarden US Dollar. Für das Jahr 2002 liegen die Einschätzungen nach wie vor bei etwa 38 Mrd. Dollar^{[IVA02],[VDI02]}. Dieser zu erwartende Erfolg der MST wird mit der optimalen Kombination aus ökonomischen Vorteilen, wie niedrigen Stückkosten, Multifunktionalität und Erschließung neuer Märkte, und den ökologischen Faktoren, wie kleinen Abmessungen, geringem Gewicht, niedrigem Material- und Energieverbrauch der Mikrobauteile, begründet^[BEN01].

Die überwiegend angewendeten Mikrostrukturierungstechniken werden weiterhin die Silizium-Mikromechanik und Siliziumoberflächentechnik sein. Zusätzlich ist die Mikrostrukturierungstechnik über Silizium hinaus auf Kunststoffe, Metalle und Keramiken erweitert worden. Das hat zu Fortschritten in der Fertigungstechnik geführt und z.B. die Laserbearbeitung, die lithographische Strukturierung von Mikrostrukturen mit hohem Aspektverhältnis, die Funkenerosionstechnik, das Fräsen mit feinsten Diamantwerkzeugen und andere Verfahren der Mikro-Feinwerktechnik hervorgebracht^[VDI02].

Um den absehbar steigenden Bedarf an Mikrokomponenten, d.h. Mikrobauteilen und mikrostrukturierten Bauteilen, befriedigen zu können, müssen wirtschaftliche Produktionsverfahren und -kapazitäten für mittlere und hohe Stückzahlen verfügbar sein. Derartige Prozesse stellen beispielsweise die Abformverfahren Spritzgießen und Heißprägen dar, welche für die Fertigung mikrostrukturierter Kunststoffteile seit über zehn Jahren entwickelt werden und bereits die Herstellung erster marktfähiger Mikrosysteme ermöglicht haben^[BEN99].

Aufgrund ihrer herausragenden physikalischen und chemischen Eigenschaften tritt die Herstellung von Mikrokomponenten aus keramischen Materialien zunehmend in den Vordergrund. Durch ihre Verschleißfestigkeit und die hohe mechanische Belastbarkeit vieler Oxid- und Nitridkeramiken sind diese für den Aufbau mikromechanischer Baugruppen, wie z.B. Mikrogetrieben, interessant. Geeignet sind Keramiken auch für den Bau von Reaktorsystemen für Reaktionen bei hoher Temperatur oder mit aggressiven Medien in der Mikrofluidik. Ein weiteres mögliches Einsatzgebiet ist der Aufbau von Wärmetauschern im Miniaturformat. In der Mikroaktorik und -sensorik werden viele Möglichkeiten durch

piezoelektrische Keramiken eröffnet. Beispielsweise lassen sich Feinstpositioniersysteme, miniaturisierte Greifelemente oder auch Ultraschallkomponenten aufbauen^[STA96].

Hierdurch wird die Palette der bisher üblichen metallischen und polymeren Werkstoffe erheblich bereichert. Jedoch ergeben sich Schwierigkeiten bei der Formgebung, da die von anderen Werkstoffen bekannten, geometrieverändernden Bearbeitungsmethoden zumeist auf Keramiken nicht übertragbar sind.

Eine Mikrostrukturierung der Keramik nach dem Sintern ist prinzipiell durch spanabhebende Bearbeitung möglich. Aufgrund stark eingeschränkter Möglichkeiten in der Formgebung und der langen Bearbeitungszeiten ist der Einsatz derartiger Verfahren jedoch begrenzt. Runde keramische Objekte können auf diesem Wege praktisch nicht erzeugt werden. Die Struktur muss daher im grünen, d.h. ungesinterten, Zustand dargestellt werden^[STA96]. Der anschließende Sintervorgang ist mit einem Schwund verbunden und muss so gesteuert werden, dass die Form erhalten bleibt. Es ist daher notwendig, mit Materialien und Prozessparametern zu arbeiten, die einen isotropen und definierten Schwund garantieren.

Analog zur Polymerchemie des Kohlenstoffs wurde seit Anfang des 20. Jahrhunderts die Chemie von Verbindungen, die längere Ketten aus Siliziumatomen enthalten, untersucht. Auf der Suche nach Anwendungsfeldern für diese silizium-organischen Verbindungen wurde erkannt, dass die Polymere unter Einfluss hoher Temperaturen in typische Keramiken umgewandelt werden. Aus diesem Grund werden diese, mit verschiedenen aus der organischen Chemie bekannten funktionellen Gruppen ausgestatteten Verbindungen, auch als präkeramische Polymere oder keramische Precursoren¹ bezeichnet.

Der Einsatzbereich präkeramischer Polymere liegt derzeit in der Herstellung keramischer Fasern, in der Verwendung als low loss Binder für Abformprozesse sowie als Beschichtungsmaterial für Fasern und Oberflächen. Keramische Precursoren ermöglichen den Korrosionsschutz in aggressiven Medien bei hohen Temperaturen. Die eingesetzten Polymere, die in der Kette die Elemente Silizium, Stickstoff und Kohlenstoff enthalten, können abhängig von der Pyrolyseatmosphäre als Vorstufe für Si_3N_4 , SiC oder Si-C-N Keramiken dienen. Die Pyrolyse reiner ungefüllter präkeramischer Polymere führt zu starker Schwindung bis zu 70 Vol.%.

¹ Precursor (engl.): Vorgänger, Vorläufer

2 Motivation und Zielsetzung

Pulvertechnologisches Verfahren, wie die verschiedenen Varianten des keramischen Spritzgießens (CIM) bieten derzeit eine gute Möglichkeit zur Herstellung keramischer Mikrostrukturen. Bei immer kleiner werdenden Strukturen im Bereich weniger Mikrometer wird die Abformgenauigkeit wesentlich durch die Größe der verwendeten Pulverpartikel beeinflusst. Die Herstellung feiner Pulver sowie das Erreichen ausreichend hoher Füllgrade mit solchen Pulvern wird mit abnehmender Partikelgröße immer schwerer. Mit Hilfe lithographischer Verfahren werden kohlenstoffbasierte Polymere wie PMMA strukturiert, um die Urformen für die im LIGA-Verfahren^[BEC86] notwendigen Formeinsätze herzustellen. Um mit den auf dem LIGA-Prozess aufbauenden pulvertechnologischen Verfahren mikrostrukturierte keramische Bauteile zu erzeugen sind mehrere Abformschritte notwendig, von denen jeder einzelne die Formtreue beeinflusst. Die Herstellung der Formeinsätze ist zudem zeit- und kostenintensiv.

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit war es zu untersuchen, ob es möglich ist ausgewählte präkeramische Polymere durch Einsatz lithographischer Verfahren zu strukturieren und ggf. anschließend zu keramisieren. Unter Verwendung verfügbarer keramischer Precursoren auf Basis von Poly(organo)silazanen sollten Resistsysteme für die UV- und Röntgentiefenlithographie entwickelt und an die Strukturierungsverfahren angepasst werden. Die Resisteigenschaften sollten durch Zugabe von Lösungsmittel und thermisch oder fotochemisch aktivierbaren Starterverbindungen optimiert werden. Durch lithographische Verfahren sollten einfache Teststrukturen aus präkeramischen Polymeren hergestellt werden. Es galt zu ermitteln, ob auch dickere Resistschichten bis zu einigen hundert Mikrometern strukturierbar sind. Zur Erhöhung der keramischen Ausbeute nach der Pyrolyse sollten keramische Pulver als Füller zugesetzt werden und die Strukturierbarkeit überprüft werden.

Die Entwicklung neuer Resists auf Basis einer Materialklasse, welche bislang noch nicht in lithographischen Verfahren eingesetzt wurde, erfordert grundlegende Überlegungen zur Verarbeitung und zum Vernetzungsverhalten. Die unterschiedlichen Techniken der UV- und Röntgentiefenlithographie wurden hinsichtlich der Anforderungen an die neuartigen Materialien detailliert untersucht und werden im Grundlagenteil beschrieben. Verfahrensrelevante Eigenschaften der keramischen Precursormaterialien wurden erforscht. Für die Eignung als Resistmaterial ist die chemische Struktur und das Vernetzungsverhalten von entscheidender Bedeutung. Die veröffentlichten Informationen zu den verwendeten Polymeren wurden hinsichtlich dieser Angaben zusammengetragen und bilden den zweiten Teil des Grundlagenkapitels.

3 Grundlagen

3.1 Was ist Mikrosystemtechnik

Der Begriff Mikrosystemtechnik wurde Ende der achtziger Jahre des zwanzigsten Jahrhunderts vom VDI / VDE Technologiezentrum Informationstechnik GmbH (heute in Teltow bei Berlin ansässig) geprägt^[WEH02]. Der Fachausschuss Mikrosystemtechnik der VDI / VDE-Gesellschaft für Mikroelektronik definierte 1991:

„Mikrosystemtechnik ist der Überbegriff für die gemeinsame Verwendung verschiedener, mindestens zweier Basistechniken. Unter diesen Basistechniken haben die folgenden drei - Mikroelektronik, Mikromechanik und Mikrooptik - einen hohen Reifegrad erreicht, der zu ihrer häufigen Anwendung in Mikrosystemen führt.“

3.2 Das LIGA Verfahren

Neben anderen Technologien sind für die Herstellung und Strukturierung großer Stückzahlen von polymeren Bauteilen für die Mikromechanik und Mikrooptik vor allem der Mikrospritzguss und das Heißprägen etabliert. Für beide Verfahren sind Formeinsätze mit höchster Güte erforderlich. Diese Formeinsätze werden im so genannten LIGA-Verfahren^[BEC86] hergestellt. LIGA bezeichnet als Akronym die Arbeitsschritte **L**ithographie, **G**alvanoformung und **A**bformung.

Zunächst wird eine bis zu mehreren hundert Mikrometern dicke Schicht eines lichtempfindlichen Polymers mit Synchrotronstrahlung unter Verwendung einer Lithographiemaske belichtet^[BLE91]. Bei geringeren Anforderungen an die Detailgröße kann als Strahlungsquelle auch eine UV-Lampe eingesetzt werden. Die absorbierte Strahlung führt zu chemischen Veränderungen im Polymer. Mit einem geeigneten Entwickler können die bestrahlten Bereiche herausgelöst werden, während die unbestrahlten Bereiche unversehrt bleiben. Man erhält so eine (primäre) dreidimensionale Mikrostruktur aus einem Kunststoff. Anschließend wird das entstandene Positiv der zu erzeugenden Form galvanisch mit Metall umgeben. Die elektrolytische Metallabscheidung beginnt dabei am Grund der Struktur auf einer elektrisch leitfähigen Grundplatte, auf welcher der Kunststoff vor der Bestrahlung direkt aufpolymerisiert worden war. Die Metallstruktur wird von der Grundplatte getrennt und das unbestrahlte Polymer entfernt, so dass eine metallische Mikrostruktur (Sekundärstruktur) zur Verfügung steht. In diese Negativform kann anschließend ein Polymer eingepresst und nach der Aushärtung entnommen werden. Damit ist es möglich, in großen Stückzahlen Mikrostrukturen aus verschiedenen Kunststoffen herzustellen. Diese (tertiären) Strukturen können dann das endgültige Produkt darstellen, oder als Formen für (quartäre) Mikrostrukturen aus Metall dienen, die in einem zweiten Galvanikprozess hergestellt werden^[BLE91].

Die Erzeugung keramischer Mikrostrukturen wird möglich, wenn man anstatt der reinen Kunststoffe zur Erzeugung der tertiären Strukturen keramische Feedstocksysteme verwendet. Diese bestehen aus feinskaligen keramischen Pulvern und speziellen organischen Binderkomponenten, die der Verarbeitbarkeit dienen. Dieses Verfahren wird als keramischer Spritzguss oder ceramic injection moulding (CIM) bezeichnet^[BEN01]. Für die bei der Abformung entstehenden Teile wird die Bezeichnung Grünling verwendet. Aus diesen muss der Binderanteil durch katalytische und / oder thermische Entbinderung entfernt werden. Anschließend werden die nur lose zusammenhaltenden sog. Braunlinge in einem Sinterprozess in die kompakte Keramik überführt.

Die vielen Arbeitsschritte erfordern allerdings eine hohe Präzision und sind zeit- und kostenintensiv. Besonders die Herstellung der Negativform und der Vorgang des Spritzgießens stehen hier im Vordergrund. Es ist notwendig, die im Vergleich zu der darzustellenden Struktur sehr großen und schweren Spritzgießwerkzeuge mit hoher Präzision zu führen. Der Aufwand für einen Prototyp der darzustellenden Form ist daher entsprechend groß.

Durch die Materialeigenschaften sind die Bearbeitungsmöglichkeiten nach dem Sintern zusätzlich beschränkt. Durch Abformung erzeugte Mikrostrukturen in keramischen Materialien mit Strukturdetails kleiner als 100 µm und einem Aspektverhältnis² größer fünf, können nur mit zeit- und kostenaufwendigen Verfahren dargestellt werden^[HAN97].

In Metallen und Thermoplasten erlaubt das LIGA-Verfahren zur Zeit die direkte Herstellung von Mikrostrukturen mit lateralen Ausmaßen im Mikrometerbereich, Strukturdetails im Submikrometerbereich, Aspekt-Verhältnissen von bis zu 100 und einer mittleren Oberflächenrauigkeit von weniger als 50 nm^[BLE91].

² Unter dem Aspektverhältnis versteht man das Verhältnis zwischen Strukturdicke und minimaler lateraler Abmessung, beim Mikrospritzguss auch das Verhältnis von Fließlänge zu Wanddicke.

3.3 Der Mikrolithographieprozess

Der Mikrolithographieprozess hat in der Chipherstellung der Mikroelektronik seinen Ursprung. Das Verfahren wurde seit dem Beginn der Massenproduktion integrierter Schaltungen (IC's) ständig weiterentwickelt und verfeinert. Zur Erzeugung immer feinerer Strukturen wurden diverse Strahlungsquellen eingesetzt und die notwendigen Optiken entwickelt. Abhängig von der Energie bzw. der Wellenlänge der eingesetzten Strahlung wurden spezifische empfindliche Materialien, sog. Fotoresists, entwickelt^{[CAM96],[RAI97]}. Die Entwicklung neuer Fotoresists erfordert Kenntnisse über die Abfolge, sowie die Wirkungsweise der einzelnen Verfahrensschritte. In diesem Abschnitt wird daher der Mikrolithographieprozess detailliert beschrieben.

3.3.1 Funktionsprinzip

Eine Apparatur für die optische Lithographie besteht grundsätzlich aus einer Lichtquelle, einer Fotomaske, ggf. einem optischen System und dem lichtempfindlichen Material auf einem Substrat. Die Anordnung der grundlegenden Systemkomponenten hängt vom Belichtungsverfahren ab. Das Verfahren basiert auf der Eigenschaft des Fotoresists, ein Bild des zu erzeugenden Musters zu speichern. Die Maske, die bereits dieses Muster trägt, wird mit Licht bestrahlt und das optische System bildet alle Teile der Maske zeitgleich auf dem Substrat ab. Die Parallelität ist der entscheidende Vorteil der optischen Lithographie, da sie einen hohen Durchsatz garantiert. Während des anschließenden Eintauchens in die Entwicklerlösung wird das abgebildete Muster freigestellt. Nach Abschluss des Lithographieprozesses verbleibt eine mehr oder weniger exakte Abbildung des Maskenmusters auf der Substratoberfläche^[CAM96].

Die wesentlichsten Bestandteile lithographischer Apparaturen sollen in diesem Kapitel kurz beschrieben werden.

3.3.2 Belichtungseinheit

Aufgabe der Belichtungseinheit ist es, das Licht effektiv zu sammeln, zu bündeln, ggf. zu filtern und zu fokussieren, um eine gleichförmige Belichtung über die gesamte Fotomaske zu gewährleisten. In der Realität besteht sie neben der eigentlichen Lichtquelle aus verschiedenen Linsen, Spiegeln, Filtern und anderen optischen Elementen^[KIR98].

Licht, welches für die optische Lithographie genutzt wird, ist monochromatisch mit Wellenlängen von 436 nm bis 365 nm im ultravioletten (UV), 248 nm und 193 nm im deep UV (DUV) und 13 nm und darunter im extremen UV (EUV). Qualitativ hochwertige Optiken können nur für eine Wellenlänge exakt gefertigt werden. Dies ist der Grund für die Angabe diskreter Wellenlängen. Der Typ der Lichtquelle hängt von der verwendeten Wellenlänge ab^{[KIR98],[WIN94]}.

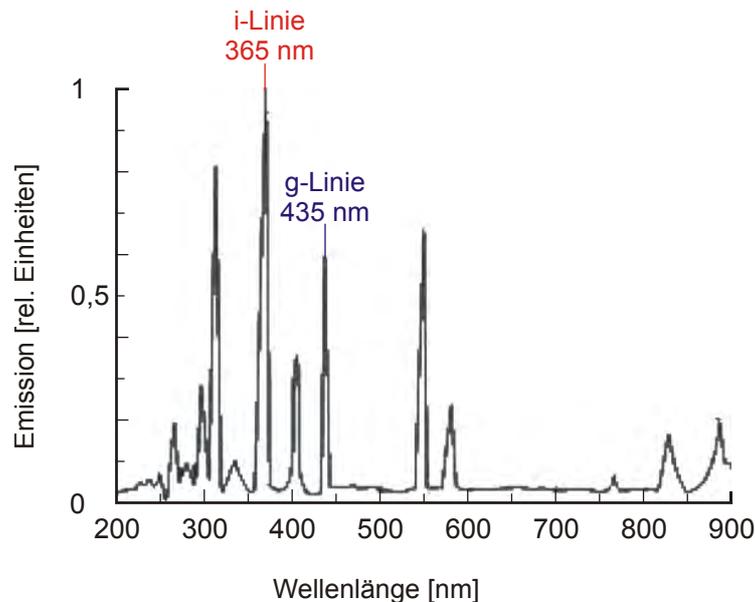


Abbildung 1: Spektrum einer Quecksilberdampfampe

Als Quelle für UV Strahlung werden traditionell quecksilbergefüllte Bogenlampen eingesetzt. Ein geschlossener Glaskolben ist mit Quecksilber oder Quecksilber-Xenon Gemischen unter Drücken von 30 bis 40 atm gefüllt. Ein Lichtbogen entsteht, wenn eine Hochspannung zwischen den beiden im Glaskolben befindlichen Elektroden angelegt wird. Die Quecksilberdämpfe werden ionisiert und es entsteht ein Plasma, welches aus Ionen, Elektronen und neutralen Teilchen besteht. Im Plasma stoßen die Elektronen und die Quecksilberatome aneinander. Hierdurch werden die Atome in einen angeregten Zustand versetzt. Fallen die Elektronen in der Hülle der angeregten Quecksilberatome wieder auf das

Grundniveau zurück, so wird die freiwerdende Energie in Form von Photonen abgegeben. Die Zusammensetzung des emittierten Spektrums hängt von den Partialdrücken von Quecksilber und Xenon ebenso wie vom Gesamtdruck des Entladungsplasmas ab. Die dominierenden Wellenlängen reichen in den UV Bereich. Die bedeutendsten sind die g-Linie bei 435 nm, die für Strukturen bis zu 0.8 μm genutzt wird, und die i-Linie bei 365 nm mit einer maximalen Auflösung von 0.35 μm ^{[WIN94],[LEE01]}.

Bis vor kurzem war die 365 nm Lithographie Stand der Technik in der Industrie. Andere Wellenlängen des Spektrums mussten ausgefiltert werden. Hierdurch wird die Strahlungsintensität verringert und die Belichtungszeit erhöht. Höhere Auflösungen sind nur durch Einsatz noch niedrigerer Wellenlängen realisierbar. Hierfür werden UV-Laser (248 nm KrF-Excimer Laser, 193 nm ArF-Excimer Laser) in scannenden Verfahren eingesetzt^[KIR98]. Die aktuellen Prozessoren der Chiphersteller Intel und AMD sollen zukünftig in 93 nm Technologie hergestellt werden^[STI02]. Eine weitere Alternative zur Erzeugung von Strahlung mit noch niedrigeren Wellenlängen im Bereich von Ångström (10^{-10} m) ist die Röntgentiefenlithographie. Als Strahlungsquelle dienen hier ringförmige Elektronenbeschleuniger, so genannte Synchrotrons (vgl. Abschnitte 3.3.7 und 4.2.10).

3.3.3 Fotoresist

Um ein Muster zu erzeugen muss die Strahlung auf ein fotoempfindliches Material treffen und dessen Eigenschaften derart verändern, dass ein Abbild der Maske auf dem beschichteten Substrat zurückbleibt. Die strahlungsempfindliche Komponente wird in der Lithographietechnik als Fotoresist oder einfacher als Resist bezeichnet.

Grundsätzlich werden Fotoresists nach der Art, wie diese sich bei der Bestrahlung chemisch verändern, unterschieden. Das Resistmaterial absorbiert die eingestrahlte Energie in hohem Maße. Dabei kommt es je nach Resisttyp zu Bindungsbrüchen oder zur Ausbildung neuer Bindungen. Beim Positivresist werden durch die Bestrahlung Bindungen gebrochen, so dass die Löslichkeit des Polymers erhöht wird. Ein positives Bild der Maske entsteht, d.h. nichttransparente Flächen der Maske bewirken das Verbleiben des Materials auf dem Substrat während der Entwicklung.

In Materialien mit anderer chemischer Struktur kommt es nach dem Bindungsbruch zur Rekombination der Molekülfragmente und somit zum Kettenwachstum und zur Quervernetzung. Nach diesem als ‚crosslinking‘ bezeichneten Prinzip wird der Resist unlöslich. Die belichteten Bereiche bleiben nach dem anschließenden Entwicklungsvorgang stehen und hinterlassen ein negatives Bild der Maske. Negativresists weisen eine hohe Geschwindigkeit der fotoinduzierten Netzpolymerisation auf und haften ohne vorherige Behandlung gut am Substrat^[CAM96].

Der durch crosslinking erzielbare Vernetzungsgrad beim Negativresist ist in der Regel geringer als der eines unbestrahlten Positivresists. Ein generell auftretendes Problem bei der Entwicklung ist das Aufquellen der Polymere durch die Einlagerung von Lösungsmittelmolekülen. Die hieraus resultierende Volumenexpansion limitiert das Auflösungsvermögen durch Linienverbreiterung während des Entwicklungsschrittes. Negativresists sind meist nicht geeignet um Strukturen kleiner als 2.0 μm zu erzeugen. Daher werden in der IC-Fabrikation vor allem Positivresists verwendet^{[LEE01],[CAM96]}.

Die in der Mikroelektronik verwendeten Fotoresists bestehen normalerweise aus drei Komponenten. Einem kunstharzbasierten polymeren Material (resin), einer fotoaktiven Komponente (photoactive compound, PAC) und einem Lösungsmittel, welches die Fließeigenschaften beeinflusst. Nach dem Aufbringen des Filmes und vor der Belichtung sollte das Lösungsmittel dem Resist vollständig entzogen werden.

Im Positivresist wirkt die fotoaktive Komponente vor der Bestrahlung als ein Inhibitor, der die Geschwindigkeit, mit welcher das Basismaterial im Entwickler gelöst wird, herabsetzt. Durch die Belichtung findet ein chemischer Prozess statt, welcher die Wirkung des Inhibitors zerstört, die Löslichkeit des Polymers steigt. Eines der ersten und bekanntesten Positivresistmaterialien, welches auch heute noch in der Mikrosystemtechnik Anwendung findet, ist Poly(methyl)methacrylat (PMMA).

Der wohl verbreitetste Negativresist ist das epoxidbasierte SU-8, welches speziell für Anwendungen, bei denen hohe Aspektverhältnisse erreicht werden müssen, entwickelt wurde. Die Lichtempfindlichkeit von Epoxidharzen wie SU-8 beruht auf ionischer Fotopolymerization. Die fotoaktive Komponente erzeugt während der Bestrahlung Kationen, die im Verlauf eines nachfolgenden Temperschrittes (post exposure bake, PEB) in den belichteten Bereichen das crosslinking ermöglichen. Die quervernetzten Bereiche des Resists können anschließend nicht mehr gelöst werden.

Das Verhalten jedes Fotoresists kann durch seine Kontrastkurve charakterisiert werden. Die Kontrastkurve beschreibt die verbleibende Menge eines gleichmäßig belichteten Resists aufgetragen gegen den Logarithmus der eingesetzten Belichtungsdosis.

Der Kontrast γ eines Positivresists wird bestimmt, indem zunächst ein Substrat mit einem Film des Materials beschichtet wird. Die Schichtdicke wird gemessen und anschließend wird der Resist für eine definierte kurze Zeit homogen bestrahlt. Die Bestrahlungsdosis ergibt sich dann einfach als Produkt der Intensität (in $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) und der Belichtungszeit. Als nächstes wird die Probe für eine feste Zeit in einen Entwickler getaucht, ggf. abgespült und getrocknet und die verbleibende Schichtdicke vermessen. War die Lichtintensität nicht zu hoch, wird sich nur ein geringer Teil der fotoaktiven Komponente umgesetzt haben, so dass die Schichtdicke in der Nähe des Ausgangswertes liegt. Das Experiment wird dann mit steigender Belichtungsdosis wiederholt. Wird die verbleibende Resistdicke normalisiert und gegen den Logarithmus der eingestrahelten Dosis aufgetragen, ergibt sich die Kontrastkurve. Die Bestimmung des Kontrastes eines Negativresists verläuft ähnlich, jedoch steigt mit der Bestrahlungsdosis auch die verbleibende Schichtdicke an. Idealisierte Kontrastkurven für Positiv- und Negativresists sind in Abbildung 2 gezeigt. Die Kurve für den Positivresist besteht aus drei Regionen: geringe Bestrahlungsleistung, fast der gesamte Resist verbleibt; hohe Bestrahlungsleistung, der komplette Resist wurde gelöst und die Übergangsregion zwischen den beiden Extremen^[CAM96].

Der Kontrast γ ist gegeben durch den folgenden Ausdruck.

$$\gamma = \frac{1}{\log_{10} \frac{D_{100}}{D_0}}$$

Gleichung 1: Zur Berechnung des Kontrasts γ eines Resists^[CAM96], die Dosis D_0 bzw. D_{100} ist definiert in Abbildung 2.

Für jeden Resist ist der Kontrast ein experimentell bestimmbarer Parameter. D_0 ist die aus dem Diagramm zu entnehmende Dosis, bei welcher gerade noch keine fotochemische Reaktion abläuft. D_{100} beschreibt entsprechend die Dosis, bei welcher nach der Entwicklung kein (Positivresist) bzw. das gesamte (Negativresist) Polymer auf dem Substrat verbleibt.

Der Wert für den Kontrast ist definiert als die Steigung in der Übergangsregion zwischen D_0 und D_{100} und beschreibt die Fähigkeit des Resists, zwischen transparenten und opaken Regionen der eingesetzten Maske zu unterscheiden (Abbildung 2).

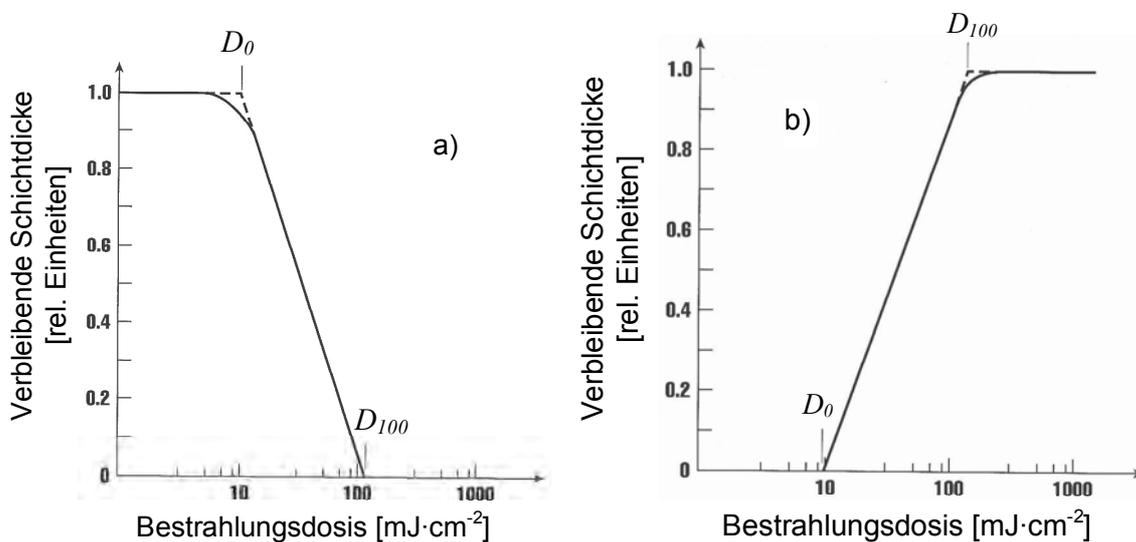


Abbildung 2: Verbleibende Schichtdicke nach der Entwicklung über der logarithmisch aufgetragenen Belichtungsenergie^[CAM96] [a) Positivresist b) Negativresist].

Es ist offensichtlich, dass ein guter Resist einen möglichst hohen Kontrast haben sollte, d.h. möglichst gut zwischen transparenten und opaken Bereichen der Struktur unterscheiden kann. Typische Werte für γ liegen im Bereich von 2 bis 3. Dies bedeutet, dass D_{100} $10^{1/3}$ bis $10^{2/3}$ mal größer ist als D_0 , d.h. z.B. $D_0 \leq 50 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ und $D_{100} \geq 150 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. Da die Belichtungsdosis ebenso von der Intensität wie von der Belichtungszeit abhängt, müssen beide Größen entsprechend gewählt werden um das Muster in den Resist zu übertragen. Der Kontrast hängt entscheidend von allen Prozessschritten ab, denen der Resist unterzogen wird. Das Absorptionsverhalten hat ebenfalls großen Einfluss. Darüber hinaus müssen Effekte wie Oberflächenreflexionen und ungleichmäßige Resistdicke in Betracht gezogen werden^[KIR98].

Im Folgenden sind einige wesentliche Resisteigenschaften zusammengefasst:

- **Fotogeschwindigkeit** wird bestimmt durch die Quanteneffizienz des Resists, d.h. das Verhältnis zwischen eintretenden Fotoereignissen im Resist und der eingestrahlten Photonenflussdichte.
- **Viskosität** beeinflusst das Fließverhalten sowie die Filmdicke und hängt im Wesentlichen sowohl vom Feststoffanteil als auch der Temperatur ab.
- **Adhäsion** beschreibt, wie fest der Film auf einer großen Anzahl von Substratmaterialien wie Silizium, Oxiden, Nitriden, Polysilizium und Metallen haftet. Unvollständige Haftung kann zu starkem Versatz oder gar Verlust eines Musters führen.
- **Thermische Stabilität** ist notwendig, damit der Resist bei Prozesstemperaturen bis 200 °C verarbeitbar bleibt ohne thermisch zu vernetzen.
- **Pinhole-Dichte** beschreibt die Anzahl an Löchern pro Flächeneinheit, die durch Verunreinigungen oder inhärente Eigenschaften verursacht werden. In einem dünneren Resist ist die Pinhole-Dichte erhöht.
- **Kontamination** des Resists mit Partikeln und Metallen erhöht die Pinhole-Dichte.
- **Gebindelebensdauer** ist abhängig von der Lagerzeit des Resists bevor nicht akzeptable Veränderungen seiner Eigenschaften stattfinden.
- **Verarbeitungsverhalten** beschreibt grundlegend die Komplexität und Schwierigkeiten um den Resist aufzutragen, zu entwickeln und abzulösen.

3.3.4 Beschichtungsverfahren

Abhängig von der angestrebten Schichtdicke stehen verschiedene Verfahren zur Filmherstellung zur Verfügung. Einige dieser Verfahren, die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurden, werden im Folgenden beschrieben.

Das Spincoatingverfahren ist schon seit längerem für die Herstellung dünner Beschichtungen auf Substraten im Einsatz. Dennoch ist es nicht leicht in der Literatur Informationen über die theoretischen Zusammenhänge der Schleuderbeschichtung zu finden. Tatsächlich wird das Verfahren eher empirisch betrieben und man begnügt sich mit diesen Ergebnissen^[SCH00].

Traditionell wird bei der Schleuderbeschichtung von einer Lösung des Resistmaterials ausgegangen. Durch Auftragen der Lösung auf eine schnell rotierende Scheibe bildet sich ein dünner flüssiger Film aus. Das Verdampfen des Lösungsmittels während der Rotation hinterlässt schließlich einen festen Film des Resistmaterials. Denkbar für das Verfahren wäre auch die Verwendung einer Schmelze, die während des Rotationsprozesses abkühlt und erstarrt.

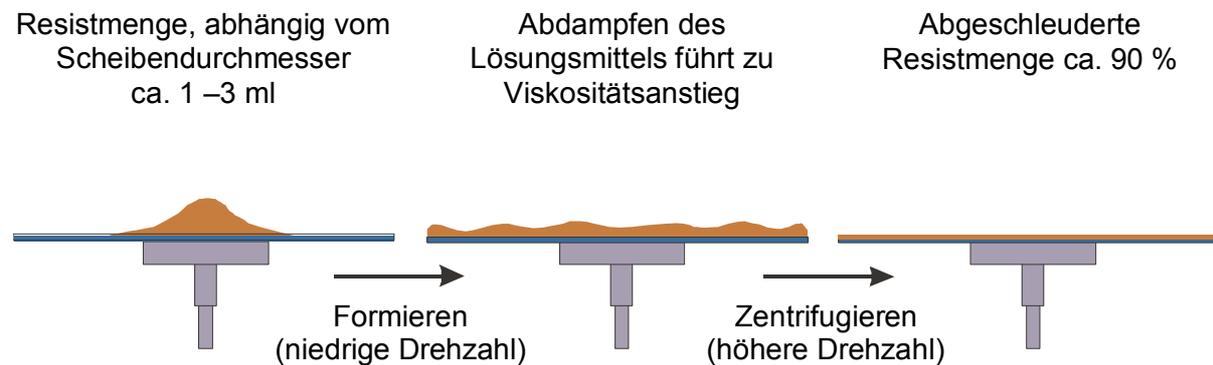


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Spincoatingprozesses.

Grundlegende theoretische Überlegungen zur Homogenität der Schichtdicke und der Abhängigkeit von der Viskosität der Lösung wurden bereits von A.G. Emslie et al. 1957^[EMS58] und A. Acrivos et al. 1959^[ACR60] veröffentlicht. Die Autoren gehen beim Ansatz der Differentialgleichungen zum Teil von Bedingungen aus, die in der Realität selten erfüllt sind. Emslie et al. beschränken sich in ihrem Ansatz auf Lösungen mit newtonschen Verhalten (s.a. Abschnitt 7.1) und legen dar, wie sich das Oberflächenprofil im Verlauf der Rotation verändert. Ein zu Anfang des Prozesses aufgebracht, in der Höhe ungleichmäßiger, Polymerfilm wird durch die schnelle Rotation des Substrates in einen dünnen homogenen Film überführt. Je dicker die Polymerschicht an einer Stelle ist, umso schneller verringert sich

ihre Höhe an dieser Stelle. Ein Film mit homogener Schichtdicke wird bereits innerhalb sehr kurzer Zeit erzeugt. Eine längere Dauer des Spincoatingprozesses dient nur dem vollständigen Verdampfen des Lösungsmittels aus dem Film, damit ein fester Resist zurückbleibt^[MEY78]. Acrivos et al. untersuchten die Theorie für Lösungen mit nicht-newtonschem Verhalten. Die Berechnungen ergaben, dass für solche Lösungen keine homogenen Schichten aus einer inhomogenen Anfangsschicht zu erhalten sind. Darüber hinaus behalten sogar Filme mit anfänglich uniformer Dicke diese während des spincoatings nicht bei. Die Ergebnisse besagen, dass nur bei Lösungen mit annähernd newtonschem Verhalten ein Film mit vom Radius unabhängiger Schichtdicke entsteht. Dietrich Meyerhofer^[MEY78] erweiterte die Theorie durch Betrachtung der Effekte, die durch Verdampfen des Lösungsmittels hinzukommen.

Die Autoren kommen jedoch zu dem Schluss, dass die Annahmen, die gemacht werden mussten, um das Problem mathematisch zu lösen, sehr umfangreich sind und evtl. nicht der Realität entsprechen. Quantitative Vorhersagen über den Zusammenhang von Viskosität und Schichtdicke sind daher nur selten möglich. Qualitativ gilt aber, dass, je niedriger die Viskosität der Lösung ist und je eher damit newtonsches Verhalten erreicht wird, um so ebener und homogener der Film wird.

Das Verhalten der Resistmaterialien beim spincoating wird über Schleuderkurven beschrieben. Die verbleibende Schichtdicke nach der Trocknung wird hierbei gegen die Schleudergeschwindigkeit aufgetragen. Der Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Schleudergeschwindigkeit kann durch die Gleichung 2 näherungsweise bestimmt werden.

$$t = k \cdot s \cdot \left(\frac{\eta}{\omega^2 R^2} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Gleichung 2: Abhängigkeit der Schichtdicke t von der Schleudergeschwindigkeit ω , der Viskosität η und dem Substratradius R (s = Polymergehalt, k = const.)^[JUD02]

Durch das Gießen der Polymerlösung im so genannten ‚casting‘-Verfahren können größere Schichtdicken erzeugt werden. Ein Problem, welches generell bei der Herstellung dicker Schichten auftritt, ist die Bildung von Spannungsrissen. Durch die Verdunstung des Lösungsmittels nimmt das Volumen der Lösung ab. Innerhalb der Schicht entsteht ein Konzentrationsgradient. Auf der Substratseite haftet das Polymer fest an, während es an der Oberfläche zunächst noch beweglich bleibt. Der Volumenschrumpf kann nur in der Höhe ausgeglichen werden. Kann dem Schrumpf nicht vollständig nachgegeben werden, dann

entstehen oberflächlich Risse. Um eine homogene Schichtdicke über das komplette Substrat zu gewährleisten, muss sichergestellt sein, dass die Probe waagrecht liegt. An der Umrandung der Gussform bildet sich auf Grund der Oberflächenspannung ein Meniskus aus, so dass dort, nach der Verdunstung des Lösungsmittels, eine Überhöhung entsteht. Die Trocknungszeiten beim casting sind wesentlich länger als beim spincoating, da die Diffusion des Lösungsmittels durch die hohe Schichtdicke verzögert wird. Kommt es zusätzlich an der Grenzfläche zwischen Polymerlösung und Atmosphäre zu Reaktionen, so behindert die entstehende oberflächliche Haut das Entweichen des Lösungsmittels zusätzlich. Dieser Effekt nimmt in der Regel mit zunehmender Trocknungszeit zu.

Besonders bei hochviskosen Polymerlösungen eignet sich zur Herstellung dünnerer Schichten das so genannte Foliengießverfahren oder tape casting nach dem Doctor-blade Prozess. Beim Foliengießen befindet sich das aufzubringende Material in einem Vorratsbehälter, dessen Boden von einem horizontal beweglichen Substrat höchster Oberflächenqualität gebildet wird. Der Vorratsbehälter sitzt auf drei Seiten bündig auf dem Substrat auf und hat auf der vierten Seite eine scharfe Kante („blade“, Abbildung 4), die sich in einer vorgegebenen (i. allg. verstellbaren) Höhe über dem Substrat befindet. Substrat und Vorratsbehälter werden relativ zueinander mit konstanter Geschwindigkeit so bewegt, dass der Schlicker zwischen Substrat und blade ausfließt und eine homogene, dünne Schicht bildet^[HAU00].

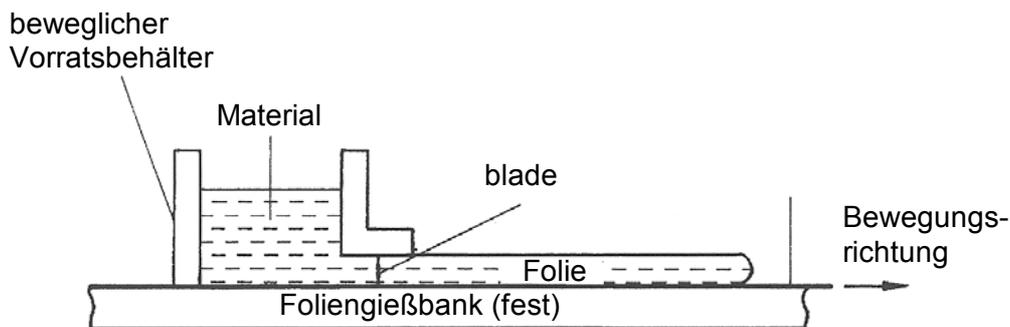


Abbildung 4: Foliengießbank nach dem Doctor-Blade-Prozess^[HAU00].

3.3.5 Optische Systeme und Belichtungsmöglichkeiten

Es gibt zwei Kategorien optischer Belichtungsapparaturen. Die beiden schattenwerfenden Methoden des contact printing und des proximity printing sind die einfachsten und am wenigsten kostspieligen Techniken, jedoch sind sie für die industrielle Produktion großer Stückzahlen aufgrund ihrer hohen Fehleranfälligkeit nicht geeignet. Aus diesem Grund wird die bildgebende Technik des projection printing vorwiegend in der heutigen Halbleiterfertigung verwendet. Beide Systeme arbeiten nach dem Prinzip der parallelen Fertigung, d.h. die gesamte Maske oder zumindest ein großer Teil davon wird auf einmal abgebildet. Eine vollkommen andere Methode stellen scannende Techniken dar, bei denen das Muster seriell durch die Bewegung eines Strahlpunktes mit gaussförmigen Profil über die Maske erzeugt. Das grundlegende Prinzip des scannenden Strahls besteht unabhängig von der physikalischen Zusammensetzung des Strahls (z.B. Laser, Elektronenstrahl). Auf scannende Verfahren wird im Folgenden nicht weiter eingegangen, da diese bei den durchgeführten Untersuchungen nicht eingesetzt wurden.

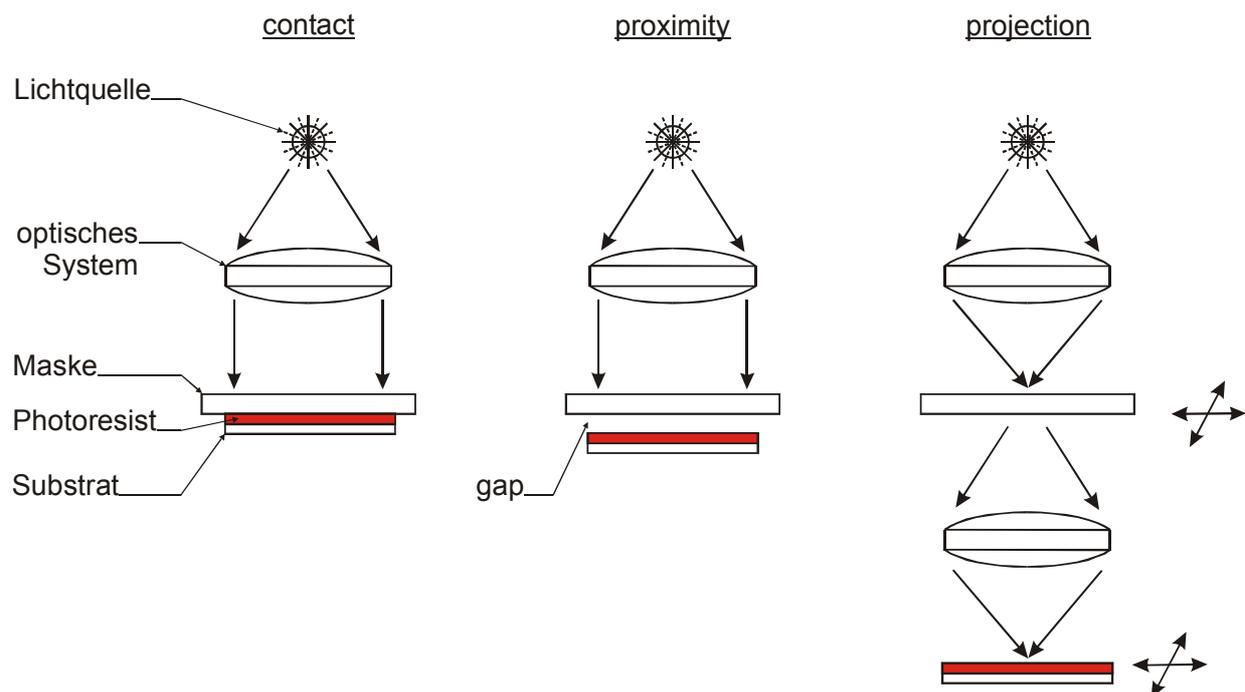


Abbildung 5: Strahlengang unterschiedlicher Lithographiearten.

Um die von den Bauteildesignern vorgesehenen Strukturen im Resist zu erzeugen wird ein zweidimensionales Layout auf eine Fotomaske übertragen. Für die optische Lithographie im Wellenlängenbereich des sichtbaren und UV-Lichts werden hierfür i.d.R. chrombedampfte Quarzglasmasken verwendet. Für die Herstellung derartiger Masken wird häufig ebenfalls ein lithographisches Verfahren eingesetzt. In der Röntgentiefenlithographie kommen Masken aus goldbedampften Membranen z.B. aus Graphit, Siliziumnitrid, Silizium oder Beryllium mit einer Dicke von 2.3 bis 5.5 μm zum Einsatz, die mit Hilfe eines Elektronenstrahlschreibers hergestellt werden^[CAM96].

Die minimale Größe der durch lithographische Verfahren herstellbaren Strukturen ist abhängig von der Wellenlänge der eingesetzten Strahlung. Wesentliche Fortschritte wurden seit Beginn des Einsatzes der UV-Lithographie in der Mikrofertigungstechnik hinsichtlich immer kleiner werdender Strukturen erzielt. Die Möglichkeiten lithographischer Verfahren lassen sich durch folgende grundsätzliche Überlegungen abschätzen:

Die Auflösung, d.h. die minimal abbildbare Strukturgröße bzw. der minimale Abstand zweier Bildpunkte x_{\min} (Gleichung 3), wird ausgedrückt durch das Verhältnis zwischen Wellenlänge und der numerischen Apertur. Die numerische Apertur des Systems entspricht dem Sinus des halben Öffnungswinkels α des Beugungskegels^{[KIR98],[CAM96]}. Damit die Strukturen nicht überlappen, muss der Abstand der durchlässigen Stellen mindestens dem Durchmesser des Beugungskegels entsprechen (Abbildung 6).

$$x_{\min} = \frac{\lambda}{d \cdot \sin \frac{\alpha}{2}}$$

Gleichung 3: Auflösungsvermögen

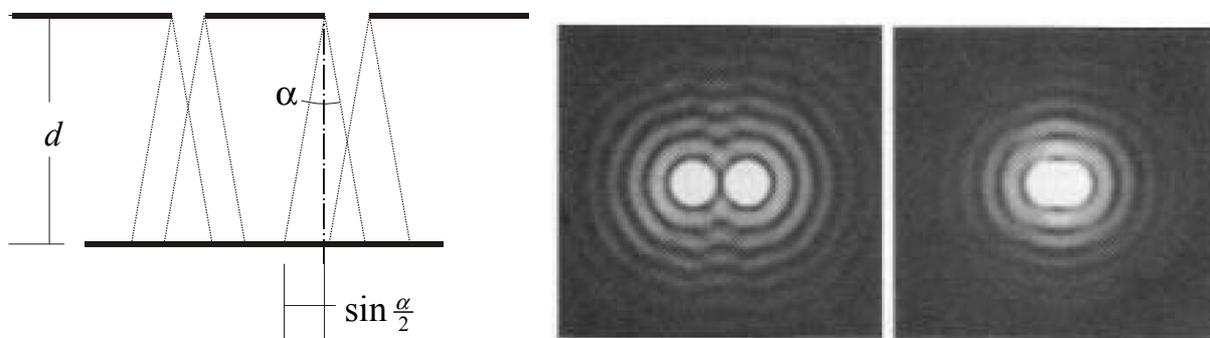


Abbildung 6: Zum Auflösungsvermögen, bei zu geringem Abstand zwischen den Maskenöffnungen überlappen die Lichtpunkte (rechts)^{[LEE01],[KIR98]}.

Die Schärfentiefe Δf (Gleichung 4 und Gleichung 5), d.h. der Bereich über welchen die Abbildung ausreichend scharf ist, wird durch folgende Beziehung beschrieben^{[MEN01],[CAM96]}:

$$\Delta f = \frac{\lambda}{(d \cdot \sin \frac{\alpha}{2})^2}$$

Gleichung 4: Schärfentiefe

Um das Auflösungsvermögen x_{\min} einer Apparatur zu erhöhen, gibt es daher zwei Möglichkeiten. Zum Einen ist es möglich die Wellenlänge der verwendeten Strahlung zu verkürzen, zum Anderen kann die numerische Apertur vergrößert werden.

Allerdings führen beide Maßnahmen auch zur Verkürzung der Schärfentiefe. Für die praktische Anwendung ergeben sich daraus Probleme, da Resistschichten nicht absolut eben sind. Durch Einsetzen und Umformen lässt sich die Schärfentiefe als Funktion von Auflösungsvermögen und Wellenlänge darstellen:

$$\Delta f = \frac{(x_{\min})^2}{\lambda}$$

Gleichung 5: Schärfentiefe in Abhängigkeit vom Auflösungsvermögen

Um daher bei gleichem Auflösungsvermögen eine größere Schärfentiefe zu erreichen, muss die Wellenlänge verkürzt werden.

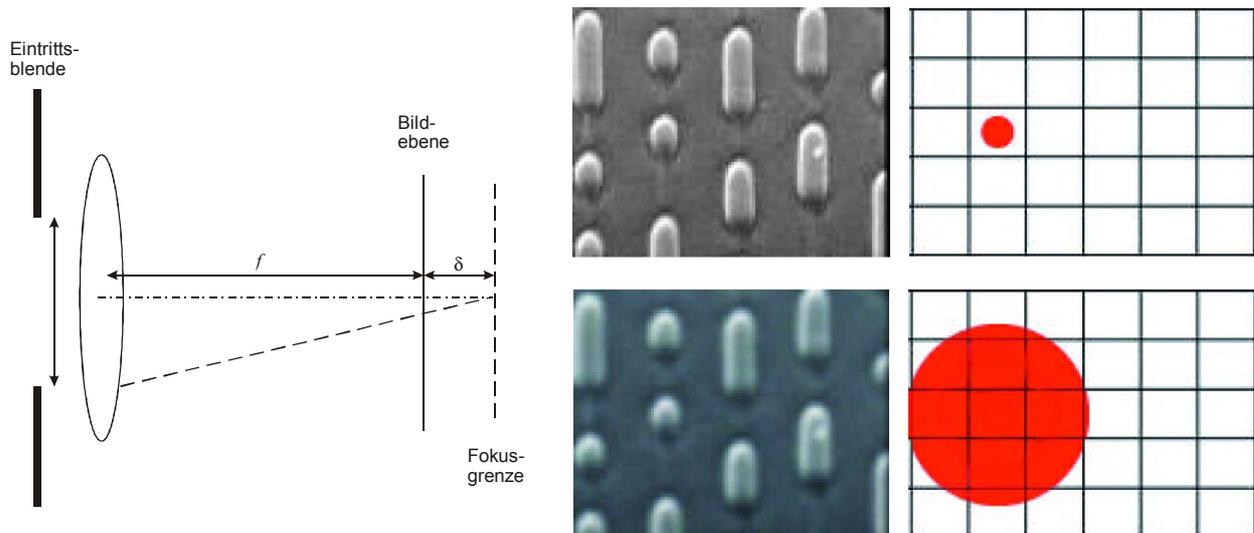


Abbildung 7: Zur Veranschaulichung der Schärfentiefe eines abbildenden Systems, f = Brennweite, $\delta \leq \Delta f$ scharfe Abbildung (oben), $\delta > \Delta f$ unscharfe Abbildung (unten)^[LEE01].

Auch der Abstand d zwischen Maske und Resist ist für die Qualität der Abbildung von Bedeutung. Beim contact printing (Abbildung 5) wird eine Maske während der Bestrahlung gegen den resistbeschichteten Wafer³ gedrückt. Ein wichtiger Vorteil ist, dass Strukturen bis $0.1 \mu\text{m}$ mit vergleichsweise günstigem Equipment erzeugt werden können. Darüber hinaus vergrößert sich hierdurch die Schärfentiefe (Gleichung 4). Die Maske wird mit der chrombedampften Seite in direkten Kontakt mit dem Resist gebracht. Im Idealfall geht der Abstand zwischen Maske und Wafer gegen Null, was Beugungseffekte minimiert. Die Auflösung wird nur durch Streueffekte, die innerhalb des Resists aufgrund seiner endlichen Dicke auftreten, begrenzt. Allerdings sprechen verfahrenstechnische Gründe gegen das contact printing. In der Realität treten weitere Einschränkungen des Verfahrens durch Ungleichmäßigkeiten von Maske und Wafer auf. Der Kontakt zwischen Maske und Resist ist daher nicht über den gesamten Bereich realisierbar. Dieses Problem kann reduziert werden indem Drücke von 50 bis 300 mbar angewandt werden. Der Hauptnachteil dieser harten Kontakt-Methode ist die extrem hohe Defektgenerierung. Defekte entstehen sowohl auf der Resistoberfläche, als auch auf der Maske während jedes Kontaktzyklus. Die Lebensdauer

³ Unter einem Wafer wird in der Mikroelektronik ein dünnes Substrat, meist aus Silizium oder Aluminiumoxid mit einem Durchmesser zwischen 10 und 40 cm verstanden, auf welches der Resist aufgebracht wird.

der Maske wird wesentlich verkürzt und die Fehlerrate nimmt zu. Daher wird contact printing nur in der Geräteforschung und anderen Anwendungen angewandt, die hohe Defektraten tolerieren^[KIR98].

Proximity printing (Abbildung 5) verhindert die Defektgenerierung, da ein geringer Abstand (gap) von 10 bis 50 μm zwischen Maske und Wafer eingehalten wird. Der Abstand wird üblicher Weise durch einen Stickstoff-Gasfluss kontrolliert. Der Gasfluss hält die Maske von der Waferoberfläche fern. Der Hauptnachteil des proximity printing ist eine wesentliche Reduktion der Auflösung durch Beugungsverbreiterung. Näherungsweise kann davon ausgegangen werden, dass für $d \gg \lambda$ Details kleiner als die Auflösung x_{\min} nicht mehr dargestellt werden können^{[CAM96],[MEN01]}.

$$x_{\min} \approx k\sqrt{\lambda \cdot d}$$

Gleichung 6: Erreichbare Auflösung bei maskenlithographischen Verfahren im Nahfeldbereich^[KIR98].

In Gleichung 6 bezeichnet d den Abstand Maske – Wafer (gap), λ ist die Belichtungswellenlänge und der technologische Parameter k liegt im Bereich zwischen 1 und 2, abhängig vom Resist Prozess. Das quadratwurzelförmige Verhalten ist eine Konsequenz der Fresnel-Beugungstheorie, welche in der Nahfeld-Region direkt unter den Maskenöffnungen gültig ist^{[KIR98],[MEN01]}. Für die optische Lithographie führen typische Werte für $k = 1.6$, $\lambda = 0.4 \mu\text{m}$, und $d = 25 \mu\text{m}$ zu einer Auflösung von $x_{\min} = 4 \mu\text{m}$. Die Auflösung kann vergrößert werden durch Verringerung des gap mit der Gefahr des Kontakts und damit der Defektgenerierung oder durch Reduktion der Wellenlänge.

Beim projection printing (Abbildung 5) wird das zu belichtende Muster selbst über ein Linsen- und Spiegelsystem auf den Resist projiziert. Üblicherweise wird die Maske im Durchlicht beleuchtet und anschließend durch Linsen bis zu 20-fach verkleinert.

Um eine hohe Vergrößerung zu erreichen wird nur ein kleiner Bereich der Maske abgebildet und dieser kleine Bildausschnitt wird über der Waferoberfläche verschoben. Derartige Geräte werden als step-and-repeat Systeme oder kurz Stepper bezeichnet. Das projection printing liefert eine höhere Auflösung als das proximity printing.

3.3.6 UV-Lithographie

Kommerziell erhältliche Geräte zur UV-Belichtung sind meist als Kombination von Belichtungs- und Maskenpositionierungseinheit konstruiert. Zunächst wird hier die Maske in einen Rahmen eingespannt. Das Substrat wird dann unterhalb der Maske fixiert und von unten angenähert. Spezielle Vorrichtungen dienen dazu Maske und Substrat parallel zueinander auszurichten, sowie ggf. mehrfach verschiedene Masken über dem Resist so auszurichten, dass eine mehrschichtige Struktur hergestellt werden kann. Das ausgerichtete Paket aus Resist und Maske wird anschließend unter die Belichtungseinheit geschoben und über einen definierten Zeitraum belichtet. Aus der Belichtungsdauer und der Leistung des Strahlers ergibt sich die Belichtungs-dosis. Diese so genannten Maskaligner werden in der Regel in Reinräumen betrieben.

3.3.7 Röntgentiefenlithographie mit Synchrotron-Strahlung

Die UV-Lithographie stößt aufgrund von Beugungs- und Streueffekten, sowie den beschriebenen verfahrensbedingten Einschränkungen bei großen Resistdicken an ihre Grenzen. Die Röntgentiefenlithographie ermöglicht die Strukturierung mit kürzeren Wellenlängen und weist geringere Empfindlichkeit gegen Streueffekte auf.

Geladene Teilchen emittieren elektromagnetische Strahlung, wenn sie beschleunigt werden^[GER93]. Beispiele für diesen Effekt sind die Wellen, die Elektronen in Antennen abstrahlen oder die Bremsstrahlung, welche entsteht, wenn Elektronen an der Anodenoberfläche einer Röntgenröhre abgebremst werden. Ende des 19. Jahrhunderts untersuchte Larmor^[LAR97] das Abstrahlungsverhalten von Elektronen auf einer kreisförmigen Umlaufbahn. Die Elektronen werden hierbei durch die Zentripetalkraft auf der Flugbahn gehalten und weisen bei niedriger Geschwindigkeit ($\vec{v} \ll \vec{c}$) eine kugelförmige Abstrahlcharakteristik auf (siehe Abbildung 8). Das ändert sich im Falle relativistischer Elektronen, deren Geschwindigkeit sich der Lichtgeschwindigkeit nähert. Mitte der vierziger Jahre des 20. Jahrhunderts wurden die Eigenschaften der Strahlung, die geladene relativistische Teilchen emittieren, erstmals berechnet. Vereinfachend gilt, dass die Lorentz-Transformation der klassischen Theorie von Larmor direkt die relativistische Lösung ergibt.

Aus Larmors Arbeiten folgt, dass Partikel elektromagnetische Strahlung abgeben müssen, wenn diese, beispielsweise durch die Magneten eines Synchrotrons oder Speicherringes, auf eine geschlossene Umlaufbahn gezwungen werden. Man erkannte früh, dass dieser Mechanismus der Hauptgrund für Energieverluste in derartigen Beschleunigern sein würde. Andererseits sind die Eigenschaften dieser elektromagnetischen Strahlung interessant für Anwendungen in der grundlegenden und angewandten Wissenschaft, in der Chemie, Biologie und Mikrofertigung. Spezielle Synchrotronlichtquellen wurden und werden gebaut um der wachsenden Nachfrage der Wissenschaftler gerecht zu werden^{[GOE01],[MEN01]}. Dabei bewegen sich Elektronen auf einer geschlossenen Bahn. Diese stellt in der Regel ein Polygon dar, an dessen Ecken Ablenkmagnete stehen, die eine Richtungsänderung der Teilchen bewirken und daher die eigentlichen Strahlungsquellen darstellen. Auf ihrer Bahn im Speicherring bewegen sich die Elektronen mit annähernd Lichtgeschwindigkeit und emittieren Strahlung tangential zur Flugbahn (Abbildung 8). Zwischen zwei Ablenkmagneten bewegen sich die Elektronen im Synchrotron geradlinig. Damit die Elektronen nicht mit Materie wechselwirken, steht der gesamte Ring unter Ultrahochvakuum.

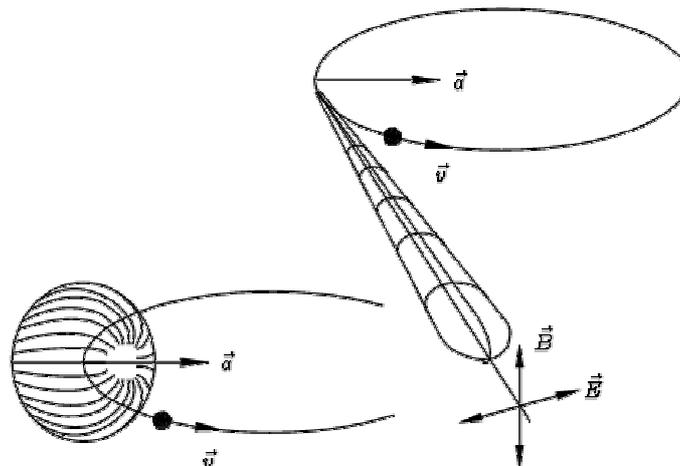


Abbildung 8: Abstrahlungscharakteristik von Elektronen auf einer Kreisbahn: links für $\vec{v} \ll \vec{c}$, rechts für $\vec{v} \rightarrow \vec{c}$ [WIN94].

Die Synchrotronstrahlung bietet ein kontinuierliches Spektrum von der Infrarot- bis zur Röntgenstrahlung mit hoher Intensität. Die emittierte Strahlung weist ein hohes Maß an Parallelität auf und hat eine definierte Geometrie, abhängig von den Elektronenstrahldimensionen. Die Strahlung ist in der Ringebene linear, oberhalb und unterhalb der Ringebene zirkular polarisiert, so dass polarisiertes Licht genutzt werden kann, ohne Polarisatoren in den Strahlengang einfügen zu müssen.



Abbildung 9: Charakteristisches Aussehen einer Synchrotronanlage, hier ANKA. Von den Ablenkmagneten (gelb) leiten die beamlines die Strahlung zu den Experimenten (türkis).

Die Strahlung wird über evakuierte Strahlrohre (engl. beamline) zum Applikationsort geführt. Da Röntgenstrahlen nur durch streifenden Einfall reflektiert werden können, sind nur sehr kleine Ablenkwinkel realisierbar. Hieraus resultiert die charakteristische Form der gesamten Synchrotronanlage. (Abbildung 9). Für die Röntgentiefenlithographie wird ein sog. Scanner verwendet, der den Probenhalter, in welchem die Maske mit dem beschichteten Substrat fixiert ist, vor dem Strahl auf und ab bewegt (Abbildung 10).

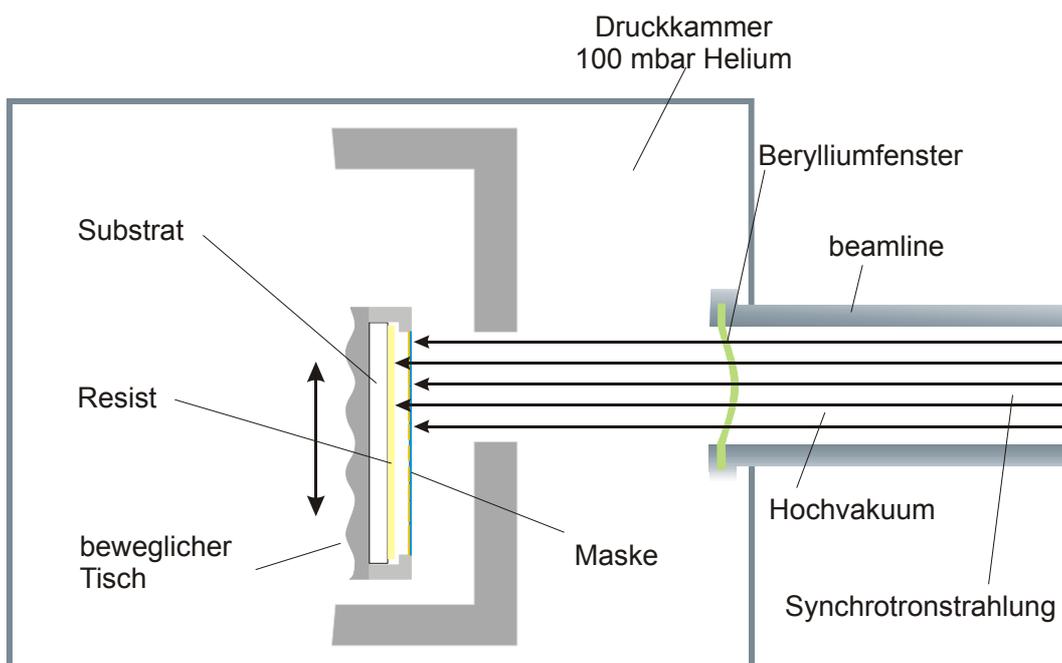


Abbildung 10: Schema eines Röntgenscanners. Am Ende des Strahlrohres enthält eine Druckkammer einen vertikal beweglichen Tisch.

Generell sind an jedem Strahlrohr Filter eingebaut, deren Eigenschaften auf die gewünschte Strahlungscharakteristik des Strahlrohres abgestimmt sind, was die Auswahl eines spezifischen Spektrums ermöglicht. Fenster innerhalb des Aufbaus schirmen das Ultrahochvakuum des Ringes vom Hochvakuum der beamline bzw. dem Heliumdruck (100 mbar) in der Bestrahlungseinheit ab.

Die Berechnung der erforderlichen Bestrahlungsdosis erfolgt mittels spezieller vorhandener Softwareprogramme. In die Berechnung gehen die Strahlungsquellenparameter, die in der beamline eingesetzten Filter und Fenster, sowie die atomare Zusammensetzung des Resists und dessen Dichte ein. Die tatsächlich absorbierte Strahlungsdosis ergibt sich aus dem im Synchrotron vorhandenen Elektronenstrom und der bestrahlten Oberfläche.

Nähere Angaben zu den eingesetzten Computerprogrammen Litop und Dosesim siehe Anhang 7.2. Einige weitere theoretische Überlegungen werden in Zusammenhang mit der Beschreibung der verwendeten Synchrotronstrahlquellen im Abschnitt 4.2.10 erläutert.

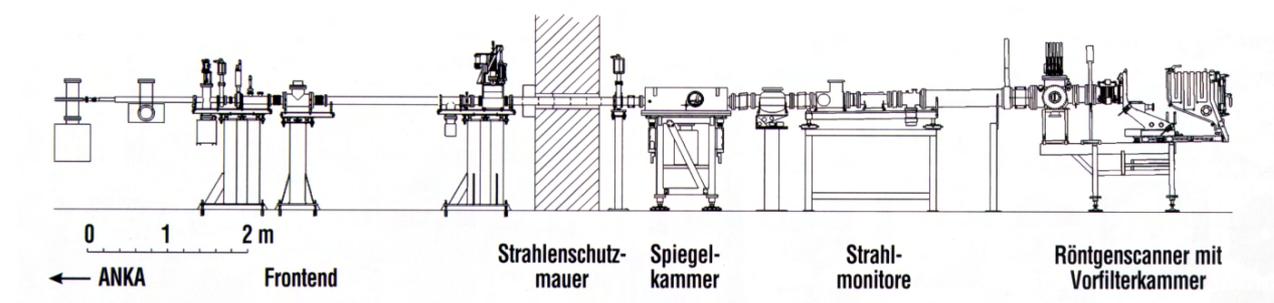


Abbildung 11: Beispiel einer beamline für die Röntgentiefenlithographie, ANKA Litho II^[MOH00].

3.3.8 Entwicklung der Strukturen

Nach Abschluss der Belichtung bzw. Bestrahlung werden die Strukturen durch geeignete Lösungsmittel freigestellt. Bei der Auswahl des Entwicklerlösungsmittels steht die Selektivität im Vordergrund. Im Falle der Negativresists soll das unbelichtete Polymer möglichst vollständig gelöst werden. Es darf hierbei nicht zur Unterspülung der belichteten Bereiche (zwischen Resist und Substrat) kommen. Für die etablierten Fotoresists wurden spezifische Entwicklerlösungsmittel, die zum Teil aus mehreren Einzelkomponenten bestehen, optimiert.

Die Entwicklungszeiten bilden einen weiteren wesentlichen Faktor. Einige als Resist verwendete Polymere werden im unvernetzten Zustand innerhalb weniger Sekunden gelöst. Bietet das verwendete Lösungsmittel nur eingeschränkte Selektivität, so kommt es rasch zur Überentwicklung, d.h. auch vernetzte Bereiche werden angegriffen.

Bei Anwendung konstanter Entwicklungszeiten ist die Kontaktzeit zwischen Resistoberfläche und Lösungsmittel länger als in Substratnähe. Als Folge davon nehmen die Werte für die Strukturbreiten an der Oberfläche mit zunehmender Schichtdicke ab. Neben Streueffekten beim proximity printing ist dies der Hauptgrund dafür, dass die Herstellung senkrechter Kanten durch lithographische Verfahren erschwert ist.

3.4 Präkeramische Polymere

Die chemische Struktur und das Vernetzungsverhalten sind für die Eignung eines Polymers als Resistmaterial von entscheidender Bedeutung. Zunächst werden hier die grundlegenden chemischen Eigenschaften siliziumorganischer Verbindungen erläutert und mit denen kohlenstoffbasierter Polymere verglichen. Zum besseren Verständnis der chemischen Zusammenhänge werden einige wesentliche Informationen über Silane und Siloxane herangezogen (Abschnitte 3.5 und 3.6). Im Kapitel 4.1 werden die verwendeten Materialien unter Rückgriff auf diese Informationen vorgestellt.

Versuche, den Kohlenstoff in n-Alkanen vollständig durch das nächste Element der vierten Hauptgruppe des Periodensystems, Silizium, zu ersetzen, wurden von Chemikern mit großem experimentellen und theoretischen Interesse spätestens seit den Arbeiten von Kipping im Jahre 1924 verfolgt. Das Interesse an diesen Verbindungen ist heute nicht geringer, da sich die chemischen und physikalischen Eigenschaften von denen der n-Alkane wesentlich unterscheiden. Die Herstellung und industrielle Anwendung dieser sog. Poly(organosilane) mit Alkyl- und Aryl-Substituenten wurde durch die Verfügbarkeit von Alkyl- und Arylchorsilanen als Ausgangsmaterialien gefördert. Deren Produktion in großen Mengen durch die Müller-Rochow-Synthese⁴, hat die Entwicklung der silizium-organischen Chemie entscheidend beeinflusst. Die Forschungen über Poly(organosilane) erhielten einen weiteren Anstoß, als bekannt wurde, dass die Umwandlung von Poly(dimethyl-dichlorsilan) in Poly(carbosilan), gefolgt von thermischer Zersetzung zu β -Siliziumcarbid, leichten Zugang zu keramischen Produkten eröffnet. Daher stammt der Begriff präkeramisches Polymer für Poly(carbosilane) und deren Derivate (s. Abschnitte 3.5 und 3.6)^[KR196].

Der Begriff der präkeramischen Polymere ist keineswegs auf Verbindungen der Elemente Si, C, O und H beschränkt. Zur Steuerung bestimmter Eigenschaften der herzustellenden Keramik werden weitere Elemente, wie B, Ti usw. in das Polymer eingebaut (s. Abschnitt 3.7). Häufig wird bei der Beschreibung keramischer Precursoren auf die Vorsilbe ‚Poly‘ verzichtet, daher sind auch die Bezeichnungen Organo- bzw. Carbosilan, Organosiloxan und Organosilazan gebräuchlich. Gemeint sind aber in der Regel dennoch die Polymere.

⁴ Müller-Rochow-Synthese: Großtechnische Synthese von Methylchorsilanen durch die Einwirkung von Methylchlorid in der Dampfphase bei 350° auf gepulvertes Silizium in Gegenwart von Kupfer als Katalysator.^[ROE95]

Im Folgenden werden grundlegende Anmerkungen zur Unterscheidung und den Eigenschaften der genannten silizium-organischen Verbindungen gegeben. Die Unterschiede zwischen den Polymergruppen werden ausführlicher erläutert. Zuletzt wird auf die Unterschiede der aus unterschiedlichen präkeramischen Polymeren bei verschiedenen Temperaturen gebildeten Keramiken eingegangen.

Abhängig vom Typ des Polymers (Si-Si-Bindung oder Si-C, Si-O, Si-N- Bindung in der Molekülkette) absorbieren die keramischen Precursoren unterschiedlich stark elektromagnetische Strahlung. Für die Eignung als Fotoresist gilt es zu unterscheiden, ob durch die Bestrahlung Bindungen im Rückgrat des Polymers oder zwischen einem Substituenten und der Kette gespalten werden. Hiervon ist u.a. abhängig, ob das Polymer als Positiv- oder Negativresist in der Mikrolithographie verwendet werden kann (s. Abschnitt 3.3).

3.5 Poly(organosilane) und Poly(carbosilane)

Wie bereits erwähnt, versteht man unter Poly(organosilanen) diejenigen Polymere, die in Anlehnung an n-Alkane in ihrem Rückgrat (statt einer Kohlenstoff-) eine reine Siliziumkette aufweisen. Hierbei lassen sich ring- und kettenförmige Spezies unterscheiden. Die allgemeine Struktur ist in Abbildung 12 dargestellt.

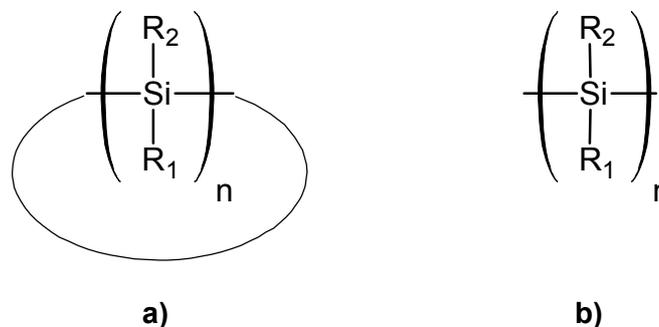


Abbildung 12: Darstellung der allg. Struktur von a) ring- und b) kettenförmigen Poly(organosilanen)

Werden Poly(organosilane) unter Druck und Inertgas (z.B. Argon) auf 450 - 470 °C erhitzt kommt es zu Umstellungsreaktionen. Durch die Insertion von Methylgruppen in die -Si-Si-Kette entstehen Poly(carbosilane) (Abbildung 13).

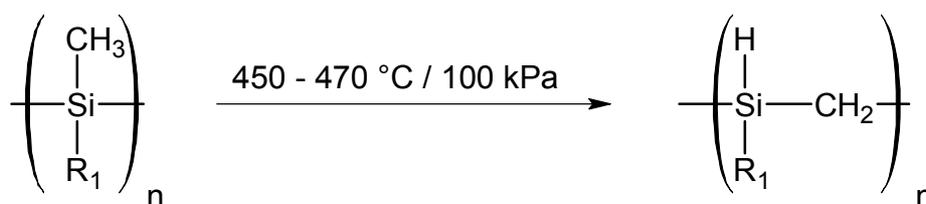


Abbildung 13: Bildung von Poly(carbosilanen) aus Poly(methylsilan) ($R_1 = \text{CH}_3$; $n > 2$)

Poly(carbosilane) sind gekennzeichnet durch die periodische Abfolge von Si- und C-Atomen in der Kette. In weiterem Sinne werden auch Polymere, die mehrere Kohlenstoffatome zwischen den Si-Atomen in der Kette aufweisen als Carbosilane bezeichnet. Abhängig vom Ausgangsmonomer ist auch die Insertion kurzer Kohlenstoffketten möglich, so dass sich die Struktur nicht immer so einfach darstellen lässt wie in Abbildung 13. Durch verschiedene Substituenten (R_1) lassen sich bestimmte chemische Eigenschaften des Polymers gezielt modifizieren.

Die Elektronegativitäten des Kohlenstoffs und des Siliziums unterscheiden sich deutlich (Si : 1.9; C : 2.55 (nach Pauling)). Die Si-C-Bindung hat daher einen polaren Anteil und auch die Verbindungen der beiden Elemente mit den selben Atomen oder Gruppen zeigen unterschiedliche Eigenschaften. Der Wasserstoff beispielsweise wirkt in Verbindungen mit Silizium als Elektronenakzeptor, in solchen mit Kohlenstoff als Donor (Abbildung 14).

	δ^+	δ^-		δ^-	δ^+
	Si - H			C - H	
Elektronegativität:	1.9	2.2		2.55	2.2

Abbildung 14: Elektronegativität^[ALL61] (nach Pauling) und resultierende Polarität der Si-H und C-H Bindung^[FRI73].

Die polaren Anteile in entsprechenden Verbindungen des Siliziums sind i. allg. größer als in denen des Kohlenstoffs. Dies ist in Kombination mit den unterschiedlichen Atom- bzw. Ionenradien^[HOP02] (Si 1.17 Å; C 0.77 Å) beider Elemente von entscheidender Bedeutung für das chemische Verhalten. Die Bindungsenergien von Verbindungen des Siliziums und des Kohlenstoffs unterscheiden sich teilweise erheblich (Tabelle 1). Auch das chemische Reaktionsverhalten unterscheidet sich wesentlich von dem der n-Alkane, da die Si-Si-Bindung auf Grund des unbesetzten d-Orbitals des Siliziumatoms instabil ist^[FRI73].

Tabelle 1: Vergleich der (ersten) Bindungsenergien (in kJ) verschiedener Verbindungen des Siliziums bzw. des Kohlenstoffs^[FRI73].

Si-Si	222	C-C	347
Si=Si	n.a.	C=C	264
Si-H	314	C-H	414
Si-Cl	381	C-Cl	339

Die physikalischen Eigenschaften der Poly(organosilane) sind stark abhängig von der Natur der Substituenten R_1 und R_2 (Abbildung 12). Homopolymere ($R_1=R_2=$ z.B. CH_3) sind kristallin und unlöslich. Diese Eigenschaften ändern sich, wenn die Zahl der Kohlenstoffatome im Substituenten erhöht wird. Beispielweise ist ($R_1=\text{CH}_3$; $R_2=n\text{-C}_3\text{H}_7$) bereits ein löslicher Feststoff, und ($R_1=\text{CH}_3$; $R_2=n\text{-C}_6\text{H}_{13}$) hat elastomere Eigenschaften^[KRI96].

Obwohl ein σ -Bindungssystem vorliegt, zeigt diese Gruppe von Verbindungen starke Absorptionsbanden im UV-Bereich. Verantwortlich hierfür ist die Delokalisierung der Elektronen der Si-Si- σ -Bindung. Die Maxima der Absorption hängen von folgenden Faktoren ab:

- Substituenten am Siliziumatom: Alkylsubstituierte, ataktische und amorphe Verbindungen absorbieren bei 300 – 325 nm. Solche mit sterisch anspruchsvollen Gruppen zeigen eine Verschiebung zu höheren Wellenlängen. Poly(organosilane) mit aromatisch stabilisierten Radikalen erfahren zusätzlich eine bathochrome⁵ Verschiebung der Absorption zum roten Ende des Spektrums sowohl in Lösung als auch im Festkörper.
- Konformation: Die thermochromatische Verschiebung von λ_{max} verschiedener Poly(organosilane) wird einem Wechsel der Konformation innerhalb der Si-Si-Kette zugeschrieben. Beispielsweise zeigen Poly(di-n-hexylsilan) ($R_1=R_2=n\text{-C}_6\text{H}_{13}$) und höhere Homologe, ein Maximum λ_{max} bei 370 – 380 nm unterhalb von 40 °C. Dies ändert sich auf 320 – 325 nm oberhalb dieser Temperatur.
- Molekulargewicht: Mit steigender Kettenlänge läuft der Wert für λ_{max} gegen ein polymerabhängiges Maximum.

⁵ bathochrom; von griech.: bathos = Tiefe u. chroma = Farbe abgeleitetes Adjektiv, das die Verschiebung der Absorption eines Chromophors zu längeren Wellenlängen hin – infolge Erleichterung seiner Elektronenanregung – beschreibt (Rotverschiebung = Bathochromie). Bei org. Farbstoffen bewirken bathochrome Gruppen also eine Farbverschiebung in Richtung Grün gelb -> Rot -> Violett.^[ROE95]

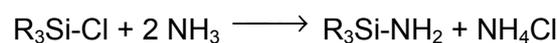
Werden Poly(organosilane) UV-Strahlung einer spezifischen Energie und Intensität ausgesetzt, so kann es zur Abspaltung von SiR_2 Monomereinheiten kommen, was mit einer Abnahme des Molekulargewichts einher geht. Dieses Verhalten wird als ‚spectral bleaching‘ bezeichnet. Dieser Effekt wird nicht nur in Lösung beobachtet, sondern auch in Filmen, was als Basis für die Anwendung von Poly(organosilanen) als Positivresist in der Lithographie dient. Für die Anwendung ist es wichtig ob sie in Gegenwart von atmosphärischem Sauerstoff oder unter Vakuum ausgeführt wird. Sauerstoff beschleunigt normalerweise den Kettenabbau, aber andere Faktoren hierfür können die Substituenten, die Ausgangskettenlänge und die Glasumwandlungstemperatur sein^[KR196].

3.6 Poly(organosiloxane) und Poly(organosilazane)

Die auf dem beschriebenen Wege darstellbaren Poly(carbosilane) sind Ausgangsstoff für die industriell bedeutenden Poly(organosiloxane). Diese auch als Silicone bezeichneten Stoffe sind aufgrund Ihrer chemischen Stabilität und guter Verarbeitungseigenschaften weit verbreitet. Die Polymerkette wird durch die Abfolge von Silizium und Sauerstoffatomen charakterisiert.

Siloxane werden im Allgemeinen durch Hydrolyse der Si-Cl-Bindungen von Chlorsilanen und anschließende Kondensation der Si-OH Zwischenstufen zu Si-O-Si-Gruppen hergestellt. Poly(carbosilazane) zeichnen sich im strukturellen Aufbau durch die Aufeinanderfolge von Silizium und Stickstoff im Rückgrat der Polymerkette aus. Wird Wasser in o.g. Reaktion durch Ammoniak ersetzt, findet eine ähnliche Reaktion statt und Silylamine werden gebildet, welche zu Polysilazanen kondensieren^[KRO00].

Der zweistufige Reaktionsmechanismus der Silazanbildung durch Ammonolyse unter Substitution von Chloratomen und Kondensation der entstehenden Aminosilane kann durch die Gleichung 7 beschrieben werden.



Gleichung 7: Darstellung von Silazanen durch Ammonolyse von Chlorsilanen mit Stickstoff und anschließende Kondensation^[KRO00].

Dieses Reaktionsschema ist analog zu der erwähnten Hydrolysereaktion der Chlorosilane. Allerdings ist die verbleibende N-H-Gruppe als reaktive funktionelle Gruppe zu betrachten, was sie von der Sauerstoffbrücke unterscheidet. Weitere Reaktionen sind möglich, wie die Bildung eines weiteren Ammoniakäquivalents oder die Dehydrokopplung (vgl. Gleichung 8).



Gleichung 8: Mögliche Vernetzungsreaktionen von Aminosilanen, a) Kondensation mit Silylaminen unter Bildung von Ammoniak, b) Dehydrokopplung^[KRO00].

Prinzipiell kann der eingesetzte Ammoniak durch Amine ersetzt werden um Precursoren für Si-C-N Keramiken herzustellen. Werden sekundäre Amine $\text{R}_2\text{N-H}$ verwendet, so entstehen leicht flüchtige Silylamine. Tertiäre Amine reagieren nicht mit Chlorsilanen zu Silazanen. Werden primäre Amine eingesetzt, können oligomere und polymere Produkte synthetisiert werden. Die entstehenden Produkte enthalten Stickstoffatome, die normalerweise an ein Kohlenstoff- und zwei Siliziumatome gebunden sind.

Ein weiterer Herstellungsprozess für stickstoffreiche Si-C-N Precursoren aus Chlorsilanen basiert auf der Verwendung von Hydrazin. Die Idee, UV-vernetzbare Silazane zu erhalten, war der ursprüngliche Grund für den Einsatz von Hydrazin. Siladiazane wie $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}]_2\text{N-N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ oder $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}]_2\text{N-NH}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ können genutzt werden, um Silylaminyll-Radikale zu erzeugen. Tatsächlich wurde ein kommerzielles Produkt Namens Pyrofine von der Firma Elf Atochem vertrieben, welches aus Dichlormethylvinylsilan und Hydrazin hergestellt wurde. Es handelte sich um eine bei Raumtemperatur hochviskose Flüssigkeit mit einer keramischen Ausbeute nach der Pyrolyse von 60 bis 65 Gew.%. Dieses Material ist jedoch nicht mehr erhältlich^{[GON95],[KRO00]}.

In ihrer oligomeren oder polymeren Form existieren die Precursoren entweder pulverförmig oder als hochviskose Flüssigkeiten und sind gut löslich in aprotischen Lösungsmitteln. In dieser gelösten Form lassen sich die Polysilazane verarbeiten. Allerdings reagieren die Polymere mehr oder weniger stark mit Sauerstoff bzw. dem in der Luft enthaltenen Wasser, so dass ihre Haltbarkeit an Luft eingeschränkt ist.

In der Regel werden Polysilazane für die Herstellung von keramischen Beschichtungen und Fasern verwendet. Weiterhin werden sie als Binder und Sinterhilfsmittel bei der Herstellung von keramischen Bauteilen aus Pulvern, als Matrixmaterial für faserverstärkte Verbundbauteile, sowie zur Infiltration von porösen Keramiken wie z.B. reaktionsgebundenem Siliziumcarbid, eingesetzt. Die thermische Zersetzung dieser präkeramischen Polymere liefert je nach eingesetztem Polymer und je nach Pyrolysebedingungen kristallines Si_3N_4 , SiC oder eine Mischung aus beiden Verbindungen^[BAY95].

Die Silizium-Stickstoff-Bindung weist einige Besonderheiten auf, die i. allg. als Beleg für eine $(p-d)_\pi$ -Rückbindung gelten. Der Bindungsabstand liegt i.d.R. zwischen 170 und 178 pm und damit zwischen dem der Einfachbindung (Kovalenzradius 180 pm) und dem der Doppelbindung (162 pm). Die Kraftkonstante der Si-N-Bindung beträgt $4 \cdot 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ und ist größer als der berechnete Wert von $3.3 \cdot 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ für die Einfachbindung. Bei Vergleich der Elektronegativitäten (nach Pauling Si = 1.9, N = 3.0) sollte die Bindung polar sein, sie ist jedoch eher kovalent. Da Stickstoff in Verbindungen mit Silizium bevorzugt sp^2 -hybridisiert auftritt, wird eine Wechselwirkung des besetzten axialen p-Orbitals mit den leeren d-Orbitalen des Siliziums vermutet. Diese $(p-d)_\pi$ -Rückbindung erklärt die Verstärkung der vorhandenen Si-N- σ -Bindung unter Verkürzung des Bindungsabstandes und einem teilweisen Ausgleich der Bindungspolarität^{[KLI86],[JAF64]}.

3.7 Vom keramischen Precursor zur Si-C-N Keramik

Sowohl polymere Silazane, als auch quervernetzte Precursor-Materialien bestehen aus Netzwerken, die sich bis etwa 1000°C in amorphe, wasserstofffreie Siliziumcarbonitrid Keramiken umwandeln. Vor allem für silazanabgeleitete Si-C-N Materialien wurde das Kristallisationsverhalten bei Temperaturen über 1200 °C, die Phasenumwandlungen und die thermische Stabilität in unterschiedlichen Atmosphären gut untersucht^[KR000].

Unter crosslinking versteht man die grundlegende Quervernetzung des oligomeren oder polymeren Materials z.B. durch thermische oder fotochemische Einflüsse. In der Regel steht am Ende dieser Reaktion ein festes Produkt, welches anschließend zur Erzeugung der Keramik pyrolysiert wird.

Die aus der Ammonolyse, Amminolyse oder ähnlichen Reaktionen (siehe Abschnitt 3.6) aus Chlorsilanen erhaltenen Silazane weisen normalerweise ein niedriges Molekulargewicht auf, welches zu einer sehr geringen keramischen Ausbeute führt. Die Quervernetzung der oligomeren Silazane in große Moleküle mit hochverzweigten Polymerketten ist notwendig, um das Verdampfen der Oligomere zu verhindern.

Oligomere Silazane können sowohl in reinem Zustand thermisch, als auch unter Verwendung radikalischer Initiatoren wie Peroxiden oder Katalysatoren quervernetzt werden. Reaktive Gruppen wie Vinyl ermöglichen einen höheren Vernetzungsgrad. Die wichtigsten auftretenden Vernetzungsreaktionen sind die Hydrosilylierung von Vinylgruppen, die Dehydrokopplung und Transaminierungen, sowie Vinylpolymerisation. Dies folgt aus der IR- und NMR-Spektroskopie. Enthalten die Polymere Vinylgruppen, so sind sowohl die α -, als auch die β -Addition denkbar, die zur Ausbildung weiterer Silizium – Kohlenstoff Bindungen führen. Die möglichen formalen Reaktionsabläufe sind in Abbildung 15 dargestellt.

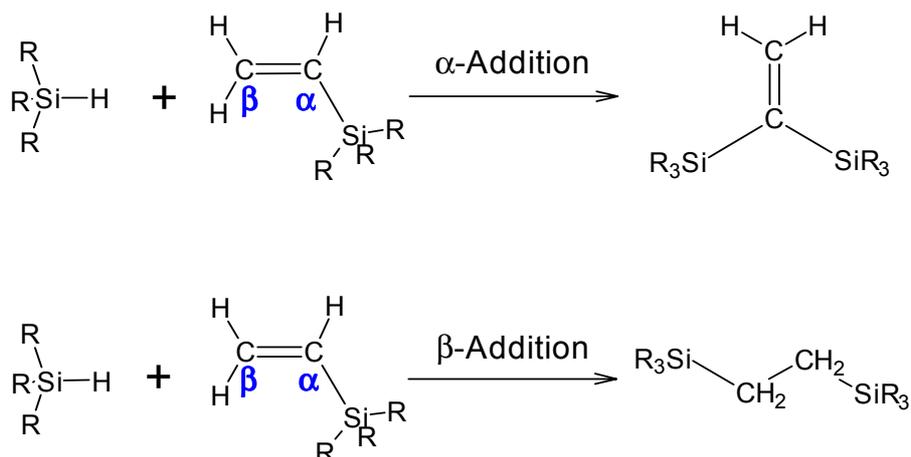


Abbildung 15: mögliche Mechanismen der Hydrosilylierungsreaktion^[BIL95].

^{13}C und ^{29}Si Festkörper-NMR Untersuchungen^[KRO00] deuten darauf hin, dass die Reaktion bevorzugt als β -Addition abläuft, da Ethylgruppen nachgewiesen werden.

Die Bildung von trisilylierten Stickstoffatomen unter Abspaltung von Ammoniak ist am crosslinking beteiligt (Abbildung 16).

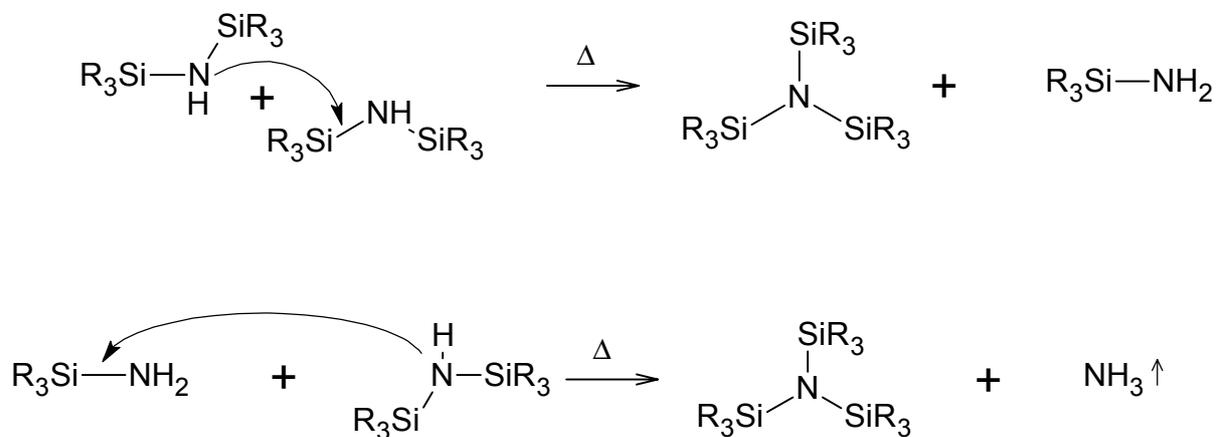
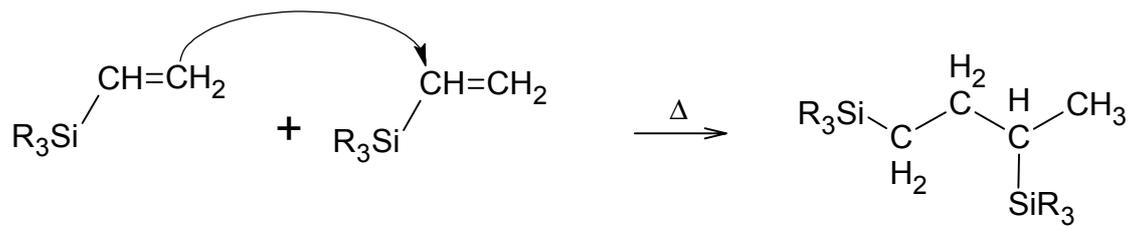
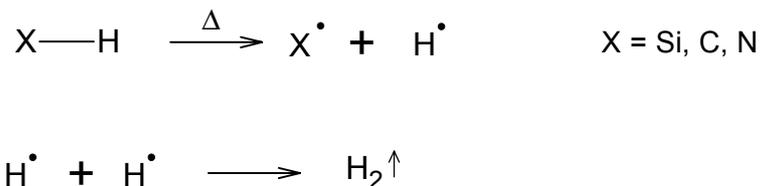
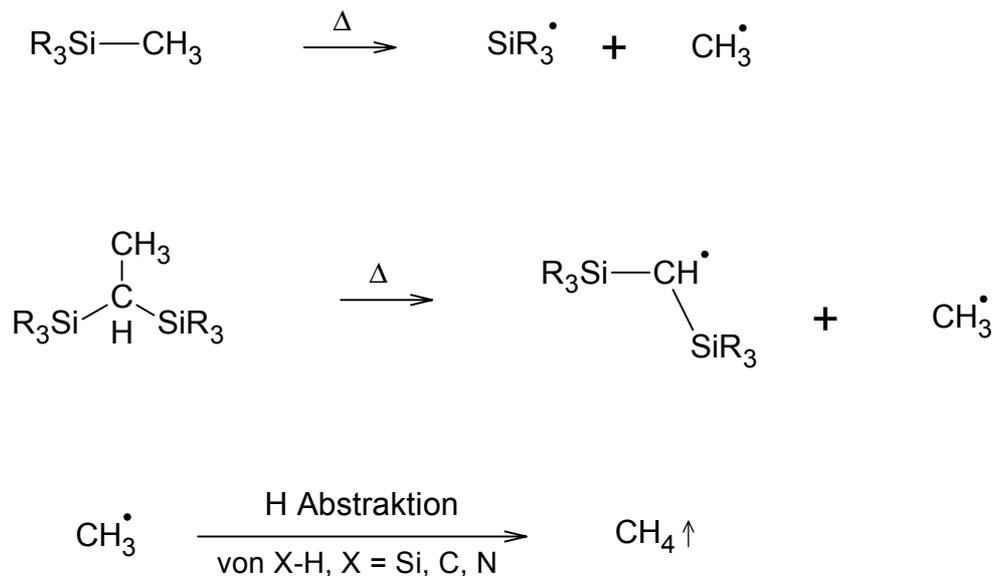


Abbildung 16: Mechanismus der Desaminierungsreaktion^[BIL95].

Die Abnahme der $\text{C}=\text{C}$ und $\text{C-H}_{\text{vinyl}}$ -Schwingungsbande im IR-Spektrum kann neben der Hydrosilylierung auch durch die Polyaddition von Vinylgruppen verursacht werden (Abbildung 17).

Abbildung 17: Additionsreaktion zweier Vinylgruppen^[KRO00].

Radikalisch gesteuerte Mechanismen führen zur Freisetzung von Wasserstoff (Dehydrogenierung, Abbildung 18). Hierdurch kommt es ebenfalls zur Quervernetzung durch Rekombination der Rumpfradikale. Es ist davon auszugehen, dass durch diese Reaktion die Desaminierung eingeleitet wird.

Abbildung 18: Dehydrogenierung von X-H Bindungen^[KRO00].Abbildung 19: Radikalischer Mechanismus zur Abstraktion von Methan^[BIL95].

Auch die Abspaltung von Methan wird nachgewiesen (in TGA-FTIR und FTIR). Die homolytische Spaltung der Si-C Bindung bzw. der C-C Bindung des α -Adduktes der Hydrosilylierungsreaktion führt zur Bildung von Methylradikalen. Durch weitere Wasserstoffabstraktion kommt es zur Kondensation (Abbildung 19).

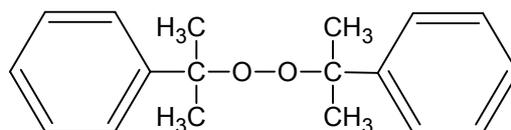
Aus dem Vorgenannten ergibt sich, dass durch Zugabe von Radikalstartern wesentliche, für das crosslinking zuständige Reaktionen beschleunigt werden können. Speziell auf die durch homolytische Spaltung der $(R_3Si)_2N-H$ initiierte, Desaminierungsreaktion (s. Abbildung 16) ist hier zu verweisen. Um einen höheren Vernetzungsgrad zu erreichen, bzw. schon bei niedrigeren Temperaturen ein unschmelzbares Produkt zu erhalten, wird dem Polymer daher meist ein Radikalstarter zugegeben. Breite Verwendung findet hierbei das organische Dicumylperoxid (DCP)^{6[LAN96]}.

Der Übergang vom organischen Polymer in die anorganische Keramik ist verursacht durch die Abspaltung kleinerer Moleküle wie Wasser, Stickstoff, Ammoniak, Methan oder ihrer Derivate wie Methylamin u.a. . Die Pyrolyse findet bei Temperaturen über 1000 °C unter Inertgas (Argon oder Stickstoff), unter Ammoniak oder bei normaler Atmosphäre statt. Unter Schutzgas entstehen so Siliziumcarbonitride, die durch den Kohlenstoffanteil anthrazit bis schwarz gefärbt sind. Unter Ammoniakatmosphäre bilden sich Siliziumnitride. Bei hohen Temperaturen entsteht in Gegenwart von Sauerstoff Siliziumdioxid.

Im wesentlichen wird die thermische Stabilität der entstehenden Pyrolysekeramik durch drei Vorgänge bestimmt.

- Zersetzungsreaktionen
- Einsetzen von Kristallisation und Kornwachstum
- Oxidationsreaktionen

⁶ Dicumylperoxid, Bis(1-methyl-1-phenylethyl)peroxid, Farbloses bis gelbliches Pulver, thermische Zersetzung ab 70°, Vernetzungsmittel für Polyolefine u. Elastomere sowie Härter von ungesättigten Polyesterharzen.^[ROE95]



DCP weist starke UV Absorption im Bereich zwischen 240 und 280 nm (s.a. Anhang Seite 141) auf und zersetzt sich bei Bestrahlung in n-Hexan fast vollständig in $\alpha\alpha'$ -Benzoldimethylalkohol^[NOR56].

Durch diese Vorgänge kommt es zu Veränderungen in der Morphologie, die auf Massen- und vor allem auf Volumenänderungen zurückzuführen sind. Dies führt teilweise zu einer Degradation⁷ der Materialien sowie zum Verlust der mechanischen Eigenschaften bei hohen Temperaturen. Es werden verschiedene Konzepte verfolgt, um die Gefügestabilität zu verbessern. Zum einen wird versucht, den Kristallisationsbeginn zu höheren Temperaturen hin zu verschieben. Zum anderen wird das Kornwachstum der Hauptphase durch nanokristalline Ausscheidung von Sekundärphasen gehemmt.

Der Übergang von binären (Si_3N_4 , SiC) zu ternären und quaternären Systemen durch Einführung zusätzlicher chemischer Elemente, wie Bor, Aluminium, Phosphor, Titan etc. zeigt sich hierfür als erfolgversprechender Ansatz. Der Beginn der Kristallisation wird so z.B. im System Si-C-N bei ca. 200 °C höheren Temperaturen als bei den binären Systemen beobachtet. Der Übergang zu quaternären Systemen wie Si-Ti-C-N, Si-B-N-O oder Si-B-N-C lässt einen weiteren Anstieg der Kristallisationstemperatur auf bis zu 1900 °C feststellen.

Die polysilazanabgeleiteten Keramiken der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Si}_{3+x}\text{C}_x\text{N}_4$ bleiben bis zu Temperaturen kleiner 1440 °C metastabil. Es entstehen ‚amorphe‘ Keramiken mit Dichten die, abhängig von der Zusammensetzung, zwischen $1.8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (SiBN(C)-Keramik) und 2.4 bis $2.8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (SiCN-Keramik) liegen. Der Zusammenhalt zwischen einzelnen Partikeln ist schwach, so dass die keramische Struktur nicht formstabil ist und sich leicht verwischen lässt. Stickstoffabspaltung findet ab 1440°C bis zum Erreichen der Grenzzusammensetzung $\text{Si}_{3+x}\text{C}_x\text{N}_4$ statt. Schließlich kommt es zur Kristallisation von Si_3N_4 und SiC ^[BAY97].

Bei näherer Untersuchung der Reaktionen, die bei Durchlaufen des Temperaturintervalls bis zur endgültigen Umsetzung in die Keramik ablaufen, lässt sich i.d.R. ein dreistufiger Prozess feststellen (Abbildung 20). Bis zu mittleren Temperaturen von ca. 400 °C bis 600 °C werden vorwiegend Methylamin, Ammoniak und kleinere Silazanfraktionen abgespalten. Dies lässt auf weitere Kondensationsreaktionen schließen und führt zu einem ersten Massenverlust. Zwischen 500 °C und 800 °C erfolgt der Übergang vom organischen zum anorganischen Material (Massenverlust durch Methanabspaltung). Oberhalb dieser Temperatur ist der weitere minimale Massenverlust auf die Abspaltung von Stickstoff und Wasserstoff zurückzuführen. Die Dichte steigt hierbei nochmals geringfügig an^{[BAY97,[KRO00]}. Als Konsequenz hieraus kann die thermische Stabilität polysilazanabgeleiteter Si-C-N Keramiken während der Zersetzung wesentlich erhöht werden, indem die Stickstoffbildung in

⁷ Degradation ist eine Kollektivbezeichnung für unterschiedliche Prozesse, die das Aussehen und die Eigenschaften von Kunststoffen i. allg. negativ verändern^[ROE95].

der Hochtemperaturregion vermieden wird. Dies führt zur Bildung von $\text{Si}_{3-x}\text{C}_x\text{N}_4$ Materialien. Hierfür muss der Kohlenstoffanteil durch Pyrolyse in reaktiver Atmosphäre z.B. NH_3/Ar reduziert werden^{[MOT00],[KRO00]}.

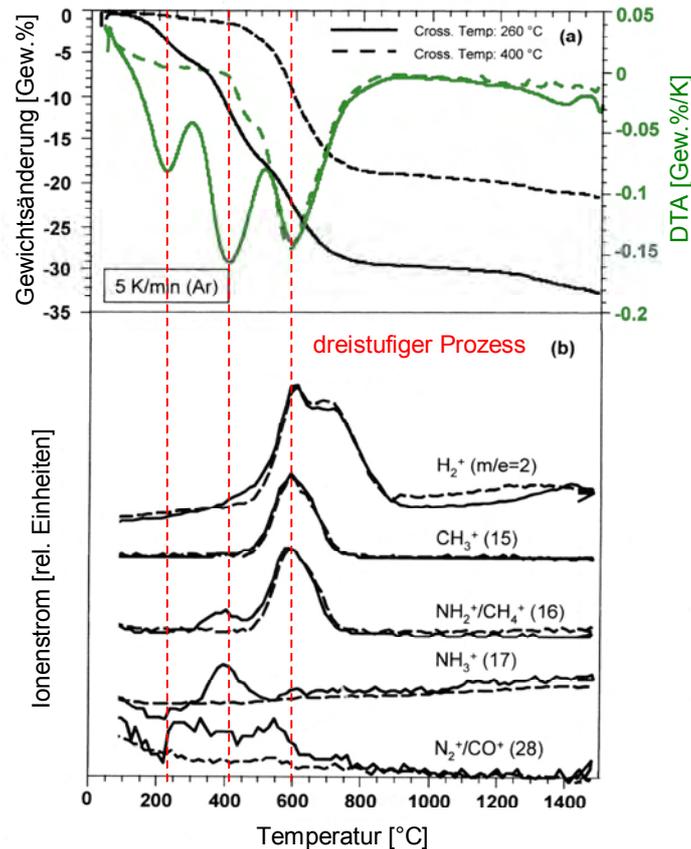


Abbildung 20: Kopplung von thermogravimetrischer Analyse und Massenspektroskopie des quervernetzten Ceraset®-Polymers (s. Abschnitt 4.1.1) abhängig von der Vernetzungstemperatur^[L101]. (a) TGA und DTA Kurven; (b) Ionenstrom für $m/e=2, 15, 16$ und 17

Für die weitere Verarbeitung vor allem zur Herstellung ausgedehnter Proben wird die Formgebung am polymeren Precursor ausgeführt. Durch anschließendes crosslinking (thermisch oder fotochemisch) wird verhindert, dass das Material schmilzt. Anschließend kann das Polymer zu amorpher Siliziumcarbonitridkeramik pyrolysiert werden. Diese kann durch Heißpressen in Gegenwart von oxidischen Sinteradditiven (Al_2O_3 oder Y_2O_3) zu $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ Micro- oder Nanokompositen verdichtet werden.

Für einen anderen Weg zur Erzeugung dichter ausgedehnter Proben wird der keramische Precursor vor der Formgebung quervernetzt. Das Material wird anschließend fein gemahlen, verdichtet geformt und pyrolysiert. Additivfreie, amorphe Siliziumcarbonitridkeramiken oder polykristalline $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}/\text{C}$ Micro-/Nanokomposite, die bis zu 1600 °C oxidationsbeständig sind, können so hergestellt werden^[KRO00].

Die während der Pyrolyse auftretende Gasentwicklung führt zu einem hohen Masseverlust (bis zu 70% bei reinem Polymer). Die entweichenden Gase erschweren den Sintervorgang zu dichten keramischen Proben. Dies ist auch als Ursache dafür zu sehen, dass viele Proben bereits während der Pyrolyse zu Pulver zerfallen. In der Literatur wird berichtet, dass die Pyrolyse dünner Precursorschichten auch ohne Druckanwendung und Sinteradditive gelingen kann^[HAR00]. Die Diffusionswege für die entstehenden Gase sind hier kurz, so wird verhindert, dass ausschließlich lose keramische Partikel gebildet werden.

4 Experimentelles

4.1 Eingesetzte Materialien

Die verwendeten Polymere, welche von verschiedenen Herstellern bezogen wurden, werden in den folgenden Abschnitten beschrieben. Die Zusammenfassung der Informationen zu Struktur und Herstellung der präkeramischen Polymere zeigt mögliche Vernetzungsmechanismen auf und gibt Aufschluss über deren Verarbeitungsbedingungen. Ausgewählt wurden nur solche Materialien, welche an Luft über längere Zeit stabil und verarbeitbar sind.

4.1.1 Ceraset[®]

Das anorganische Polymer Ceraset[®] wurde von Joanne M. Schwark Anfang der neunziger Jahre für die Firma DuPont Lanxide entwickelt und patentiert^{[SCH91],[SCH92]}. Der Unternehmensbereich für präkeramische Polymere wurde seither mehrfach verkauft, so dass das Produkt derzeit sowohl von den Firmen Honeywell und AlliedSignal, als auch von der KiON Corporation vertrieben wird. Während AlliedSignal die Eigenschaften des Ceraset[®] Polymers weiter optimiert, hat die KiON Corporation weitere geringfügig modifizierte Polymere mit unterschiedlichen Vernetzungsgraden im Angebot (s.u.).

Zur Verbesserung der Langzeitstabilität des Polymers im unvernetzten Zustand wird ein nicht näher spezifizierter Quenching-Schritt durchgeführt. Dieses Polymer wird von der Firma AlliedSignal unter der Bezeichnung Ceraset SZ[®] vertrieben, unterscheidet sich laut Herstellerangaben jedoch in der Zusammensetzung und den chemischen Eigenschaften nicht vom Ceraset SN[®] Polymer^[MAT00].

Das Ceraset SN[®] bzw. SZ[®] Polymer wird von AlliedSignal als vielseitig verwendbares Material beschrieben. Der Precursor wird als niedrigviskose, klare farblose bis leicht gelbliche Flüssigkeit angeboten und zeigt geringe Hydrolyseempfindlichkeit. Alle gängigen aprotischen Lösungsmittel können bei der Verarbeitung verwendet werden. Weitere Eigenschaften des Polymers sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2: Eigenschaften des anorganischen Polymers Ceraset® [LAN96].

Dichte	unvernetzt	0.96 g·cm ⁻³
	quervernetzt ⁸	1.12 g·cm ⁻³
Schrumpf bei der Quervernetzung ⁸		1 – 3 %
Aussehen		leicht gelblich gefärbte, transparente Flüssigkeit
Löslichkeit	unvernetzt	In aprotischen Lösungsmitteln, siehe Text unlöslich in organischen Lösungsmitteln, Wasser, schwachen Säuren und Basen
	quervernetzt	
Schmelzpunkt	unvernetzt	< -78 °C
	quervernetzt	Zersetzung bei Schmelzversuch
Siedepunkt	unvernetzt	> 150 °C
Rockwell Härte	quervernetzt	45 – 90
Feuchtigkeitsaufnahme (in 24 h)		0.1%
Dielektrizitätskonstante	unvernetzt	Niedrig, vergleichbar mit Poly(organo)siloxanen. ⁹ 2.740 (± 0.005)
	quervernetzt	
Brechungsindex des unvernetzten Polymers		1.4896

Durch Kontakt mit Wasser oder feuchten Oberflächen kommt es langsam zur Entwicklung von Ammoniak. Auch mit anderen protischen Substanzen wie Säuren, Laugen und Alkoholen reagiert das Silazan unter Bildung von Ammoniak. Ceraset® ist löslich in aprotischen Lösungsmitteln wie Alkanen, aromatischen Kohlenwasserstoffen, Ethern und Chlorkohlenwasserstoffen (s.a. Tabelle 3). Die Auswahl des Lösungsmittels ist daher abhängig von anwendungsspezifischen Kriterien unter Beachtung von Brennbarkeit und Dampfdruck des Lösungsmittels.

⁸ Der Hersteller verweist bei der Angabe von Daten für das vernetzte Polymer darauf, dass diese von der Vernetzungstemperatur sowie dem Starter abhängen. Die Tabelle gibt die Herstellerangaben wieder. Die genannten Dichtewerte weisen auf einen höheren Schrumpf von bis zu 8 % während des crosslinking hin.

⁹ Für Poly(dimethyl)siloxan wird ein Wert von 2.7 angegeben [ROE95].

Tabelle 3: Vorschläge des Herstellers für Substanzen, die als Lösungsmittel für Ceraset[®] in Frage kommen^[LAN96].

Alkane	Hexan, Heptan, Oktan und höhere Homologe
Aromaten	Toluol, Xylol, Mischungen aromatischer Lösungsmittel
Ether	Butylether, Tetrahydrofuran
Ester	Ethylacetat, Butylacetat, u.a.
Ketone	Aceton, Methylethylketon (Trocknung erforderlich !)

Zur Struktur des Polyureasilazanes macht die Firma Lanxide den in Abbildung 21 angegebenen Vorschlag^[LAN96].

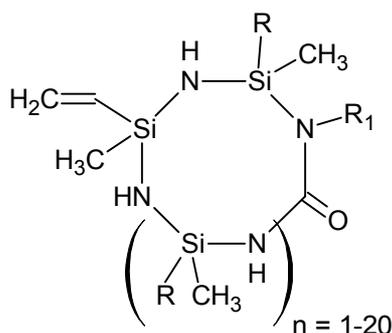


Abbildung 21: Vorschlag des Materialentwicklers zur Struktur von Ceraset SN[®] bzw. SZ[®], R = H oder Vinyl, R₁ siehe Text^[LAN96].

Für den organischen Rest R in der Struktur ist Wasserstoff H bzw. die Vinylgruppe -CH=CH₂ zu setzen. Der Rest R₁ stammt vom organischen Isocyanat, welches zur Modifikation des Silazanes verwendet wurde (siehe Seite 51).

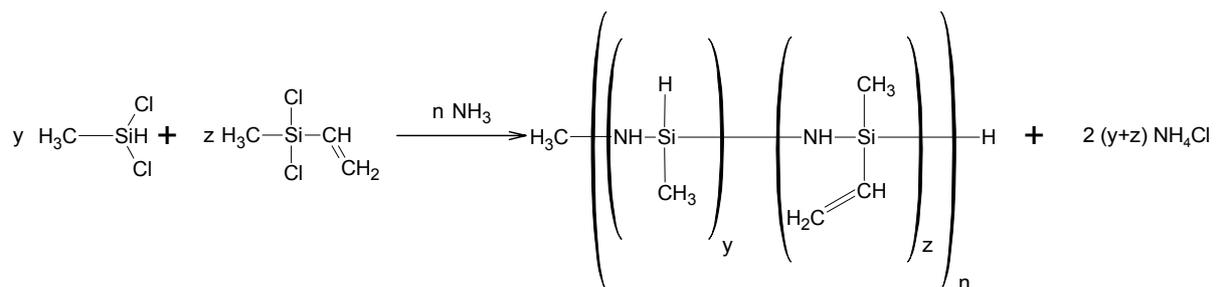
Präkeramische Polymere können bei Temperaturen zwischen ca. 100 und 250 °C thermisch vernetzt werden, was durch Zugabe einer geringen Menge eines Radikalstarters beschleunigt wird (s.a. Seite 36). Auf die theoretische Möglichkeit der Verwendung von UV-Licht oder Mikrowellen für die Quervernetzung wird ebenfalls vom Hersteller hingewiesen. Nach Rücksprache wurde allerdings bestätigt, dass hierzu noch keine Untersuchungen vorliegen^[MAT00]. Neben der möglichen radikalischen Vernetzung sind Insertionsreaktionen mit Verbindungen, die Carbonylgruppen enthalten, durchführbar.

Das so ausgehärtete Polymer ist in organischen Lösungsmitteln unlöslich und wird von anorganischen Säuren und Laugen nur in konzentrierter Form geringfügig angegriffen. Das Polymer bleibt nach dem Aushärten transparent und lässt sich nicht schmelzen oder verformen^[LAN96].

Durch Pyrolyse wird der vernetzte Precursor, abhängig von der Sinteratmosphäre in Siliziumnitrid, Siliziumcarbonitrid oder Siliziumcarbid-Keramik umgesetzt.

Der Hersteller bietet das präkeramische Polymer vor allem als keramischen Binder für Abformprozesse und als Beschichtungsmaterial für Fasern an. In Kombination mit feinskaligen Füllstoffen soll ein verringerter Sinterschrumpf erreichbar sein.

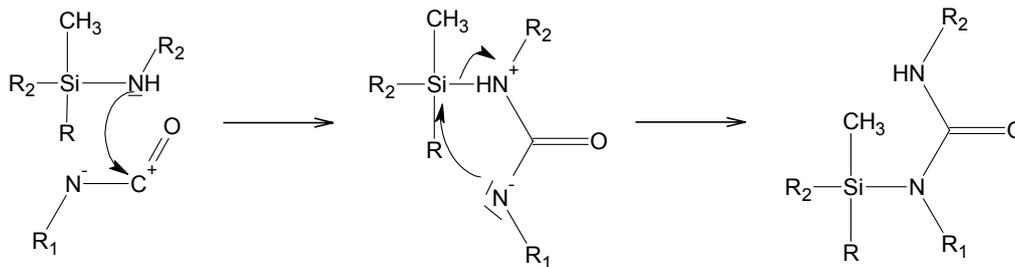
Das Ceraset-Polymer wird in einem zweistufigen Prozess synthetisiert. Coammonolyse von Dichlordimethylsilan und Dichlormethylvinylsilan führt nach Gleichung 9 zu einem Methylvinylsilazan^[SCH97].



Gleichung 9: Coammonolyse von Dichlordimethylsilan und Dichlormethylvinylsilan^[SCH97].

Laut Herstellerangaben werden die Edukte im Verhältnis 4:1 eingesetzt ($y:z = 4:1$)^{[SCH91],[SCH92]}. Als Lösungsmittel dient in diesem Verfahrensschritt Hexan, das anschließend wieder entfernt wird.

Das Polymethylvinylsilazan wird im zweiten Schritt mit einer geringen Menge an Isocyanat über eine Einschubreaktion zum Ceraset[®] Polymer umgesetzt (Gleichung 10; Für die Bezeichnung der Reste gilt $R = \text{H}$ bzw. Vinyl; $R_1 = \text{Isocyanat-Rest}$ (s.u.); $R_2 = \text{Silazan-Kette}$.)



Gleichung 10: Mechanismus der Insertion der Isocyanat-Gruppe in die Silazan-Kette.

Welches Isocyanat und welche Menge davon für die Herstellung von Ceraset zum Einsatz kommt, ist nicht bekannt. Aus den Patentschriften geht jedoch hervor, dass ausschließlich Toluoldiisocyanat und Phenylisocyanat bei der Entwicklung zum Einsatz kamen. Bei Verwendung eines bifunktionalen Isocyanates ist eine Vernetzung der Ringe zu erwarten. Joanne Schwark verweist in der Literatur ^[SCH92] auf die Verwendung von Phenylisocyanat, allerdings wird hier der Produktname nicht explizit angegeben. Über eine quervernetzte Struktur der Ringsysteme wird in Zusammenhang mit Ceraset[®] im Ausgangszustand in der Literatur nichts berichtet, so dass von der Verwendung von Phenylisocyanat¹⁰ auszugehen ist. Für den Rest R₁ in Gleichung 10 ist dann die Phenylgruppe zu setzen.

¹⁰ Phenylisocyanat (Carbanil).

H₅C₆-N=C=O, C₇H₅NO, MG. 119,12. Klare, farblose, tränenreizende Flüssigkeit, Smp. -33°, Sdp. 165°, wird von Wasser zersetzt, reagiert mit Alkoholen (zu Phenylurethanen) und Aminen. Die Dämpfe reizen sehr stark die Augen, die Atemwege (Lungenödem möglich) und die Haut. Kontakt mit der Flüssigkeit bewirkt sehr starke Reizung sowie Verätzung der Augen und der Haut, Allergisierung möglich.

Herst.: Aus Anilin u. Phosgen.

Verw.: Als Reagenz auf Diamine und Alkohole, in der Lack- und Photo-Industrie, zur Herstellung von Pharmazeutika, optischen Aufhellern, Textilhilfsmitteln, Weichmachern ^[ROE95].

4.1.2 KiON VL-20

Die chemische Zusammensetzung des Produktes VL-20 der KiON Corporation ist identisch mit dem des Ceraset®-Polymers. Es handelt sich um ein Copolymer aus 80 Gew.% Dichlordimethylsilan und 20 Gew.% Dichlormethylvinylsilan. Der Unterschied zum Ceraset®-Polymer liegt in der Verknüpfung der Silizium-Stickstoffbindungen. Den KiON Produkten liegt eine Struktur zu Grunde, in welcher die Ringe verbunden sind (Abbildung 22)^[LUK01]. Die Ringe des VL-20 Polymers enthalten keine Carbonylgruppe^[KIO01]. Der zweite Schritt, wie bei der Herstellung von Ceraset® beschrieben, wird offensichtlich ausgelassen. Hierdurch bleibt die weitere Quervernetzung der Silazanringe durch Zugabe von bifunktionalen Isocyanaten möglich.

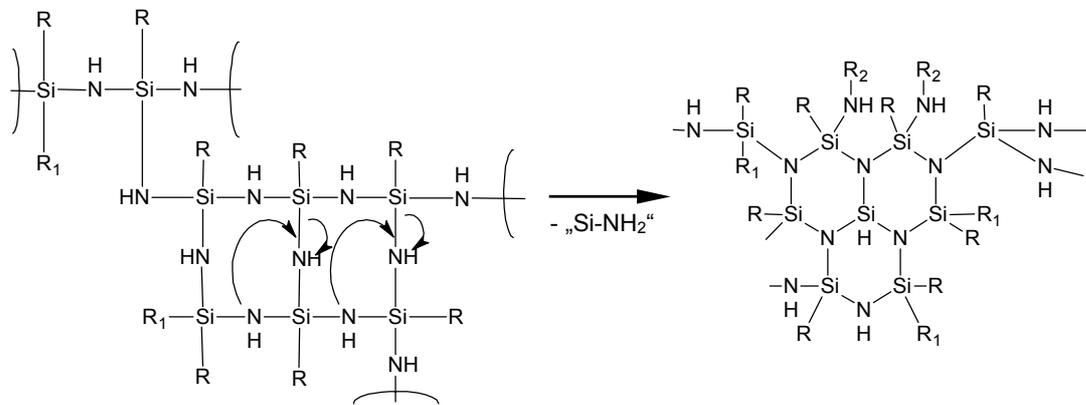


Abbildung 22: Postulierte Verknüpfung der Silazanringe in den KiON Polymeren; R = CH₃, R₁ = Vinyl^[LUK01].

Hinsichtlich der physikalischen und chemischen Eigenschaften unterscheidet sich das Polymer laut Herstellerangaben nicht nennenswert von Ceraset®^{[LUK01],[KIO01]} (vgl. Tabelle 2).

4.1.3 KiON VS-20

Die KiON Corporation lieferte das als VS-20 bezeichnete Polymer als Weiterentwicklung des Ceraset®-Polymers. In den Prospekten wurde das Polymer als festes, lösliches und schmelzbares Polysilazan beschrieben. Durch Zugabe von Radikalstartern wird eine endgültige thermische Quervernetzung initiiert.

Eigene Untersuchungen ergaben, dass das Material keinen Schmelzpunkt aufweist. Eine Löslichkeit des ‚unvernetzten‘ Polymers ist auch in der Wärme nicht feststellbar, so dass eine Verwendung für die Lithographie nicht möglich ist.

Durch Rückversicherung beim Hersteller konnte ausgeschlossen werden, dass sich das Polymer beim Transport stark verändert hatte. Letztendlich gab die Firma KiON zu, dass die Löslichkeit äußerst gering ist. Eine hochmolekulare unlösliche Komponente verhindert die Bildung einer homogenen Lösung. Bei ca. 110°C soll das Polymer unter Druck verformbar werden, eine vollständige Schmelze wurde nie erhalten^[LUK01]. Inzwischen hat die KiON Corporation das VS-20 Polymer aus dem Produktkatalog entfernt.

4.1.4 NCP-200

Das Material NCP-200 wurde vor einigen Jahren von der Firma Nichimen Europe plc bezogen und seither in unterschiedlichen Untersuchungen eingesetzt. Inzwischen hat der Hersteller, die Firma Chisso Corp. Japan, die Produktion eingestellt. Das Silazan NCP-200 wurde aus Methylchlorosilanen hergestellt und enthält ca. 18 Struktureinheiten je Molekül (s. Abbildung 23). Das Produkt liegt als in organischen Lösungsmitteln leicht lösliches, gelblich-weißes, grobes Pulver vor. Das Polymer hat einen Schmelzpunkt von 120 °C. Durch weitere geeignete Energiezufuhr wird der Vernetzungsgrad des Polymers erhöht und das Material verfestigt sich. Das quervernetzte Polymer ist chemisch inert und bis ca. 400 °C transparent. Beim Erhitzen werden geringe Mengen an Wasserstoff und Ammoniak freigesetzt^[NIC95].

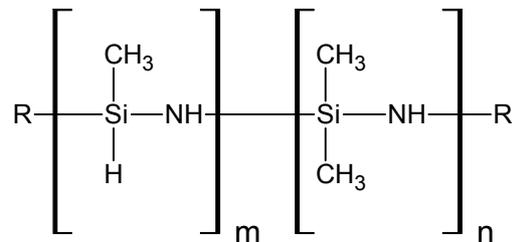


Abbildung 23: Strukturausschnitt des Polycarbosilazans NCP-200 der Firma Nichimen^[NIC95].

Tabelle 4: Einige physikalische Eigenschaften des Polymers NCP-200^[NIC95].

Summenformel	Si ₂ C ₃ N ₂ H ₁₀	
Molekulargewicht	1 100 – 1 300 g·mol ⁻¹	
Schmelzpunkt	120 °C	
Löslichkeit	unvernetzt	In aprotischen Lösungsmitteln
	vernetzt	unlöslich in organischen Lösungsmitteln, Wasser, schwachen Säuren und Basen
Chemische Zusammensetzung der Keramik (Argonatmosphäre, 1000 °C) ^[RIE95]	Si	58
	C	14
	N	26
	O	1
Keramische Ausbeute	68 Gew. %	
Pyrolysetemperatur	1100 – 1600 °C	
Dichte	Keine Angaben	

4.1.5 ABSE

Am Lehrstuhl für Keramik- und Verbundwerkstoffe der Universität Bayreuth wurden im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogrammes ‚Neue Precursorkeramik aus kondensierten molekularen Vorstufen‘ mehrere präkeramische Polymere entwickelt. Hiervon wurden Proben von mehreren Chargen des ABSE Precursors (ABSE steht für ammonolysiertes Bis(dichlorsilyl)ethan) vom IMA Bayreuth zur Verfügung gestellt.

Die Hydrosilylierung von Dichlormethylvinylsilan mit Dichlormethylsilan unter Verwendung von H_2PtCl_6 als Katalysator liefert in quantitativer Ausbeute das β -Additionsprodukt Bis(dichlormethylsilyl)ethan. Die Ammonolyse dieses ethylenverbrückten Chlorsilans führt in 75%-iger Ausbeute zum festen, bei ca. 90 °C erweichenden, ABSE Precursor. Dieser besteht aus fünfgliedrigen Ringen, die wiederum über Silazan- und Ethyleinheiten miteinander verknüpft sind (Abbildung 23). Eine weitere Vernetzung ist erst ab Temperaturen > 200°C durch Abspaltung von Ammoniak möglich^[MOT00].

Tabelle 5: Einige Eigenschaften des präkeramischen Polymers ABSE^{[MOT00],[MOT02]}.

Summenformel	SiNC ₂ H ₆	
Molekulargewicht	950 ± 5 g·mol ⁻¹	
Schmelzpunkt	unvernetzt	ca. 90 °C
	quervernetzt	duroplastisch
Löslichkeit	unvernetzt	In aprotischen Lösungsmitteln, siehe Text unlöslich in organischen Lösungsmitteln, Wasser, schwachen Säuren und Basen
	quervernetzt	
Massenverlust bei der Quervernetzung	Bis 300 °C nicht vorhanden	
Aussehen	Große, transparente farblose bis leicht gelblich gefärbte Kristalle	
Chemische Zusammensetzung der Keramik (Argonatmosphäre, 1000 °C)	Si	51,8
	C	27,7
	N	18,3
	O	1,21
Massenverlust bei der Pyrolyse	32 %	

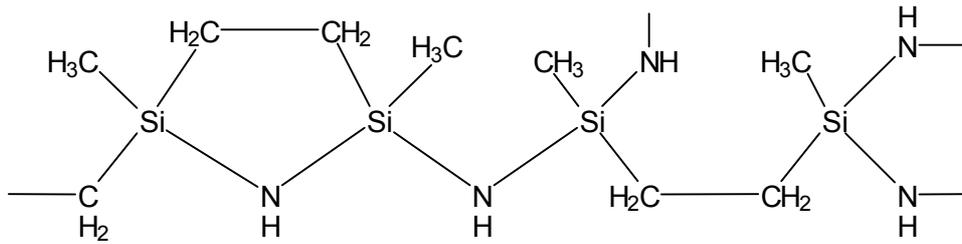


Abbildung 24: idealisiertes Strukturelement des Precursors ABSE^[MOT00].

Im Temperaturbereich bis 300 °C vernetzt der ABSE Precursor ohne messbaren Masseverlust unter geringer Ammoniakentwicklung zu einem Duroplasten. Ab 300 °C bis 500 °C tritt Zersetzung unter Abspaltung von Ammoniak ein. Ab 400 °C bis 800 °C wird zusätzlich Methan abgespalten. Da das ABSE Polymer keine Si-H-Gruppen aufweist, ist ein crosslinking über Dehydrokopplung nicht möglich. Bei Temperaturen von 1500 °C sind bereits teilkristalline Phasen im System Si-C-N nachweisbar.

4.1.6 ABSE-D

Die Untersuchungen des IMA Bayreuth ergaben, dass das ABSE Polysilazan ein hohes Potenzial zur Herstellung keramischer SiCN-Fasern und –Schichten besitzt. Um die sehr guten Eigenschaften dieses Precursors auch für die Faserherstellung nutzen zu können, wurden zusätzlich Optimierungen zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit und der Polymereigenschaften vorgenommen.

Zur Verbesserung der Linearität des molekularen Aufbaus wurde ein Gemisch aus 90 % Bis(dichlormethylsilyl)ethan und 10 % Bis(dichlormethylsilyl)ethen ammonolytisiert. Dieses Gemisch ist zudem eine kostengünstige Alternative, da es ein Abfallprodukt der chemischen Industrie ist. Die entsprechenden Strukturelemente dieses als ABSE-D bezeichneten Precursors sind in Abbildung 25 dargestellt^[MOT02].

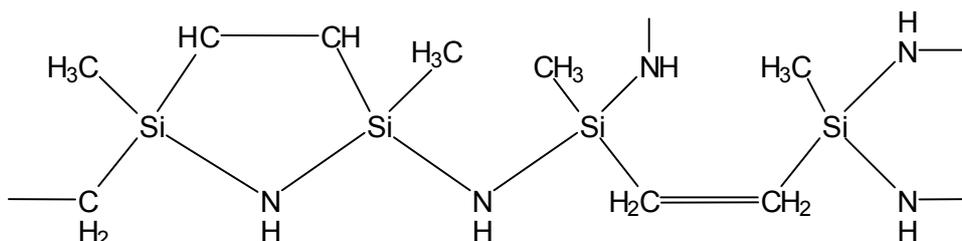


Abbildung 25: idealisiertes Strukturelement des Precursors ABSE-D^[MOT02].

4.2 Eingesetzte Geräte und experimentelle Verfahren

Die verwendeten Polymere sind hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften nur wenig beschrieben. Im Wesentlichen stammen die Informationen von den jeweiligen Herstellern. Für die angestrebte Anwendung (Abschnitt 2) sind bestimmte bislang nicht veröffentlichte physikalische Eigenschaften wie Fließverhalten oder Absorption von Interesse. Die eingesetzten Geräte zur Charakterisierung und Verarbeitung werden im folgenden beschrieben. Für die verschiedenen Arbeitsschritte des zu entwickelnden Prozesses wurden Mess- und Verarbeitungsgeräte verwendet, auf welche hier ebenfalls eingegangen wird.

4.2.1 Viskosimetrie

Die Fließeigenschaften des Resistmaterials sind essentiell für Herstellung homogener Filme. Zur Bestimmung der Fließeigenschaften der eingesetzten Polymere und Lösungen wurde das schubspannungsgesteuerte Rheologie-Meßsystem CVO der Firma Bohlin Instruments verwendet. Hierunter wird verstanden, dass ein Drehmoment (d.h. eine Kraft) aufgebracht und die resultierende Auslenkung (Bewegung) gemessen wird. Drehmoment und Auslenkung werden mit Hilfe der Messsystemkonstanten in rheologische Einheiten umgewandelt. Es ist möglich, mit dem Gerät die Temperatur der zu messenden Flüssigkeit zu regeln. Gemessen wurde mit einer Kegel – Platte Anordnung (Kegelwinkel 4°, Kegeldurchmesser 40 mm) an Luft. Im Vergleich zu Spindel-Viskosimetern bietet ein Kegel-Platte-Viskosimeter die Möglichkeit, mit wesentlich geringeren Probenvolumina (< 1.5 ml) zu arbeiten.

Die Bestimmung der Scherratenabhängigkeit sollte Informationen über das Verhalten beim spincoating liefern. Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Fließeigenschaften gibt Auskunft über den Verarbeitungsbereich der flüssigen Polymere.

4.2.2 UV-Reaktor-System

Durch Einstellung der Molekulargewichtsverteilung eines Resistmaterials kann gezielt die Viskosität variiert werden. Neben thermischer Einflussnahme bietet sich bei den fotoempfindlichen Polymeren die Vorvernetzung mit UV-Licht an.

Ein Glasreaktor mit 300 bis 400 ml Volumen, in den eine UV-Quelle taucht, wurde für die Untersuchung der fotoinduzierten Polymerisation eingesetzt. Der verwendete Quecksilberstrahler mit 150 W Leistung weist ein breites Spektrum mit diskreten Maxima im UV-A, -B und -C Bereich auf (vgl. Abbildung 26 und Anhang 7.8). Um die thermische Belastung durch die Lampe zu reduzieren wurde der Lampenkolben mit Wasser auf eine konstante Temperatur von 40 °C gekühlt. Der UV-C Anteil unter 300 nm wird durch das zur Kühlung verwendete Borosilikatglasrohr (DURAN 50) absorbiert. Durch zwei seitliche Öffnungen des Reaktionsgefäßes sind Probenentnahmen unter Inertgasfluss sowie Temperaturmessungen möglich.

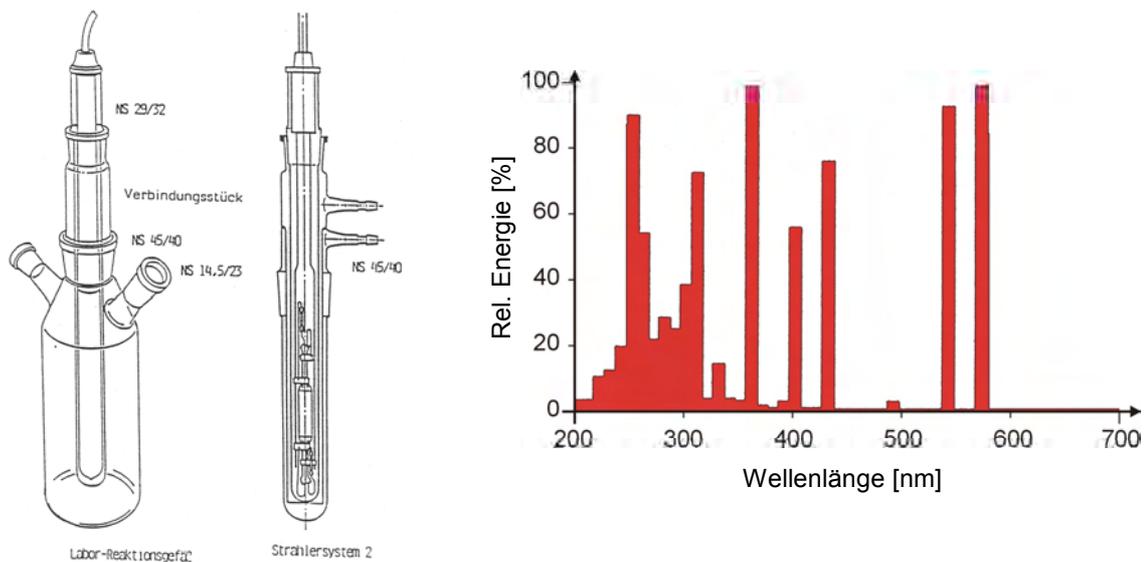


Abbildung 26: Aufbau des verwendeten UV-Reaktor-Systems und Spektrum des eingesetzten Quecksilberdampfstrahlers. Der Strahlungsanteil mit Wellenlängen kleiner 300 nm wird durch das Kühlwasser und den äußeren Borosilikatglasmantel absorbiert^[PES01].

4.2.3 Schichtherstellung

Die Theorie des spincoating geht davon aus, dass das Resistmaterial in einem Lösungsmittel gelöst auf das Substrat aufgebracht wird. Während des Spincoatingvorganges verdampft das Lösungsmittel und der Resist bleibt als dünner Film auf dem Substrat zurück. Ist das Polymer selbst flüssig, so strebt es - nach dem spincoating - nach Reduktion der Oberfläche, d.h. der Film verändert sich in seinen topologischen Eigenschaften nach dem spincoating. Wesentlichen Einfluss auf diesen Effekt hat auch das Benetzungsverhalten des Polymers auf der Substratoberfläche. Je größer die Adhäsionskräfte an der Grenzfläche sind, um so besser verteilt sich der Resist^[GER93].

Beim spincoating mit dem verwendeten System der Firma Semitec wird eine Drehzahl (speed), die Beschleunigung des Schleudertisches (acceleration) sowie die Dauer des Schleudervorganges (time) festgelegt. Nach Aufbringen der Resistlösung auf das, auf dem Drehtisch fixierte Substrat wird die Drehbewegung gestartet.

Für die Schichtherstellung wurde die Beschleunigung des Tisches konstant auf einem mittleren Wert gehalten. Die Dauer des Schleudervorganges wurde ebenfalls für alle hergestellten Proben konstant bei 70 Sekunden belassen. Variiert wurde die Drehzahl zwischen 1000 und 9000 U·min⁻¹.

Um unabhängig von den Ergebnissen der lithographischen Strukturierung das Pyrolyse- und Sinterverhalten der präkeramischen Polymere zu erforschen, wurde ein Verfahren zur Silikonabformung eingesetzt. Durch Gießen der Polymerlösung in eine Form werden Resistschichten mit einer Dicke meist über 500 µm erzeugt.

Durch Verwendung mikrostrukturierter Formen konnten Proben aus gefüllten und ungefüllten Polymeren hergestellt werden. Die Gussformen wurden durch Einbetten von zuvor u.a. im Mikrospritzguss- oder Photomoldingverfahren^[HAN02a] erzeugten PMMA-Teilen in Silikon (Elastosil 4037A, hart; Fa. Wacker) hergestellt. Als Urform eignen sich jedoch alle strukturierten Körper, die mit dem Silikon nicht reagieren. Aus den elastischen Silikonformen ist die mikrostrukturierte Probe aus präkeramischem Polymer nach der vollständigen Trocknung leicht zu entfernen. Die in Abbildung 27 links dargestellte PMMA Urform diente zur Herstellung der rechts abgebildeten Silikonform.

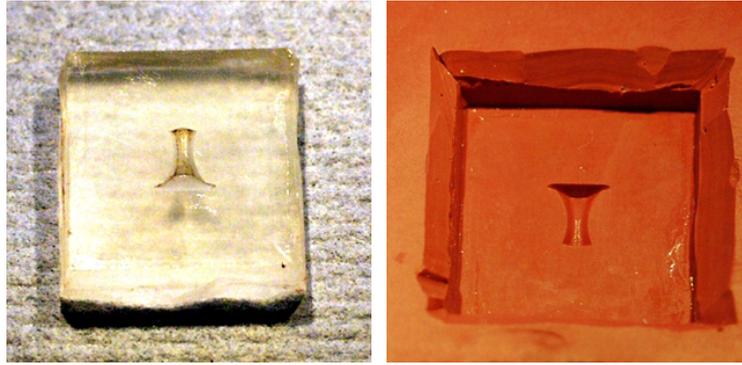


Abbildung 27: PMMA Formteil (links) und Negativform in Silikon (rechts)¹¹[PFL02].

Die Elastizität des Silikons ist aber auch die Ursache von technischen Problemen bei diesem Verfahren. Gravitation, Adhäsion und Kapillarkräfte üben Druck auf die Gussform aus, was ein Zusammenfallen der Struktur bewirkt, wodurch wiederum Defekte im gebildeten Muster erzeugt werden. Wenn das Aspektverhältnis zu hoch ist, fallen die Reliefstrukturen unter dem Eigengewicht zusammen oder brechen unter Druck ab (Abbildung 28). Adhäsionskräfte zwischen Polymer und Silikon führen zur Durchbiegung der Proben, vor allem dann, wenn die Strukturen weit voneinander getrennt sind. Ähnliche Deformationen können auch bei der Abformung der präkeramischen Polymere entstehen, wenn diese noch nicht vollständig getrocknet sind. Je dicker diese Schichten sind, um so mehr erhöht sich die Zeit, die das Lösungsmittel benötigt, um vollständig zu verdampfen. Sind die Proben während der Trocknungsphase der Luft ausgesetzt, so können unerwünschte Reaktionen mit Feuchtigkeit und Sauerstoff ablaufen. Die casting-Proben wurden daher im nicht evakuierten Exikkator gelagert. Zur Trocknung wurde Kieselgel (Blaugel) verwendet. Unter vermindertem Druck dampfte das Lösungsmittel unter Blasenbildung im Resist ab. Diese Blasen konnten anschließend nicht mehr entfernt werden, weshalb auf die Evakuierung verzichtet wurde.

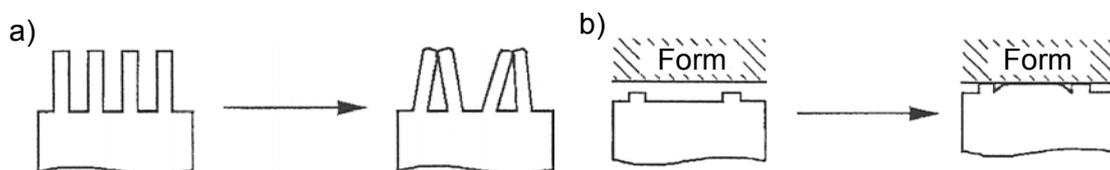


Abbildung 28: Schematische Darstellung möglicher Deformationen von Mikrostrukturen während und nach der Entformung von Elastomeren wie Silikon.

¹¹ Formeinsatz der Freiformstruktur gefertigt durch Laserstrukturierung von Stahl durch Herrn Pfling (FZK / IMF I), PMMA Bauteil gefertigt durch UV-Photomolding^[PFL02].

Um dünnere Polymerschichten im Gießverfahren herzustellen wurden die Substrate in Anlehnung an das tape casting Verfahren vorbereitet. Die Aluminiumoxidsubstrate wurden mit einer handelsüblichen Ethylen/Vinylacetat-Copolymer-Folie (EVA), aus welcher ein der Maskengröße entsprechender Ausschnitt entfernt wurde, laminiert. Die Laminierfolie wird vom Hersteller mit definierten Schichtdicken zwischen 75 und 250 μm angeboten. Die Folie haftet fest auf dem Substrat und ist lösungsmittelbeständig. Dadurch wird ein Unterspülen durch den Resist unmöglich. Als blade wurde ein Quader aus Teflon eingesetzt, welcher von Hand über die Folie bewegt wurde. Teflon weist eine geringe Reibung auf der verwendeten EVA-Folie auf und reagiert ebenfalls nicht mit den Lösungsmitteln oder den präkeramischen Polymeren. Eine ausreichende Menge der Polymerlösung wurde vor die Kante des Teflonblocks gefüllt, um sicher zu stellen, dass der Ausschnitt vollständig gefüllt wurde.

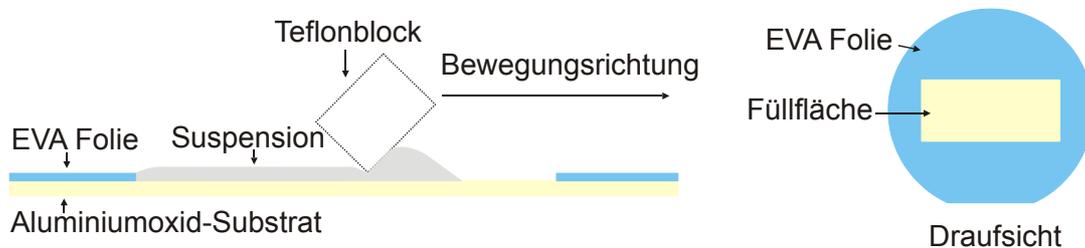


Abbildung 29: Schematische Darstellung des modifizierten tape casting Verfahrens.

4.2.4 Schichtdickenbestimmung

Die erzeugten Schichten wurden mit Hilfe der in diesem Abschnitt beschriebenen Topographiemessgeräte vermessen. Weder die Polymere noch die darzustellenden keramischen Materialien sind elektrisch leitfähig. Die Abbildung erzeugter Strukturen im Rasterelektronenmikroskop ist daher nur nach besputtern mit einer dünnen Metallschicht möglich. Um Aussagen über die Qualität des Verfahrens bzw. die Eignung der Polymere für die Lithographie treffen zu können, ist die Vermessung der selben Proben in verschiedenen Stadien des Prozesses notwendig. Es stehen unterschiedliche Geräte zur Oberflächenprofilometrie am Institut für Materialforschung III und am IMTEK zur Verfügung. Es ist möglich, mit diesen Geräten auch dreidimensionale Abbildungen der Oberflächen und Strukturen zu erzeugen. Die Messzeiten sowie die Datenmengen nehmen jedoch mit zunehmender Auflösung und Probengröße stark zu.

So konnten einerseits die Schichtdicken bestimmt und andererseits die Homogenität der Schichten verglichen werden. Auch die Substrate selbst wurden vor der Beschichtung auf Welligkeit und Rauigkeit hin geprüft. Die entwickelten Strukturen konnten abschließend mit hoher Auflösung vermessen werden.

Das Tastschnittgerät Profiler P-10 der Firma KLA Tencor arbeitet nach dem klassischen Kontaktverfahren. Eine Nadel setzt mit einer einstellbaren Auflagekraft von minimal 0.05 mg auf der Oberfläche auf. Die Probe wird im Verlauf der Messung entlang einer Achse lateral verschoben. Durch die wiederholte Durchführung mehrerer Messungen können durch Verschieben der Probe entlang der zweiten lateralen Achse (minimal 1 μm) dreidimensionale Darstellungen der Oberfläche erzeugt werden. Das Gerät bietet die Möglichkeit der Vermessung auch großer Proben bis 200 mm, jedoch muss hierfür die Auflösung wesentlich verringert werden. Darüber hinaus stößt das Gerät bei Schräglage der Probe oder großen Höhenunterschieden schnell an die Messbereichsgrenzen von $\pm 62.5 \mu\text{m}$. Dieses Gerät wurde vor allem zur schnellen Bestimmung der Resist-Schichtdicken eingesetzt, da hierfür kurze Messstrecken ausreichen.

Das Gerät MicroGlider[®] der Firma Fries Research and Technologies GmbH (FRT) dient der Aufnahme und exakten Positionierung der Proben relativ zum eingesetzten Sensor. Die Präzision der Positionierung wird durch Glasmassstäbe und die Luftlagerung des Probenstückes ermöglicht. Der Hersteller bietet verschiedene Sensoren zur Bestimmung von Topographie und Rauigkeit an. Eingesetzt wurde v.a. der kraft- und berührungslos arbeitende optische Sensor CHR 150.

Die Probe wird mit fokussiertem Weißlicht beleuchtet. Eine passive Optik mit großer chromatischer Aberration fächert das Licht in Fokuspunkte verschiedener Farbe und somit Höhe auf. Das von der Probenoberfläche reflektierte Licht wird über die gleiche Optik und eine Glasfaser in ein Miniaturspektrometer geleitet. Aus der dort ermittelten Farbe des Lichtes kann dann anhand einer Kalibrationstabelle die Lage des Fokuspunktes und somit die Position relativ zur Sensorspitze ermittelt werden. Der Sensor arbeitet ohne aktive Regelung, so dass sehr schnelle Messungen an strukturierten Oberflächen möglich sind. Die verwendete Software bietet durch Kombination mehrerer Messungen die Möglichkeit auch große Proben mit Höhenunterschieden bis zu 5 mm zu vermessen.

4.2.5 UV-Spektroskopie

Die Absorptionseigenschaften wurden mit dem UV-Spektrometer U-3010 der Firma Hitachi aufgenommen. Das Gerät ist für die computergestützte Spektralanalyse im UV-Vis-Bereich ausgelegt. Ein Strahl definierter Wellenlänge wird durch die Probe, deren optische Weglänge bekannt ist, gesendet. Das Spektrometer überwacht die Absorption von Licht durch die Probe. In der Wellenlängenscan-Einstellung wird die Wellenlänge des eingestrahlten Lichts variiert. So kann ein charakteristisches Spektrum (Absorption über Wellenlänge) aufgenommen werden.

Zugrunde liegt der Messmethode das Lambert-Beersche Gesetz:

$$\frac{I_0}{I_t} = 10^{-\varepsilon \cdot C \cdot l} = T \quad \text{oder auch} \quad A = \varepsilon \cdot C \cdot l = \log\left(\frac{I_0}{I_t}\right)$$

Gleichung 11: Lambert-Beersches Gesetz, ε = Absorptionskoeffizient, C = Konzentration der Probe, l = Länge der Absorptionsstrecke, T = Transmission, A = Absorption

Das Lambert-Beersche Gesetz beschreibt die Proportionalität zwischen Absorption einer Probe und ihrer Schichtdicke bei gegebener Konzentration für jede beliebige Wellenlänge. Das Gesetz ist nicht anwendbar auf fluoreszierende oder erheblich getrübe Proben. Bei festen Proben ist zu beachten, dass durch Reflexionen auf der Oberfläche das Ergebnis der Messung verfälscht wird.

Das Spektrophotometer U-3010 deckt das UV/Vis-Spektrum von 190 bis 900 nm durch Einsatz einer Wolframiodid (WI)-Lampe für den sichtbaren Bereich, und einer Deuteriumlampe (D2) für die ultraviolette Region ab. Der Umschaltpunkt zwischen den beiden Lampen ist wählbar zwischen 325 und 370 nm. Das Licht wird von der Lampe über zwei Spiegel durch einen Spalt gelenkt, der Streustrahlung abschirmt (Abbildung 30). Der Strahl trifft dann auf ein gegen Aberration korrigiertes Beugungsgitter (Grating 2) in der Monochromatoreinheit des Gerätes. Von dort wird der Strahl auf einen rotierenden Spiegel gelenkt und so in einen Proben- und einen Referenzstrahl geteilt, der abwechselnd über einen Spiegelsatz in die Messkammer geleitet wird. Nach Durchtritt durch die Probe bzw. Referenz trifft der Messstrahl auf eine R-928 Fotomultiplieröhre (PMT), die das Analyseergebnis im Bereich von 190 bis 900 nm liefert.

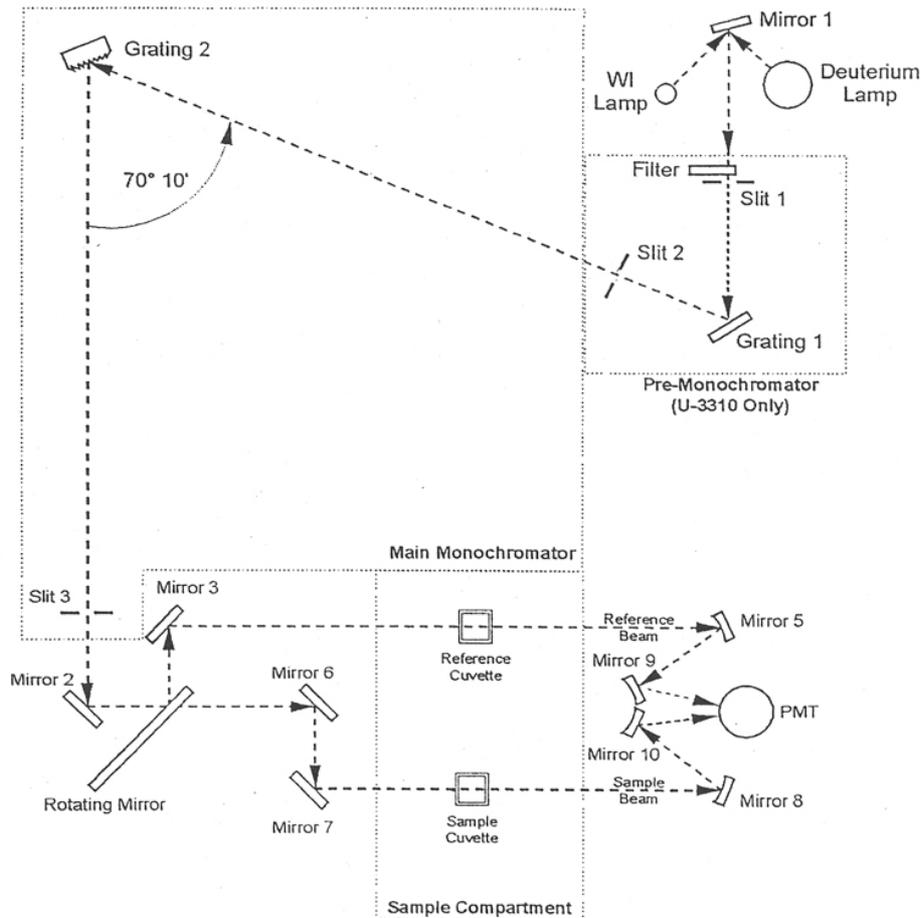


Abbildung 30: Strahlengang des UV-Spektrophotometers Hitachi U-3010.

Die Vermessung von Lösungen wird in Quarz- und PMMA-Küvetten mit definierter Weglänge (10 mm) durchgeführt. Die starke Absorption von PMMA im Wellenlängenbereich unter 300 nm verhindert die Ermittlung von Spektren mit kleineren Wellenlängen. Hier kommen daher Quarzküvetten zum Einsatz. Aus dem gleichen Grund stören bestimmte Lösungsmittel die Messung, so dass auf einen hohen Anteil der zu prüfenden Substanz in der Lösung zu achten ist. Die Referenzküvette wird mit dem jeweiligen Lösungsmittel gefüllt.

4.2.6 Differentielle Thermoanalyse

Die differentielle Thermoanalyse (DTA) und die differential scanning calorimetry (DSC, auch dynamische Differenz Kalorimetrie, DDK, genannt) sind gängige Verfahren zur Bestimmung von Schmelzpunkt, Glastemperatur u.ä.. Ermittelt wird hier der Wärmefluss zwischen Probe und Referenz bei Durchlaufen eines Temperaturintervalls. Typische Anwendungsgebiete sind Schmelz- und Kristallisationsprozesse, z.B. von teilkristallinen Kunststoffen, Glasumwandlungen amorpher Proben, polymorphe Umwandlungen organischer Substanzen oder chemische Reaktionen wie die Oxidation organischer Proben und die Härtung von Duroplasten.

Mit Hilfe des Thermoanalyse-Systems FP900 in Kombination mit der Messzelle FP85 der Firma Mettler-Toledo wurden die physikalischen Daten, die nicht aus den Herstellerangaben zu entnehmen waren, bestimmt. Des weiteren konnten mit der Methode Informationen über den Lösungsmittelgehalt der Proben ermittelt werden.

Das System besteht aus einem Steuer- und Auswertegerät und mehreren Messzellen zur Bestimmung verschiedener thermischer Kennzahlen. Zur Messung der Temperatur der Messzellen dient ein im Ofenkörper eingebauter Präzisions-Sensor. Das Gerät kann an einen PC angeschlossen werden, wodurch die Auswertung der Ergebnisse erleichtert wird. In der DTA / DSC-Messzelle wird die Probe in einem kleinen Aluminiumtiegel platziert, und zusammen mit der internen Referenz einem Temperaturprogramm unterworfen. Die Temperaturdifferenz, hervorgerufen durch den Wärmestrom physikalischer und chemischer Veränderungen der Probe, wird gemessen und registriert. Die verwendete Messzelle dient zur Erfassung von Wärmetönungen aller Art im Temperaturbereich von -20 °C bis 400 °C ^[MET89].

4.2.7 Thermogravimetrische Analyse

Bei der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) wird die Masse bzw. die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. der Zeit gemessen. Für die Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit von Ergebnissen ist es wichtig, dass die Messungen in einer definierten Atmosphäre durchgeführt werden. Anschlüsse für Argon, Stickstoff und Luft stehen hierfür zur Verfügung. Der Temperaturbereich der eingesetzten Thermowaage STA 449C der Firma Netzsch liegt zwischen Raumtemperatur und etwa 1500 °C.

Der Probenhalter im Ofen ist mit einer automatisch kompensierten Waage gekoppelt. Diese Anordnung erlaubt eine kontinuierliche Bestimmung der Probenmasse in Abhängigkeit von der Temperatur. Abbildung 31 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer thermogravimetrischen Analysenwaage.

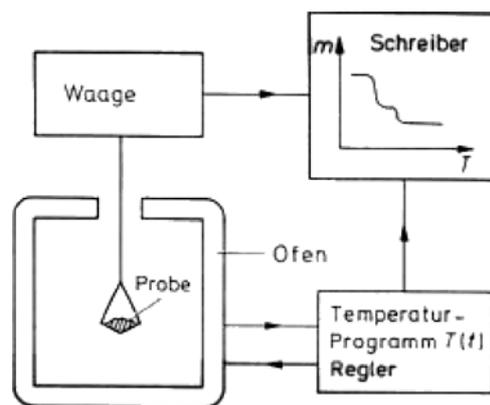


Abbildung 31: Skizze zum Aufbau einer Thermogravimetrischen Analysenwaage.

Der Informationsgewinn lässt sich steigern, wenn TGA und DSC simultan durchgeführt werden. Zur qualitativen Charakterisierung der Abspaltungs- oder Zersetzungsprodukte während der Thermoanalyse lässt sich zudem ein Infrarotspektrometer ankoppeln (vgl. Abschnitt 4.2.8). Hierzu werden die entstehenden Pyrolysegase vom Trägergasstrom über einen auf 200 °C beheizten Schlauch in die Messzelle des Spektrometers geleitet.

4.2.8 Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie

Die Schwingungen von Atomen und Molekülen sind Ursache für die Aufnahme oder Abgabe von Energiequanten im Bereich der Infrarotstrahlung (IR). Die hohe Spezifität dieser Energieübergänge, die durch die Atommassen und die geometrische Anordnung der Atome bestimmt werden, machen die IR-Spektroskopie zu einer wichtigen Strukturbestimmungsmethode. Hinweise auf funktionelle Gruppen und zur Identifizierung einzelner Verbindungen können so erhalten werden. IR-Spektren werden meist als Transmissionsspektren gemessen. Dazu muss die Probe entweder als dünner Film von 1-10 μm Dicke, als fein verteiltes Pulver in einem IR-durchlässigen Material (Kaliumbromid) oder flüssig bzw. gasförmig in einer transparenten Küvette präpariert werden.

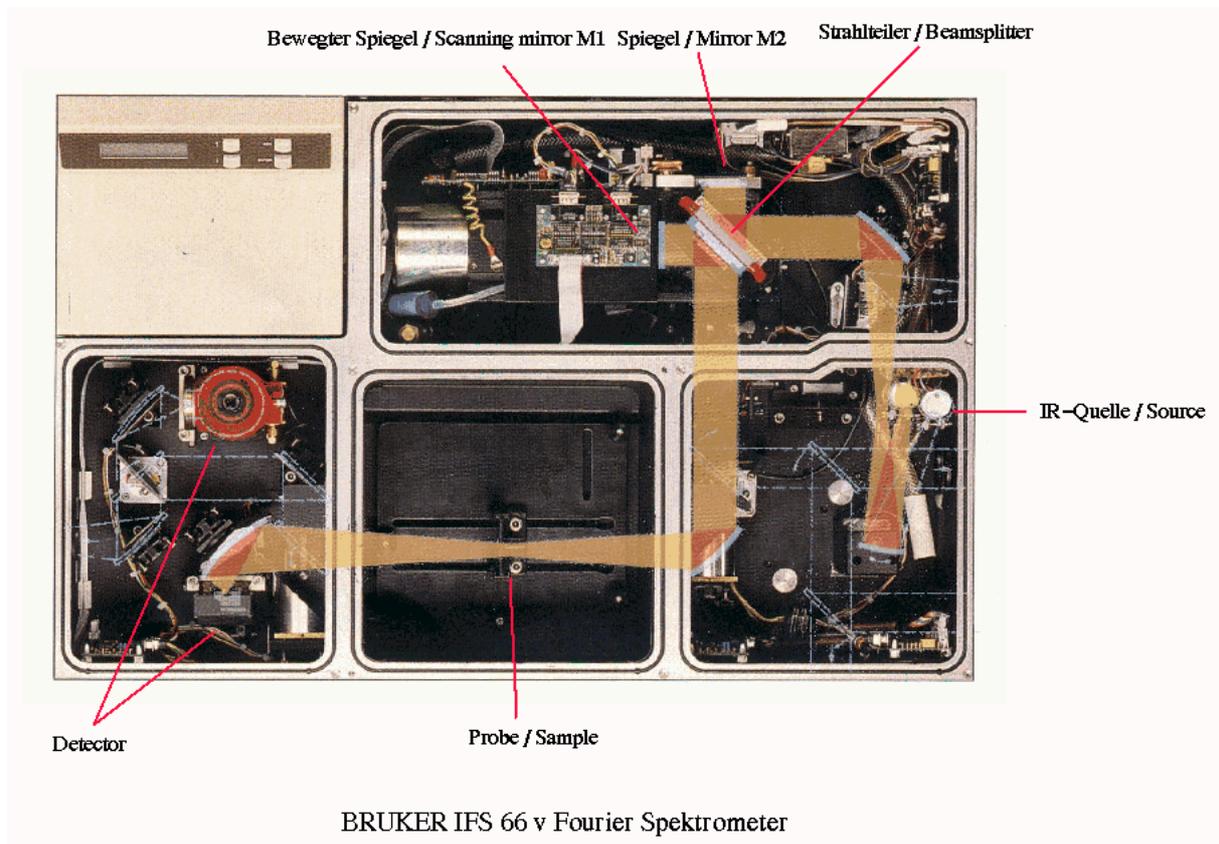


Abbildung 32: Schematischer Aufbau eines mit dem eingesetzten UV/VIS-Spektrometer vergleichbaren Gerätes.

Die gleichzeitige Detektion aller Wellenlängen in der Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie kurz FTIR-Spektroskopie bewirkt eine hohe Gesamtintensität und damit ein gutes Signal-Rauschverhältnis und ermöglicht zudem eine schnelle Spektrenaufnahme. Das Herzstück des Gerätes bildet ein Michelson-Interferometer, welches durch die IR-Strahlungsquelle beleuchtet wird^[HES95]. Ein beweglicher Spiegel im Interferometer (M1, Abbildung 32) wird schnell verschoben. Man erhält eine Intensitätskurve I als Funktion der Spiegelauslenkung x , das Interferogramm $I(x)$, welches charakteristisch für die Strahlungsquelle bzw. für die durch die Probe modulierte Strahlung ist.

$$I(x) = \int_0^{\infty} I_0(\bar{\nu}) \cos(2\pi\bar{\nu}x) d\bar{\nu}$$

Gleichung 12: Allgemeine Funktion für die Intensität in Abhängigkeit von der Spiegelauslenkung (Interferogramm).

Dieses Interferogramm wird durch einen Detektor am Ende des Strahlenganges aufgezeichnet, digitalisiert und im Steuerungscomputer durch Fouriertransformation in ein wellenzahlabhängiges Leistungsspektrum $I_0(\bar{\nu})$ des Messsignals umgewandelt. Für die Signalerfassung kommt ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter Halbleiterdetektor zum Einsatz.

$$I_0(\bar{\nu}) = \int_0^{\infty} I(x) \cos(2\pi\bar{\nu}x) dx$$

Gleichung 13: Fouriertransformation des Interferogramms.

Unter dem Transmissionsspektrum versteht man den Quotienten aus Probe- und Referenzspektrum. In dem verwendeten Einstrahlspektrometer werden beide Spektren separat gemessen und anschließend nach $T = S_{\text{Probe}}/S_{\text{Referenz}}$ verknüpft. Auf der Abzisse des IR-Spektrums wird die Wellenzahl in cm^{-1} , auf der Ordinate die Transmissions-Werte aufgetragen.

TGA-FTIR-Kopplungsexperimente an den verschiedenen Precursoren liefern nicht nur die keramischen Ausbeuten, sondern sie geben auch Aufschluss über das Pyrolyseverhalten und die dabei freigesetzten Spaltprodukte (vgl. Abschnitt 4.2.7). Die erhaltenen Informationen erleichtern insgesamt die Erstellung eines spezifischen Heizprogramms für die Herstellung keramischer Bauteile.

4.2.9 UV-Belichtung mittels UV-Lampe

Die Proben wurden mit der UV-Bestrahlungsanlage Uvaprint 150 CM der Firma Dr. Hönle AG belichtet. Der Hersteller bietet je nach Anwendungsgebiet Geräte mit passenden Strahlerspektren an. Die Bezeichnung des Strahlertyps (H-, F- bzw. G-Strahler) verweist dabei auf die typischen Strahlerspektren (vgl. Abschnitt 3.3.2). Die Spektren einiger Strahlertypen sind in Abbildung 33 dargestellt. Anwendung finden UV-Strahler in der Druckfarbentrocknung (z.B. in Kopiergeräten), Oberflächenveredelung, sowie der Aushärtung von Klebern und Kunststoffen (beispielsweise bei der Herstellung von Compact Disks). Durch die Kombination der Lampe mit einem parabolischen Reflektor sind Bestrahlungsstärken von etwa $980 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ im Abstand von 10 mm vom Austrittsfenster möglich. Die Bogenleistung hierfür beträgt $150 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}$.

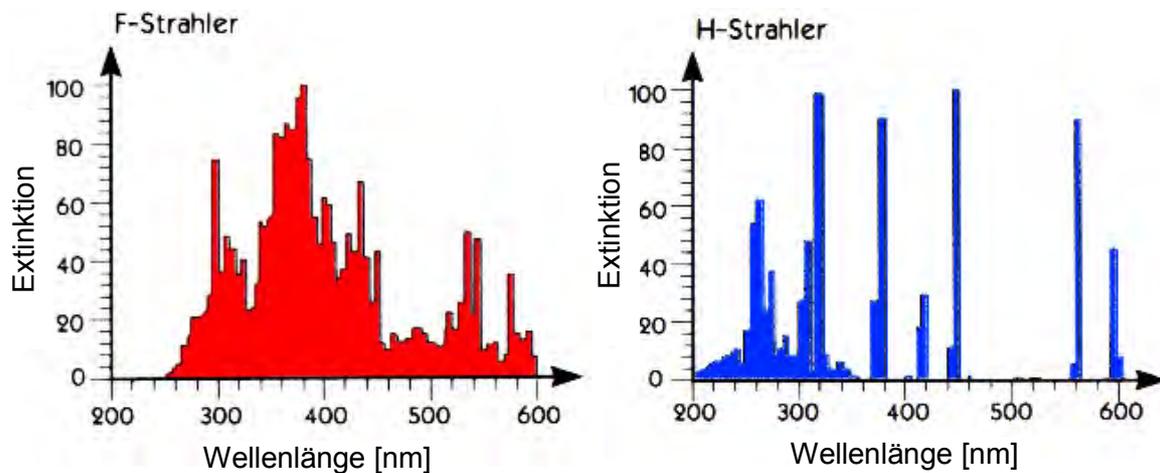


Abbildung 33: Spektren einiger verfügbarer Strahler für die UV-Lithographie^[Hön96].

Der verwendete Strahler wurde speziell für die Trocknung und Härtung von Farben, Lacken und Klebstoffen auf temperaturempfindlichen Objekten entwickelt. Über einen 45° geneigten dielektrischen Selektivspiegel wird der UV-Anteil der Gesamtstrahlung auf das Objekt und ca. 90% des IR-Anteils in ein Kühlsystem gelenkt (Abbildung 34). Der Reflexionsbereich des Spiegels liegt zwischen 420 und 220 nm, und deckt damit den größten Teil des UV-Bereiches (400 - 200 nm) ab^[Hön96].

Der Systemaufbau produziert sehr viel Streulicht. Um die Strahlungsbelastung des Umfeldes gering zu halten, wurde ein Lampenhaus konstruiert und angefertigt. Hierbei galt es zu beachten, dass die UV-Lampe mit einem aktiven Kühlsystem ausgestattet ist. Steigt die Temperatur der Abluft über einen bestimmten Wert, so kommt es zur Abschaltung des Systems durch einen Regelkreis. Ein ausreichender Luftstrom war daher zu gewährleisten. Um während der Belichtung das Verhalten der Probe beobachten zu können wurde eine bewegliche getönte PVC Scheibe (Schutzstufe 10) eingesetzt. Derartige Schutzscheiben werden auch beim Bau von Schweißkabinen eingesetzt, da sie nicht nur vor der entstehenden UV-Strahlung, sondern auch vor der Blendwirkung der Strahlenquelle schützen.

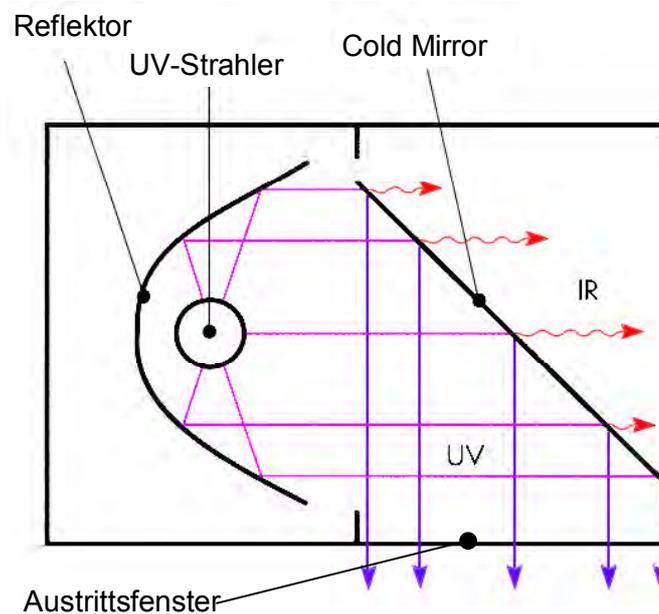


Abbildung 34: Strahlengang der verwendeten UV-Belichtungsanlage^[Hön96].

Zur Strukturierung standen sowohl einfache Lochmasken aus Metall mit Bohrungen zwischen 1 und 4 mm, als auch typische Lithographiemasken mit unterschiedlichen Mustern zur Verfügung. Die chrombedampfte Quarzmaske mit der Bezeichnung MV428FL2 weist drei unterschiedliche Strukturdetails, mit je drei Domänen mit jeweils drei im Winkel von 60° versetzten Strukturen auf (Abbildung 35 oben). Die Strukturen stellen die Muster von kontaktierbaren Heizwendeln dar. Die Breite dieser Heizwendelstrukturen beträgt zwischen 50 und 100 μm . Die einzelnen Strukturen unterscheiden sich darüber hinaus in der Anzahl der Wicklungen.

Von einer anderen Maske wurden die quadratischen alignment-Strukturen verwendet (Abbildung 35 unten). Diese Kreuzstruktur wird durch sechzehn kleine, in jedem Sektor vorhandene, gleichschenklige Dreiecke ausgezeichnet. Die langen Seiten dieser Dreiecke haben eine Länge von 200 μm , die kurze von 50 μm . Von diesen Strukturen waren insgesamt vier, in jeweils einer Ecke der Maske vorhanden. Die maximale Bestrahlungsleistung entlang der Achse des Strahlers konnte daher bei Einsatz dieser Maske nicht auf den Resist übertragen werden.

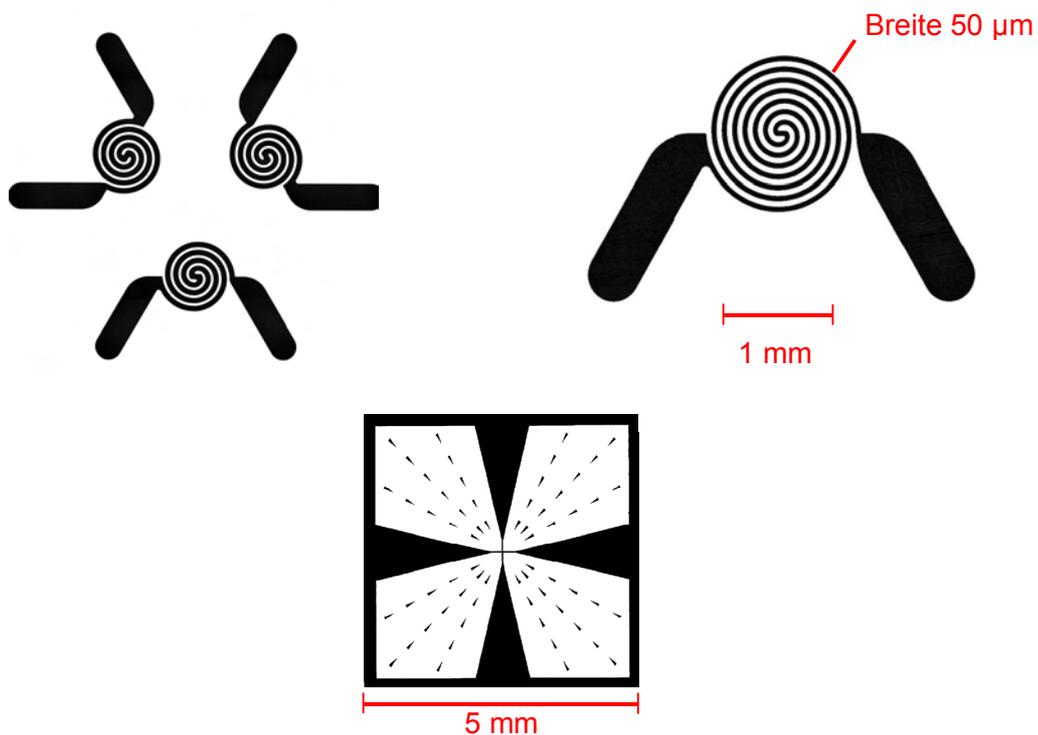


Abbildung 35: Details der verwendeten Chrom auf Quarzglasmasken für die UV-Lithographie.

4.2.10 Röntgentiefenlithographie

Als Synchrotronstrahlquelle standen im Verlauf der Arbeit mehrere Einrichtungen zur Verfügung. Erste Versuche wurden an der **Elektronen Stretcher-Anlage (ELSA)**  in Bonn durchgeführt. ELSA dient vornehmlich der Erzeugung von Elektronenstrahlen. Die anfallende Synchrotronstrahlung wird für lithographische Experimente genutzt. Nach Inbetriebnahme der **Angströmquelle Karlsruhe (ANKA)**  kam diese zur Anwendung. Parallel wurden Bestrahlungen am **Centre for Advanced Microstructures and Devices (CAMD)**  der Louisiana State University in Baton Rouge (USA) durchgeführt.

Tabelle 6: Wichtige Daten zum Vergleich der verschiedenen eingesetzten Synchrotronstrahlquellen.

			
Ablenkradius	10.88 m	5.559 m	2.928 m
verwendete Elektronenenergie	2.3 GeV	2.5 GeV	1.3 GeV
verwendete Beamline	KA-2 Bonn	Litho 2	XRLM2
Länge der Beamline	12.9 m	14.73 m	11 m
Filter und Fenster innerhalb der Beamline	Be-Fenster 125 μm	Ni-Spiegel Be-Fenster 225 μm Al-Filter 15 μm	Be-Fenster 425 μm
resultierende Wellenlänge	6.2 – 0.4 \AA	4.1 – 1.6 \AA	6.5 – 0.7 \AA
Röntgenscanner	Jenoptik	Jenoptik	Jenoptik DEX01
Lebensdauer	ca. 20 Minuten	bis zu 20 Stunden	ca. 5 Stunden
Elektronenstrom	ca. 50 - 20 mA	ca. 200 – 80 mA	ca. 130 – 30 mA

Die unterschiedlichen Synchrotron-Einrichtungen unterscheiden sich in der Energie des Elektronenstrahles, sowie in der Geometrie. Für die praktische Anwendung sind jedoch die Unterschiede des eingespeisten Elektronenstromes und in der Lebensdauer entscheidender. Der Begriff Lebensdauer wird für den Zeitraum verwendet, in welchem der Elektronenstrom in ausreichender Höhe zur Verfügung steht. Durch Wechselwirkung mit Materie im Ring wird der Elektronenstrom mit der Zeit abgeschwächt. Wesentliche Informationen über die verschiedenen Strahlquellen und die verwendeten beamlines sind in der Tabelle 6 zusammengefasst.

Die eingesetzten Röntgenscanner ermöglichen die Bestrahlung von Probenflächen bis maximal 10 cm^2 . Da die für die Lithographie verwendete Synchrotronstrahlung nicht um große Winkel abgelenkt werden kann ist es nicht möglich die Substrate waagrecht im Scanner zu fixieren.

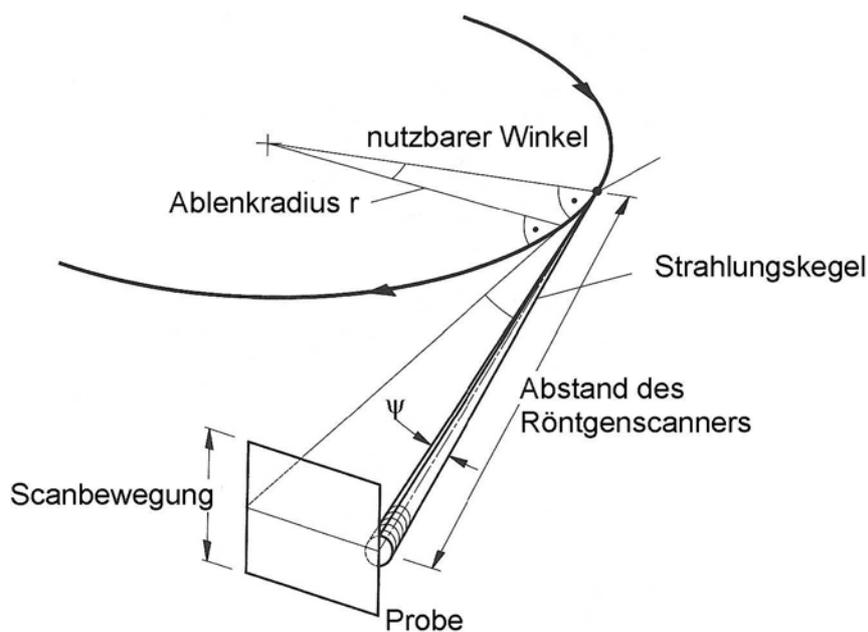


Abbildung 36: Prinzip der Entstehung des Strahlprofils am Synchrotron^[MEN01].

Synchrotronstrahlung wird erzeugt durch relativistische Elektronen, die durch ein magnetisches Feld auf eine kreisförmige Umlaufbahn gezwungen werden. Hierdurch emittieren diese elektromagnetische Energie in einem schmalen Kegel tangential zur Bewegungsrichtung. Die Strahlung ist stark gebündelt mit einem Öffnungswinkel ψ (Abbildung 36), der durch die Energie der Elektronen bestimmt ist (Gleichung 14).

$$\psi = \frac{m_e \cdot c^2}{E}$$

Gleichung 14: Öffnungswinkel des Strahlungskegels relativistischer Elektronen^[RAI97].

Das Spektrum der abgestrahlten Energie reicht vom Infraroten bis zu harter Röntgenstrahlung. Die einzelnen Strahlungskegel überlagern einander und decken die gesamte Ringebene ab. Senkrecht zu dieser Ebene weist die Strahlung eine gaussförmige Verteilung auf. Die Maschinenparameter, welche die Eigenschaften des Strahlungsspektrums festlegen, sind die Elektronenenergie, der Radius der Ablenkmagneten r und der Elektronenstrom I . Die erreichbare Leistung P steigt mit der vierten Potenz der Elektronenenergie. Die kritische Wellenlänge λ_c nimmt mit der dritten Potenz der Energie ab (Gleichung 15).

$$P = 88.5 \frac{E^4 \cdot I}{r}$$

$$\lambda_c = 5.59 \frac{r}{E^3}$$

Gleichung 15: Strahlungsleistung und kritische Wellenlänge eines Synchrotrons^[RAI97].

Die kritische Wellenlänge ist definiert als die Wellenlänge, welche das Spektrum in zwei Hälften teilt. Für kürzere Wellenlängen fällt das Spektrum schnell ab und beschränkt den nutzbaren Wellenlängenbereich auf $> \lambda_c/4$. Um eine höhere Effizienz bei niedrigerer Wellenlänge zu erreichen ist es am effektivsten, die Elektronenenergie zu erhöhen, da λ_c mit E^3 kleiner wird, wie in Gleichung 15 gezeigt. Der Nachteil dieses Vorgehens ist, dass eine höhere Energie stärkere und damit teurere Magneten erfordert und damit ein neuer Speicherring nötig würde.

Die Software-Programme Litop und Dosesim dienen zur Ermittlung der Bestrahlungsleistung in Abhängigkeit von der Synchrotronstrahlquelle, den beamline Parametern, den eingesetzten Filtern und des Resists. In der Litop-Software ist es nicht möglich, das an ANKA in den beamlines Litho 2 und Litho 3 enthaltene Spiegelsystem zu berücksichtigen. Die Absorption von Röntgenstrahlen in Materie folgt aus Wechselwirkungen zwischen den Photonen und Elektronen. Die hierbei auftretenden Streu- und Paarbildungseffekte sind an der Veränderung des Resists nicht beteiligt. Zur Berechnung der Absorption eines Materials abhängig von seiner Dichte und dem Atomgewicht der enthaltenen Elemente wurden

Massenabsorptionskoeffizienten σ tabelliert. Auf Basis dieser Werte kann bei bekannter Summenformel des Resistmaterials dessen Absorption bestimmt werden.

$$\sigma = c(\lambda) \cdot \rho \cdot Z^3 \cdot \lambda^3$$

Gleichung 16: Massenabsorptionskoeffizient σ ($c(\lambda)$ = wellenlängenabhängige Konstante, ρ = Dichte des Materials, Z = Ordnungszahl, λ = Wellenlänge).

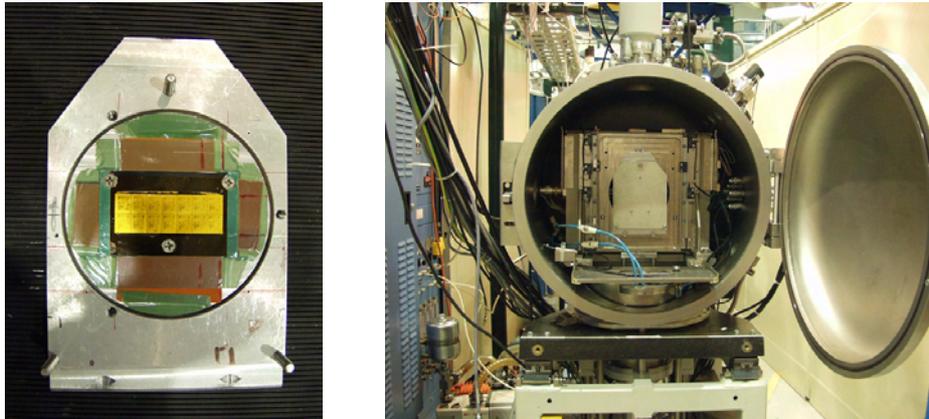


Abbildung 37: Maskenhalter (links) mit eingebauter RTL-Maske (Gold auf Titan) und Blick in den Röntgenscanner (rechts) mit eingebautem Masken- und Substrathalter (Beamline CAMD XRLM2).

Das Institut für Mikrostrukturtechnik (IMT) am FZK stellte eine RTL-Testmaske (Nr. TM497AE1A02T) zur Verfügung. Diese Maske aus 2.3 μm dicker, goldbedampfter Titanfolie trägt vierzehn der in Abbildung 38 dargestellten Strukturfelder (siehe auch Abbildung 37 links, Maßangaben sind der Tabelle 7 zu entnehmen). Zusätzlich war die Maske auf der Unterseite mit einer 50 μm dicken Kapton[®]-Folie¹² verstärkt. Die in der Abbildung 38 sichtbaren Defekte sind durch Fehler beim Aufkleben der Kapton[®]-Folie durch den Hersteller entstanden und treten vor allem im Randbereich der Strukturen auf. Sichtbar ist dies in der Abbildung vor allem an den größeren Ring- und Sternstrukturen, bei

¹² Kapton[®] ist ein thermostabiles Polyimid von Du Pont; ein Poly-(diphenyloxid-pyromellithimid), das über einen weiten Temperatur-Bereich (von -260 bis $+400^\circ$) verwendet werden kann, keinen Schmelzpunkt hat und nicht entflammbar ist. Kapton besitzt große mechanische Festigkeit sowie Strahlungs- u. Chemikalien-, aber etwas verminderte Wasser-Resistenz. Es weist elektrische Eigenschaften auf, die es als Isolationsmaterial in der Elektro- u. Elektronik-Industrie besonders geeignet machen^[ROE95]. Kapton[®] ist für das eingesetzte Strahlungsspektrum transparent.

mikroskopischer Betrachtung mit höherer Objektiv-Vergrößerung aber auch an allen anderen Strukturen. Hierdurch war es nicht möglich die minimale Strukturbreite von 5 μm lithographisch abzubilden. Der Abstand zwischen Maske und Resist wurde jeweils auf 500 μm eingestellt. Nach der Bestrahlung und Entwicklung wurden die strukturierten Proben am Lichtmikroskop untersucht und bewertet.

Tabelle 7: Strukturgeometrien und deren Variationen auf der verwendeten Maske^[ZAN98].

Strukturgeometrie	Laterale Abmessung	Abmessungen [μm]
Loch	Durchmesser	5, 10, 30, 50, 80, 150, 200, 250, 300
Balken	Länge Breite	5 – 1000 5 – 150
Kreisring	Ringbreite	10, 30, 50, 80, 100, 150
Balken (rechtwinklig)	Länge	400, 320, 200, 120, 40, 20 (Verhältnis Länge:Breite = 4:1)
Stern	Innendurchmesser Länge der Zacken	10, 20, 30, 50, 80, 100, 200 halber bzw. ganzer Radius
Dreieck	Seitenlänge	30 – 300
Loch-Graben	Durchmesser Länge Breite	100 und 200 250 und 500 10, 30, 50, 80, 100

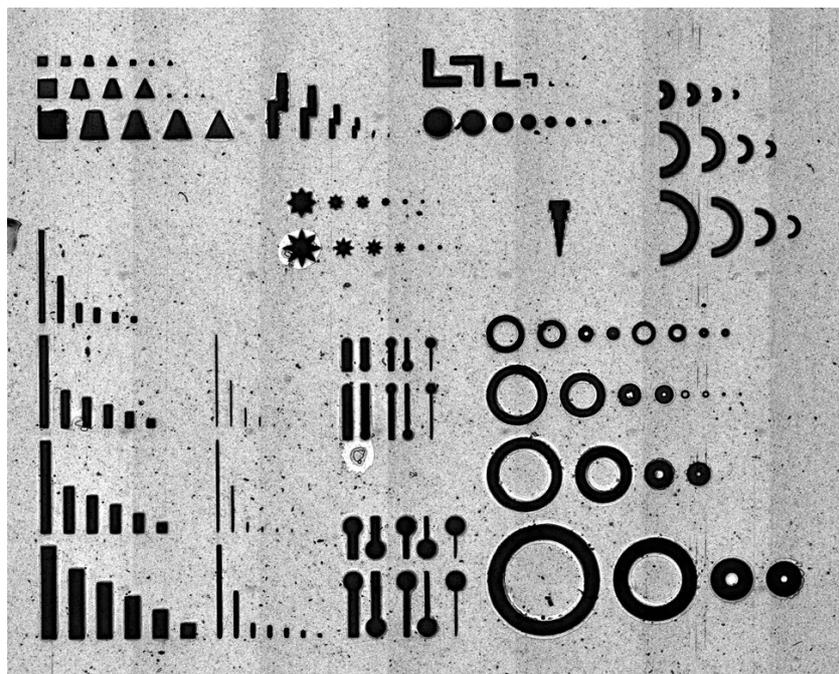


Abbildung 38: Muster der RTL-Maske, schwarze Bereiche sind transparent (lichtmikroskopische Aufnahme).

4.2.11 Lichtmikroskopische Aufnahmen

Für lichtmikroskopische Aufnahmen der Strukturen standen sowohl ein Stereomikroskop (Leica M-10), als auch ein Auflichtmikroskop mit einem in drei Achsen steuerbaren Tisch (Olympus AX-70 Provis) zur Verfügung. Die eingesetzte Software analySIS ermöglicht durch die Steuerung der Tischachsen des Olympus-Mikroskopes u.a. die Aufnahme von großen Flächen der Proben mit höchster Auflösung. Hierdurch wird die Größe der Aufnahme nicht auf einen Bildausschnitt beschränkt. Darüber hinaus sind schnelle und einfache Messungen lateraler Abstände mit einer Genauigkeit im Mikrometerbereich möglich. Die eingesetzten Plan-Objektive arbeiten mit geringer Tiefenschärfe und guter Bildfeldebnung. Durch Scharfstellen verschiedener Ebenen und Auslesen der absoluten Werte der Tischposition können durch Subtraktion die relativen Abstände der fokussierten Ebenen einfach ermittelt werden. Die Genauigkeit bei dieser Methode hängt von der konkreten Tiefenschärfe des eingesetzten Objektivs ab. Mit Hilfe zusätzlicher Module der Software ist es möglich dreidimensionale Abbildungen der aufgenommenen Strukturen zu erzeugen.

5 Ergebnisse und Diskussion

Auf Basis der durchgeführten und aus der Literatur bekannten Materialuntersuchungen wurde der zu Beginn beschriebene Mikrolithographieprozess für die Verwendung präkeramischer Polymere als Resistmaterial angepasst und optimiert. Nachdem zunächst das angepasste Verfahren kurz vorgestellt wird, werden die Ergebnisse der durchgeführten Materialuntersuchungen dargestellt und deren Einfluss auf die Verfahrensentwicklung diskutiert.

5.1 Verfahrensbeschreibung

Das grundlegende Prinzip lithographischer Verfahren wurde im Abschnitt 3.3 ausführlich erläutert. In den Abschnitten 4.2.9 und 4.2.10 wurden die verwendeten Geräte detailliert beschrieben. Im Folgenden werden die speziellen Anforderungen und das Vorgehen bei der Verwendung von neuen Resistmaterialien auf Basis von Poly(organo)silazanen dargestellt (Abbildung 39).

Die Pyrolyse der präkeramischen Polymere zur Keramik findet bei Temperaturen bis zu ca. 1450°C und darüber statt. Es galt daher ein geeignetes Substrat für die Beschichtungsverfahren auszuwählen. Die in der Mikroelektronik und –lithographie üblicher Weise verwendeten Siliziumwafer können bei Pyrolysetemperaturen über 1200°C nicht mehr verformungsfrei als Substrate verwendet werden. Daher wurden Aluminiumoxid-Wafer mit einem Durchmesser von vier Zoll als Substrat für die Versuche eingesetzt.

Durch Mischen der präkeramischen Polymere in einem jeweils geeigneten aprotischen organischen Lösungsmittel wurden die Resistlösungen hergestellt. Die Zugabe keramischer Pulver als Füllmaterial ist im Fall der Röntgentiefenlithographie möglich (vgl. Abschnitt 5.4) und erhöht die keramische Ausbeute während der abschließenden Keramisierung. Aus den Polymerlösungen wurden Filme durch spincoating bzw. tape casting erzeugt. Die Strukturierung der Resistfilme nach der Trocknung des Lösungsmittels erfolgte durch UV- und Röntgentiefenlithographie. Im Anschluss an die Belichtung wurden die strukturierten Bereiche des Resists durch Entwickeln freigestellt. Abschließend wurden strukturierte Proben durch Pyrolyse unter verschiedenen atmosphärischen Bedingungen in z.T. amorphe Keramiken überführt.

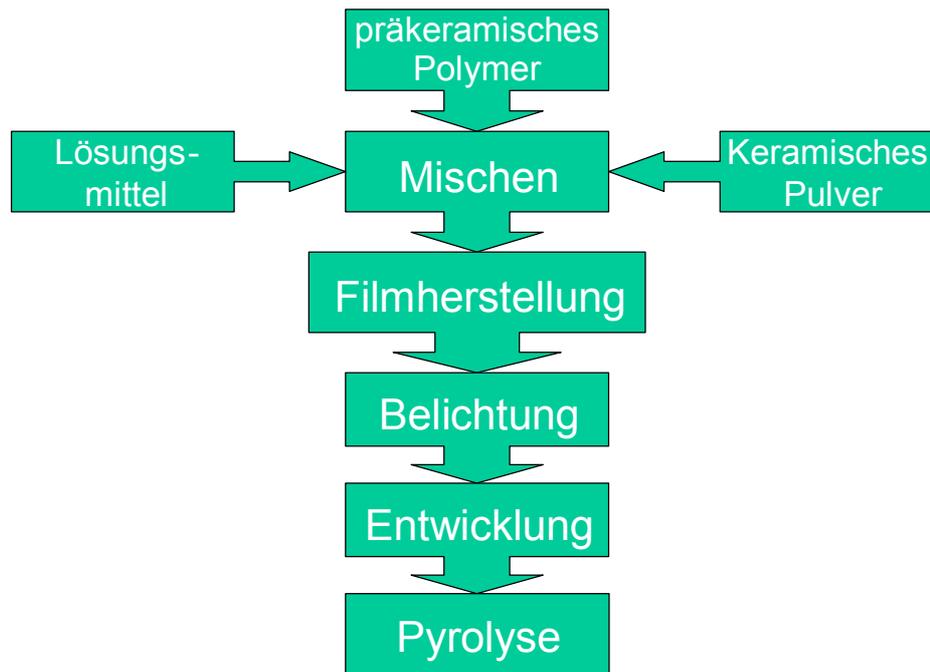


Abbildung 39: Ablauf des angepassten Verfahrens zu Mikrolithographie von präkeramischen Polymeren.

5.2 Fließeigenschaften und Vernetzungsverhalten

Die verfügbaren Polymere unterscheiden sich grundlegend darin, dass diese zum Teil in flüssiger Form und zum Teil als Feststoff vorliegen. Hieraus ergaben sich unterschiedliche Anforderungen für die Schichtherstellung, da für den Einbau in den Röntgenscanner ein fester Polymerfilm notwendige Bedingung ist. In der UV-Lithographie ist auch die Verwendung flüssiger Resistmaterialien denkbar. Ein Ansatz zur Verbesserung der Filmeigenschaften lag in der Viskositätserhöhung der flüssigen Polymere. Hierbei war zu beachten, dass die Polymere durch Quervernetzen und Kettenwachstum unlöslich werden. Die Viskositätserhöhung geht daher immer mit einer Verringerung der Löslichkeit einher, was den an die Belichtung anschließenden Entwicklungsschritt erschwert.

Für die in fester Form vorliegenden Precursoren NCP-200, KiON VS20 und ABSE wurde eine Auswahl organischer Lösungsmittel auf ihre Eignung hin überprüft (Tabelle 8). Um Polymerfilme aus den Materialien Ceraset[®] bzw. KiON VL20 zu erzeugen wurden diese sowohl in reinem Zustand als auch nach Zusatz verschiedener Lösungsmittel verarbeitet.

Tabelle 8: Relevante Daten der verwendeten Lösungsmittel^{[MER01],[ROE95]}.

Lösungsmittel	Siedepunkt @ 1013 mbar [°C]	Dampfdruck @ 20 °C [mbar]	Dipolmoment [Debye]	Dielektrizitäts- konstante @ 20 °C
Aceton	56.2	233	2.7	20.7*
Chloroform	61	213	1.01	2.023
Cyclohexan	81	103	-	2
Dichlormethan	40	475	16	9.08
Dioxan	101.5	41	0.4	2.2
n-Hexan	69	160	-	1.8
iso-Propanol	82.4	43	1.66	18.3
n-Oktan	125	14	-	1.9
Toluol	110.6	29	0.375	2.3*
Xylol	137 - 143	10	0.64	2.4

Um die Möglichkeit zur Herstellung von Resistfilmen auf Basis flüssiger Polymere zu prüfen wurden exemplarisch die rheologischen Eigenschaften des Cereset[®]-Polymers eingehend untersucht.

Die Viskosität des Cereset[®]-Polymers liegt mit und ohne Härterzusatz (Dicumylperoxid (DCP)) temperaturabhängig zwischen 0.01 und 0.1 Pa·s bei einer Schubspannung von 1 Pa (Abbildung 40). Der Ausgangswert unterscheidet sich bei den verwendeten Chargen und ist zeitlich nicht konstant. Die Flüssigkeit zeigt weitgehend newtonsches Verhalten (Anhang 7.1). Ein Zusatz von 0.5 Gew.% DCP beeinflusst die Viskosität im Bereich 25 - 120°C nur unmerklich, erst oberhalb 120°C beginnt ein allmählicher Anstieg der Viskosität mit der Zeit, welcher auf den Beginn der Härtung hindeutet (nicht gezeigt). Das reine Polymer wurde im Temperaturbereich von 25 °C bis 160 °C untersucht.

* Diese Angabe bezieht sich auf eine Temperatur von 25 °C.

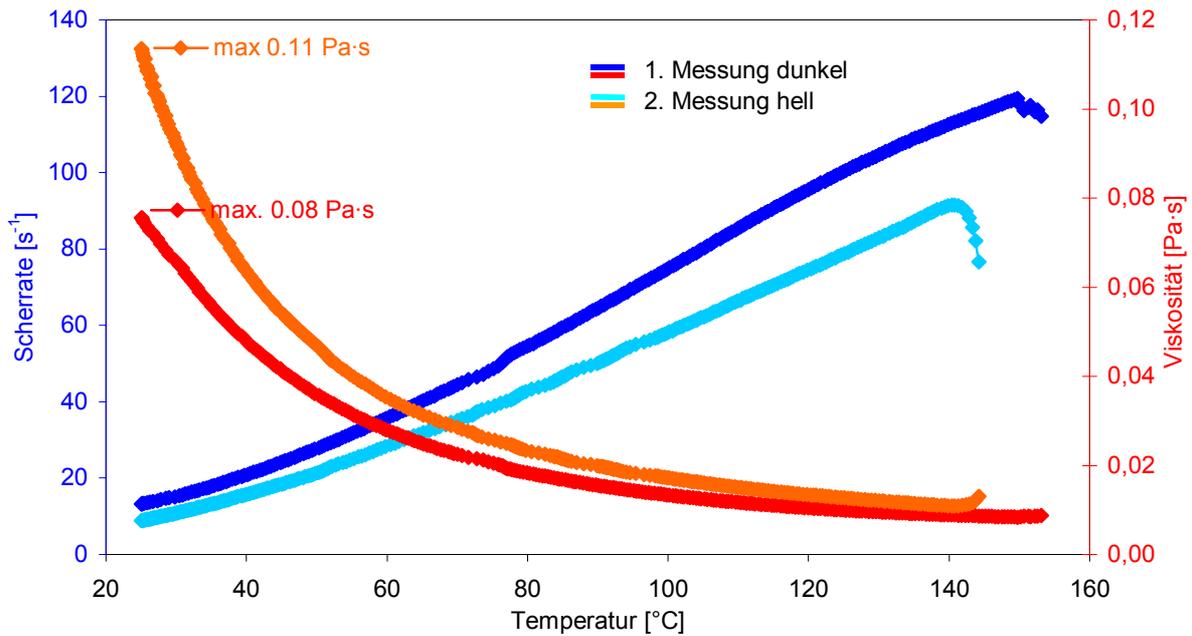


Abbildung 40: Änderung der Viskosität (rot) des reinen Ceraset SN durch wiederholtes aufheizen und abkühlen (Schubspannung = 1 Pa) und Vergleich mit der Scherrate (blau)¹³.

Auffällig ist, dass nach Erhitzen des Polymers die Viskosität beim Abkühlen auf Raumtemperatur nicht mehr den Ursprungswert erreicht. Vielmehr steigt die Viskosität mit jedem Erwärmen an (siehe Abbildung 40). Dies kann durch den Verlust niedermolekularer Anteile (vgl. Abschnitt 5.6, TGA) und von Lösungsmittelresten beim Erwärmen, sowie die beginnende Vernetzung erklärt werden.

Die Ceraset SN / Dicumylperoxid Lösung zeigt bei einer Heizrate von $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ bei konstanter Schubspannung von 10 Pa einen Abfall der Scherrate ab $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Ab $140 \text{ }^\circ\text{C}$ ist das Gemisch vollständig ausgehärtet. Das ausgehärtete Polymer lässt sich nur sehr mühsam wieder aus dem Meßsystem entfernen, daher wurde auf weitere Versuche, bei denen es zur vollständigen Aushärtung kommt, verzichtet. Im unteren Temperaturbereich verhält sich das Gemisch analog zum reinen Polymer.

¹³ Zum Schutz des Messsystems wurden die Messungen bei beginnendem Scherratenabfall abgebrochen, da es in diesem Temperaturbereich sehr schnell zur vollständigen Aushärtung des Polymers kam.

Die Viskosität im System Ceraset® / 0.5 Gew.% DCP nimmt mit steigender Temperatur zunächst ab, bis die Vernetzungsreaktion bei etwa 120 °C einsetzt. Zeitabhängige Viskositätsmessungen gestatten die Beschreibung der Temperatur- und Scherratenabhängigkeit der Vernetzungsreaktion^[HAN02b].

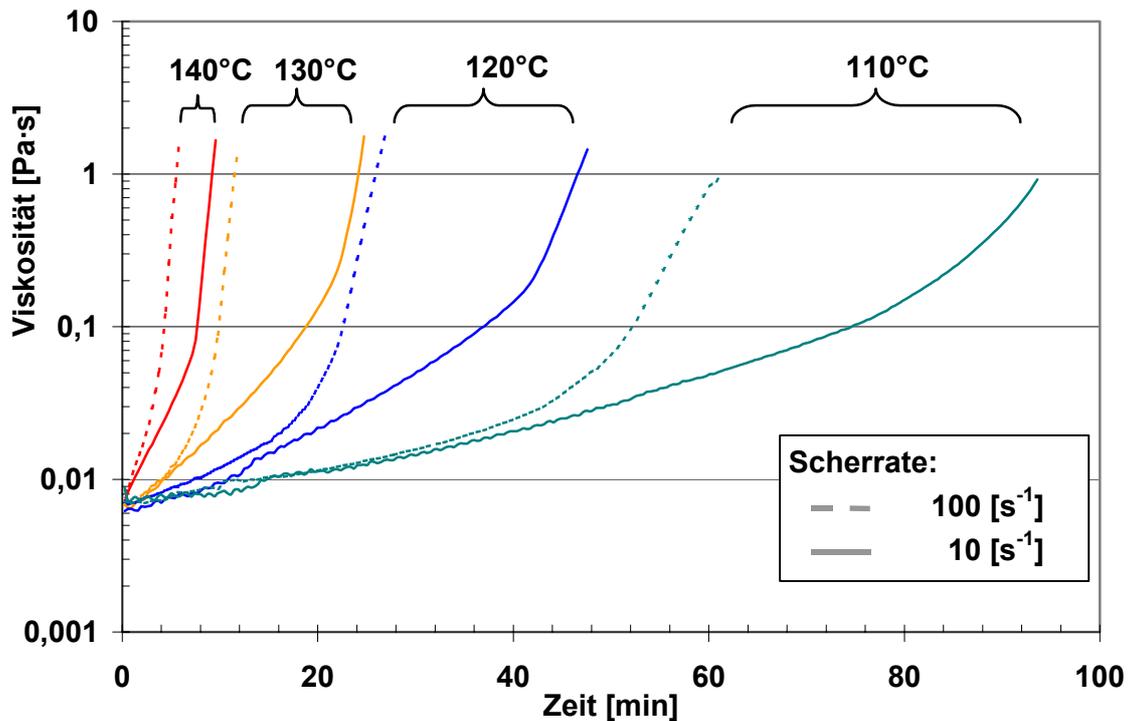


Abbildung 41: Thermische Vernetzungsgeschwindigkeit bei unterschiedlichen Temperaturen anhand der Viskositätszunahme^[HAN02b].

Die Erhöhung der Scherrate führt zu einer beschleunigten Vernetzung. Diffusionskontrollierte Reaktionsschritte wie das Kettenwachstum werden möglicherweise durch bessere Durchmischung während der Viskositätsmessung beschleunigt. Durch Erhöhung der Temperatur von 110 auf 140 °C steigt die Vernetzungsgeschwindigkeit um den Faktor 15 bezogen auf die Viskositätsänderung^[HAN02b] (Abbildung 41). Der Vergleich von unvernetztem Ceraset® mit dem vorvernetzten Polymer zeigt, dass Viskositäten bis 20 Pa·s eingestellt werden können. Die im Viskosimeter bestimmten thermischen Abhängigkeiten der Vernetzung waren nur bedingt auf größere Probenmengen übertragbar. Niedrigere

Temperaturen¹⁴ und kürzere Zeiten genügten im Glaskolben schon für einsetzende Vernetzungsreaktionen. Die Temperaturverteilung ist in größeren Gefäßen nicht so homogen und die durch einen Magnetrührkern realisierbaren Scherkräfte sind wesentlich geringer als im Viskosimeter.

Durch Zugabe eines thermisch aktivierbaren Radikalstarters kann eine Vorvernetzung des Polymers eingeleitet werden. Es gelingt allerdings in der Regel nicht, die Vernetzungsreaktion bei Erreichen der gewünschten Viskosität zu stoppen. Es ist nicht möglich, die Temperatur aus dem Reaktionsgefäß ausreichend schnell abzuführen, zumal die Vernetzungsreaktion selbst exotherm ist und häufig sehr schnell abläuft. Die zeit- und temperaturabhängige Vorvernetzung des Ceraset®-Polymers könnte durch einen Abschreckungsschritt auf Bedingungen, bei welchen die Polymerisation stark verlangsamt abläuft, möglich sein. Dieser Abschreckungsschritt zum Erreichen einer kontrollierten Viskosität kann aufgrund des großen Oberflächen zu Volumenverhältnisses und der zunehmenden Wärmeentwicklung nur in dünnen Ceraset®-Filmen erfolgreich realisiert werden^[HAN02b]. Die thermische Vorvernetzung des Ceraset®-Polymers führte abschließend nicht dazu, dass Resistlösungen hergestellt werden konnten, welche für das lithographische Verfahren besser verwendbar waren.

Einige der Polymere weisen eine intrinsische, von der chemischen Struktur abhängige UV-Empfindlichkeit auf, bei anderen kann diese durch Zugabe kommerzieller Fotostarter erhöht werden. Durch Licht eingeleitete Reaktionen sind durch Abschalten der Strahlungsquelle sofort zu stoppen. In einem UV-Reaktor wurden die reinen Polymere bzw. Lösungen davon unter ständigem Rühren bestrahlt und in definierten Zeitabständen durch Probenentnahme die Viskosität bestimmt.

Zur Erhöhung der UV-Empfindlichkeit bzw. auch um die Diskrepanz zwischen der Absorption des Polysilazans und der Emission der Lampe auszugleichen wurden die kommerziellen Fotostarter Irgacure 819 und Irgacure 1700 der Firma Ciba (siehe Anhang 7.9) eingesetzt.

¹⁴ gemessen in der Lösung.

Die fotochemische Quervernetzung von reinem Ceraset® im UV-Reaktor führt auch nach 900 Minuten nur zu einer vernachlässigbaren Viskositätserhöhung (Scherraten $\tau = 10$ und 100 s^{-1} : 0.05 auf 0.12 Pa·s). Der erzielbare Absolutwert ist zur Einstellung des Resistverhaltens nicht ausreichend. Die Zugabe von 0.1 Gew.% Irgacure 1700 beschleunigte die Reaktion ($\tau = 10 \text{ s}^{-1}$: 0.05 auf 1.95 Pa·s; $\tau = 100 \text{ s}^{-1}$: 0.05 auf 1.76 Pa·s innerhalb von 360 min). Ein höherer UV-Starter Gehalt von 0.5 Gew.% hatte eine weitere signifikante Geschwindigkeitserhöhung zur Folge ($\tau = 10 \text{ s}^{-1}$: 0.05 auf 4.3 Pa·s; $\tau = 100 \text{ s}^{-1}$: 0.05 auf 2.88 Pa·s innerhalb von 135 min). Mit zunehmender Vernetzung und daraus resultierender Viskositätszunahme werden die Fließeigenschaften durch pseudoplastisches Verhalten dominiert. Die Verwendung eines Fotostarters beschleunigt das crosslinking signifikant bis zum 14 bzw. 41-fachen, verglichen mit reinem Ceraset[®][HAN02b] (Abbildung 42).

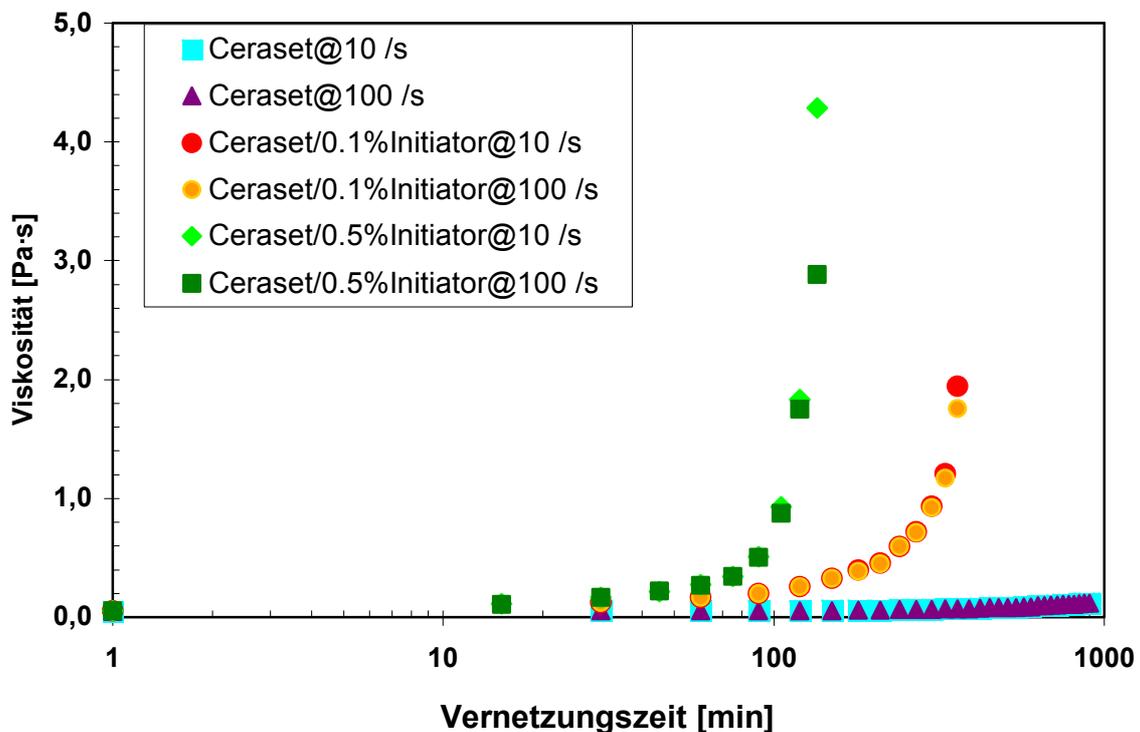


Abbildung 42: Vergleich der Viskosität als Funktion der fotochemischen Vernetzungszeit von reinem und mit verschiedenen Anteilen an Fotostarter vermishtem Ceraset[®][HAN02b].

Der Einfluss der fotochemischen Vernetzung auf die Viskosität von 50 Gew.%igen ABSE Lösungen in n-Oktan ist vernachlässigbar ($\tau = 10 \text{ s}^{-1}$: 0.01 auf 0.05 Pa·s nach 780 min), obwohl der Fotostarteranteil mit 1 Gew.% bezogen auf den ABSE Anteil höher lag als bei Ceraset[®]. Durch den hohen Oktananteil in der Lösung ist die Ermittlung genauer Viskositätswerte mit dem eingesetzten Messsystem erschwert. Das Lösungsmittel verdampft im Verlauf der Messung, so dass keine zeitlich konstanten Ergebnisse bestimmt werden können. Informationen über die Zunahme der Vernetzung unter UV-Bestrahlung konnten durch GPC Messungen erhalten werden, die am IMA in Bayreuth durchgeführt wurden. Mit zunehmender Belichtungszeit steigt der Anteil langkettiger Moleküle, während der Anteil mit niedrigerem Molekulargewicht sinkt (Abbildung 43). Die Länge der Polymerketten ist daher durch fotochemische Vernetzung gezielt einstellbar, wenn auch die Empfindlichkeit des verwendeten Polymers gering ist. Die Untersuchungen des ABSE-D-Precursors, bei welchem zwei Siliziumatome über eine Kohlenstoffdoppelbindung verbrückt sind, zeigten keine höhere Empfindlichkeit^[MOT02a]. Offensichtlich konnte die Doppelbindung im eingestrahlten Spektralbereich nicht für das crosslinking aktiviert werden. Zusammenfassend zeigt die Tabelle 9 die Eignung der Polymere für die Lösungs- bzw. Schichtherstellung.

Die Herstellung von Lösungen des KION VS-20 Polymers gelang mit keinem der eingesetzten Lösungsmittel (vgl. Abschnitt 4.1.3).

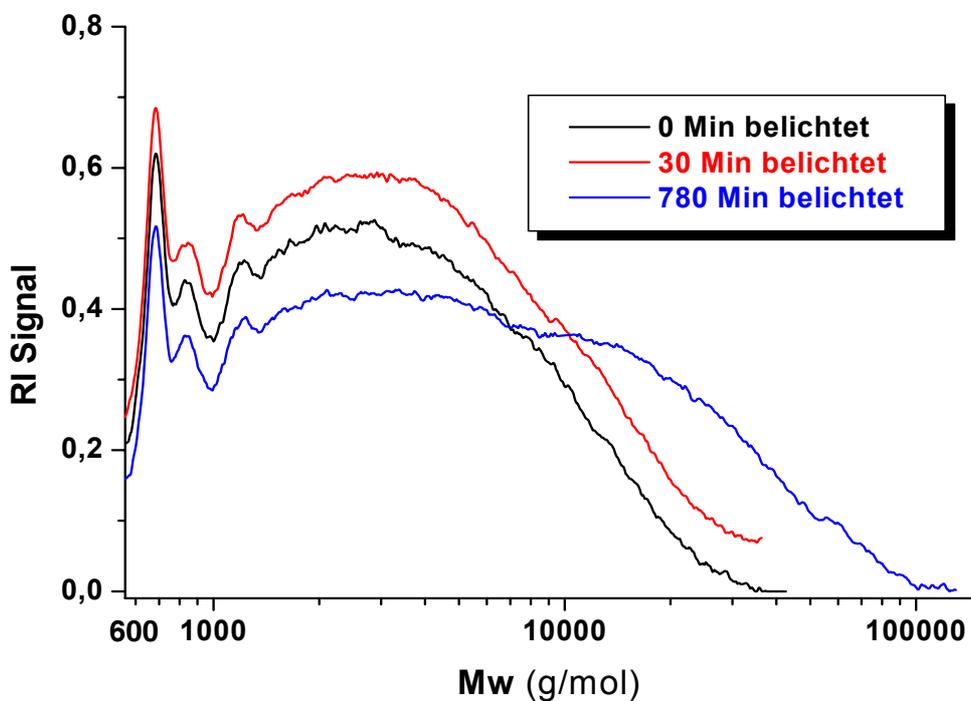
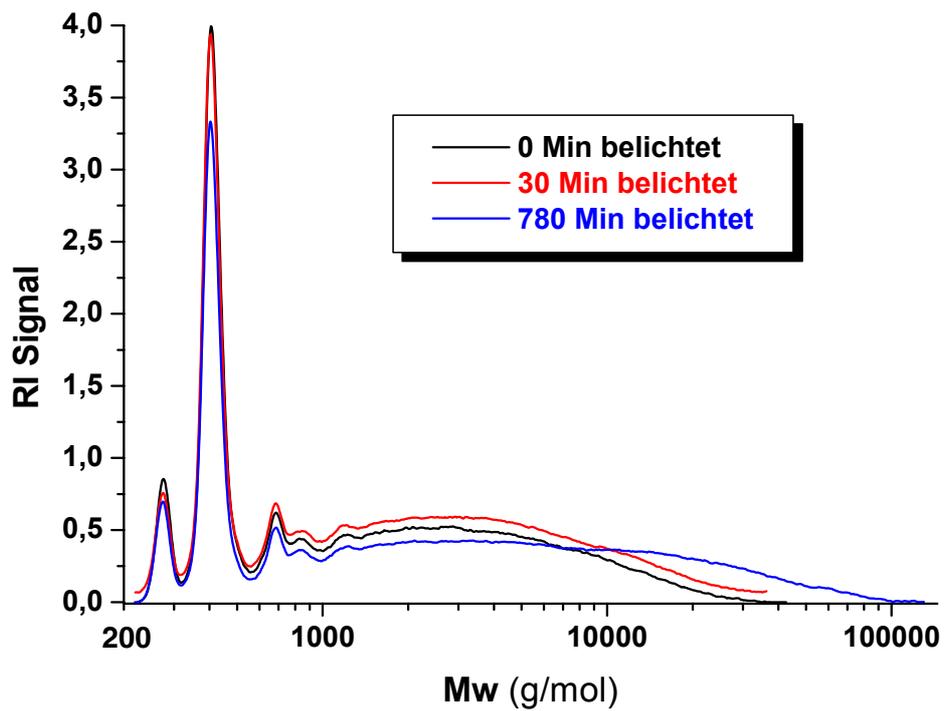


Abbildung 43: Änderung der Molekulargewichtsverteilung im System ABSE / n-Oktan nach Belichtung im UV-Reaktor^[MOT02a]. Die untere Abbildung zeigt den Ausschnitt mit höherem Molekulargewicht (M_w) ab $600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ mit angepasster Skalierung.

Tabelle 9: Eignung der Polymere für die Lösungs- bzw. Schichtherstellung

Polymer	NCP-200	Ceraset® / VL20	VS20	ABSE
Aceton	nicht getestet	geeignet ^I	nicht geeignet ^{II}	geeignet ^I
Cyclohexan	gut geeignet	geeignet		nicht getestet
Dichlormethan	nicht getestet	nicht getestet		nicht getestet
Dioxan	gut geeignet	nicht getestet		nicht getestet
Hexan	nicht getestet	gut geeignet ^{III}		gut geeignet
iso-Propanol	gut geeignet	nicht geeignet ^{IV}		nicht geeignet
n-Oktan	nicht getestet	nicht getestet		gut geeignet ^{III}
Toluol	geeignet ^V	gut geeignet		nicht getestet
Xylol	nicht getestet	gut geeignet		nicht getestet

Die in Abschnitt 4.2.3 beschriebenen Verfahren zur Probenvorbereitung wurden auch auf Suspensionen der Polymerlösungen mit keramischen Füllern angewandt. Als Füllermaterial wurde Siliziumnitrid-Pulver der Firma UBE verwendet, welches mit Aluminiumisopropylat und Yttriumacetat als Sinterhilfsmittel versetzt wurde. Vor der Weiterverarbeitung wurde das Pulver kalziniert (500 °C, 3h). Eine weitere Aufbereitung des Materials durch Mahlen nach der Kalzinierung fand nicht statt. Die Partikelgröße (D_{50} -Wert) des verwendeten Pulvers betrug nach Herstellerangaben 0.5 μm . Pulveragglomerate können durch die eingesetzte Verarbeitung nicht vollständig aufgebrochen werden. Die Pulvermenge wurde jeweils auf den Polymergehalt der Resistlösung bezogen. Die Trocknungszeit der pulvergefüllten Proben war wesentlich kürzer als die reiner Polymerlösungen.

^I Ketone sind hygroskopisch, Trocknung ist vor der Verwendung als Lösungsmittel notwendig.

^{II} Das Polymer war in keinem der verwendeten Lösungsmittel löslich (vgl. Abschnitt 4.1.3).

^{III} Hierbei handelt es sich um das bei der Polymer-Herstellung verwendete Lösungsmittel.

^{IV} Reaktionen zwischen den Vinylgruppen des Polymers und den –OH-Gruppen des Alkohols sind zu erwarten.

^V Es tritt eine vermehrte Bildung von Spannungsrissen nach der Trocknung auf.

Die Viskosität kann durch Zugabe von Füllstoffen wie z.B. keramischen Pulvern eingestellt werden. Darüber hinaus hat dieses Vorgehen eine erhöhte keramische Ausbeute nach der Pyrolyse zur Folge. Durch Einbringen von Pulverteilchen werden andererseits Beugungs- und Streueffekte im Resist verstärkt, so dass eine hochauflösende Lithographie erschwert wird. Die Eindringtiefe von UV-Strahlung wird ebenfalls verringert. Der Einsatz gefüllter Polymere in der UV-Lithographie ist daher nicht sinnvoll. In der Röntgentiefenlithographie ist die Verwendung gefüllter Polymere möglich^[WIC02]. Die Absorption durch Silizium- und Stickstoffatome ist gering, da diese Elemente einen kleinen Wirkungsquerschnitt für Röntgenstrahlung haben.

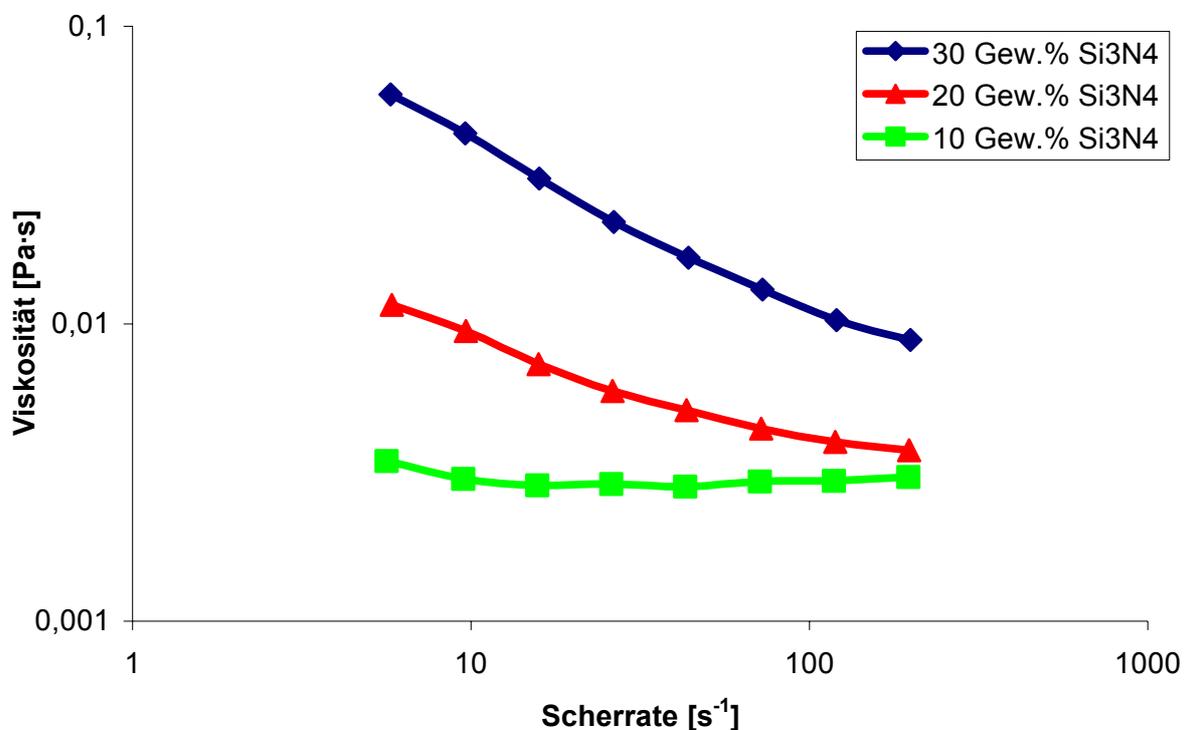


Abbildung 44: Scherratenabhängigkeit der Viskosität von Ceraset / n-Hexan / Si₃N₄ Suspensionen bei 25 °C.

Der Einfluss von keramischen Füllern auf die Fließeigenschaften wurde durch Viskositätsmessungen an Ceraset / Si₃N₄ Suspensionen untersucht. Lösungen aus 30 Vol.% Ceraset und 70 Vol.% n-Hexan wurden jeweils mit einem Füllergehalt von 10, 20 bzw. 30 Gew.% versetzt und mit einem DissolVERRÜHRER homogen vermischt. Der hohe Anteil an n-Hexan war notwendig, da das Lösungsmittel während der Messung sehr schnell

verdampft. Bei zu geringem Lösungsmittelanteil der Suspension konnten keine verwertbaren Ergebnisse mehr erhalten werden. Besser geeignet für die Verarbeitung von Suspensionen sind daher Lösungsmittel mit niedrigerem Dampfdruck. Bei niedrigen Füllergehalten dominiert das newtonsche Verhalten der Precursorlösung. Mit zunehmendem Anteil an Si_3N_4 Partikeln steigt die Scherratenabhängigkeit der Viskosität der Suspension an (Abbildung 44). Die Polymerlösungen wurden anschließend durch spincoating, casting und tape casting Verfahren auf das Substrat aufgebracht. Für die Beschichtung im Schleuderverfahren wurden Schleuderkurven bestimmt, um die Abhängigkeit der resultierenden Filmdicke von den Schleuderparametern zu ermitteln.

Verdünnte Lösungen von NCP-200 und ABSE sowie Ceraset[®] wurden auf die Eignung zur Filmherstellung im Spincoating-Verfahren untersucht. NCP-200 und ABSE bildeten feste Filme, deren Dicke nach der Trocknung vermessen werden konnten. Die Dicke der Ceraset[®]-Filme wurde erst nach der Belichtung und Entwicklung der Strukturen bestimmt. Um einen hohen Vernetzungsgrad und eine hohe keramische Ausbeute zu erzielen wurde den Lösungen jeweils 0.5 Gew.% DCP, bezogen auf das Polymer, zugesetzt.

Zwar konnten durch die fotochemische Vorvernetzung Ceraset[®]-Lösungen mit erhöhter Viskosität erhalten werden, es gelang jedoch nicht, die Lösungen so einzustellen, dass diese für die Verwendung als Resist in der Röntgentiefenlithographie geeignet gewesen wären. Die Ergebnisse zeigen jedoch einen Weg zur Erzielung höherer Vernetzungsgrade und damit besserer Verarbeitbarkeit in Abformverfahren auf.

Abhängig vom Polymergehalt und vom Lösungsmittel ist es möglich die Schichtdicke durch Variation der Schleuderparameter einzustellen. Mit höherem Lösungsmittelanteil sinkt die Viskosität, was bei gleichen Schleuderparametern zu dünneren Resistschichten führt (NCP-200 in Toluol, speed $1500 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$: 80 Gew.% => Schichtdicke $56 \pm 5 \mu\text{m}$; 83 Gew.% => $19 \pm 3 \mu\text{m}$). Mit zunehmender Umdrehungszahl des Tisches nimmt die Schichtdicke ab (Abbildung 45). Wesentlichen Einfluss auf die resultierende Filmdicke beim spincoating und deren Qualität hat auch der Dampfdruck des Lösungsmittels. Verdampft das Lösungsmittel sehr schnell, so ist es nicht möglich homogene Polymerfilme auf dem Substrat herzustellen, da schnell eine oberflächliche Haut ausgebildet wird. Je höher der Dampfdruck des Lösungsmittels, desto geringer ist daher der mögliche Gehalt an Polymer in den für das spincoating verwendbaren Lösungen. So gelang es nicht, aus einer 50 Gew.%igen Lösung von ABSE in n-Hexan (Dampfdruck 160 mbar) homogene Resistfilme zu erzeugen. Die Herstellung ebener Schichten aus Lösungen von ABSE in n-Oktan (Dampfdruck 14 mbar) war hingegen grundlegend für die späteren lithographischen Strukturierungen. Bei geringen Werten für den Dampfdruck ist andererseits die Zeit bis zur vollständigen Trocknung der Polymerschicht verlängert.

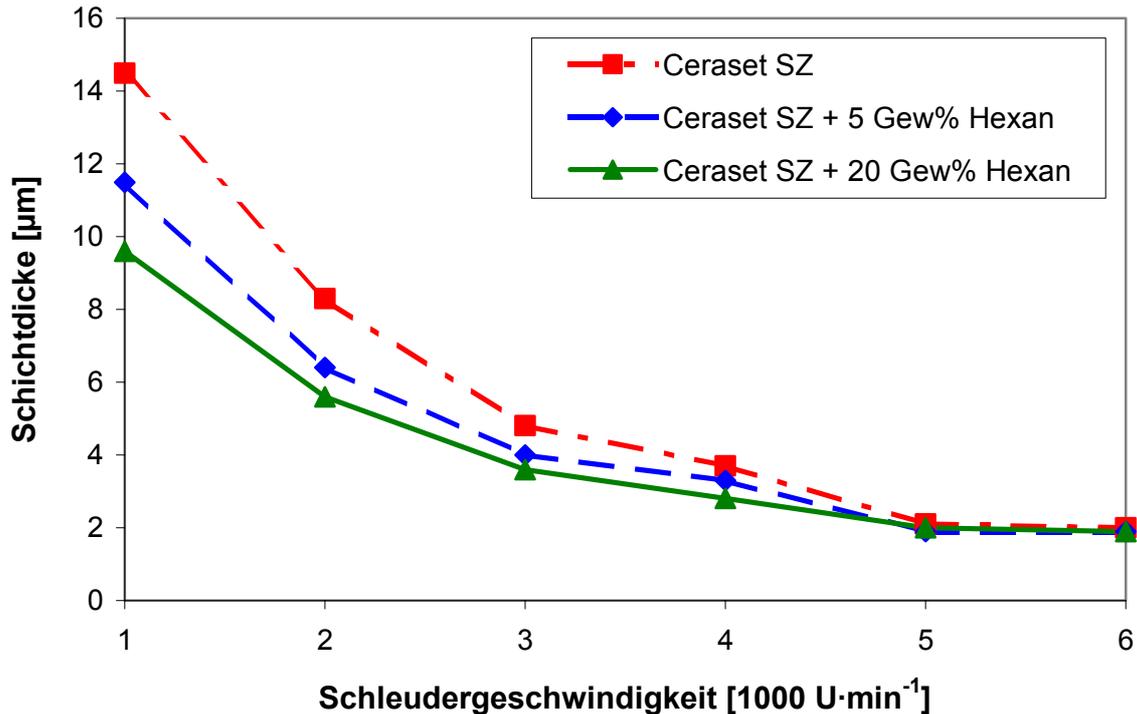


Abbildung 45: Abhängigkeit der Schichtdicke beim spincoating von der Umdrehungszahl und dem Lösungsmittelgehalt.

Um die hohe UV-Empfindlichkeit des Ceraset[®]-Materials (s. Abschnitt 5.3) mit den guten Filmherstellungseigenschaften des ABSE-Polymers zu kombinieren wurden diese gemischt. Lösungen von ABSE in n-Oktan wurden mit 50 Gew.% Ceraset[®] bezogen auf den ABSE-Anteil vermischt. Aus diesen Lösungen wurden durch spincoating Filme mit einer Dicke von 5 µm erzeugt. Durch Verdampfen des Lösungsmittels entstanden gelartige, stabile Filme.

Die Herstellung kompakter Proben durch Silikonabformung von Ceraset[®] bzw. Suspensionen davon war nicht möglich, da dieses Polymer mit dem Silikon reagiert. Wurde der Precursor in die Form gegeben und anschließend vorsichtig thermisch ausgehärtet, so haftete die Probe nach dem Abkühlen fest am Silikon an. Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit zwischen Silazanen und Siloxanen ist eine Vernetzungsreaktionen über die Vinylseitenketten des Ceraset[®]-Polymers wahrscheinlich. Noch vorhandene Reste von Radikalstarter¹⁵ im Silikon

¹⁵ Der Radikalstarter wird dem Silikon zugesetzt, um eine Aushärtung zu ermöglichen. Ohne einen Radikalstarter würde die Silikonmasse bei der Abformung der Urform nicht aushärten.

können diese Reaktion zusätzlich initiieren. Die fotochemische Vernetzung war durch die große Schichtdicke nicht möglich.

ABSE Lösungen in n-Oktan oder n-Hexan eigneten sich gut für die Silikonabformung. Blasenfreie mikrostrukturierte Proben mit einer Dicke von einigen Millimetern konnten hergestellt werden. Nach mehrtägiger Trocknung (ca. 4 bis 5 Tage bei Raumtemperatur im nicht evakuierten Exikkator) war das Lösungsmittel vollständig verdampft, so dass die Proben entformt werden konnten. Auf eine Trocknung bei erhöhter Temperatur wurde verzichtet, um Blasenbildung durch schnell verdampfendes Lösungsmittel und einsetzendes crosslinking zu vermeiden. Kürzere Zeiten benötigten die pulvergefüllten Lösungen zur Trocknung (etwa 12 Stunden), die sich ebenfalls gut für die Silikonabformung eigneten.

Im beschriebenen abgewandelten tape casting Verfahren konnten bei Einsatz von Folien mit einer Dicke von 125 μm nach dem Trocknen Schichten mit einer durchschnittlichen Dicke von 50 μm erzeugt werden. Die Trocknungszeiten für derart vorbereitete Proben lag bei mehreren Tagen. Die Substrate wurden in dieser Zeit unter Argonatmosphäre in einer Glovebox gelagert. Suspensionen aus ABSE mit Siliziumnitridpulver trockneten wesentlich schneller als reine Polymerlösungen. Die in diesem Abschnitt beschriebenen Untersuchungen und Ergebnisse ermöglichen die Herstellung von Polymerschichten, die für die lithographische Strukturierung sowie für Pyrolyseversuche geeignet sind. Voraussagen über den Einfluss von Lösungsmitteln und Füllern auf die Schichtherstellung sind möglich.

5.3 UV-Absorptionsverhalten und -Strukturierbarkeit

Die UV-Spektroskopie ergab für alle Polymere eine vernachlässigbare Absorption im Bereich zwischen 900 bis 400 nm (Abbildung 46). Ursache für die starke Absorption bereits ab 360 nm bis in den tiefen UV-C Bereich durch das Ceraset[®]-Polymer ist die UV-Aktivität der Vinylgruppe. Die ABSE und NCP-200 Polymere enthalten keine Vinylgruppen und absorbieren erst ab Wellenlängen kleiner 280 nm. Der Vergleich mit den Spektren der verwendeten UV-Strahler (vgl. Seite 69) zeigt eine geringe Überlappung der Emissions- mit den Absorptionsbanden dieser Polymere. Durch die Vernetzung der Polymere (thermisch oder fotochemisch) werden die Absorptionseigenschaften nur wenig verändert.

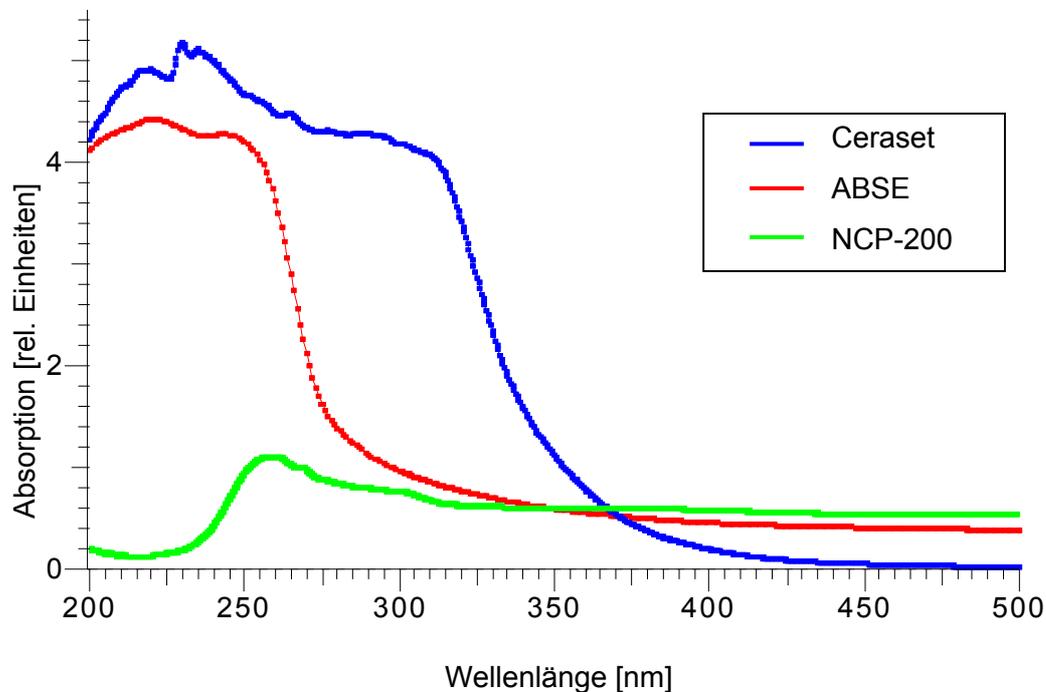


Abbildung 46: Vergleich der UV-Absorptionsspektren von NCP-200, ABSE und Ceraset^{®16}.

¹⁶ Die Bestimmung der Absorption wurde für NCP-200 in einer PMMA-Küvette durchgeführt, für die beiden anderen Polymere in einer Quarz-Küvette. Die geringe Absorption des NCP-200 im DUV Bereich ist wahrscheinlich auf fehlende Transmission des PMMA zurückzuführen (vgl. Abschnitt 7.5).

Durch die Zugabe einer geringen Menge Fotostarter (0.5 Gew.%) wird die UV-Absorption der Polymere erhöht. Die beim Zerfall der verwendeten Fotostarter entstehenden Starterradikale können bei Ceraset® die Hydrosilylierungsreaktion sowie weitere Vernetzungsreaktionen einleiten und beschleunigen. Aufgrund fehlender funktioneller Gruppen sind bei den Precursormaterialien ABSE und NCP-200 nur Reaktionen zu erwarten, die über Wasserstoffabstraktion zum crosslinking führen.

Für die Strukturierung mit UV-Licht wurde der in Abschnitt 3.3.6 beschriebene Aufbau verwendet. Die tatsächliche Bestrahlungsleistung ergibt sich als Produkt der Lichtleistung und der Bestrahlungsdauer in Sekunden. Mit Hilfe eines Messgerätes ist diese Lichtleistung bei diskreten Wellenlängen bestimmbar. Es standen Sensoren für verschiedene Wellenlängen zur Verfügung (Tabelle 10). Das Abstrahlprofil des eingesetzten UV-Belichtungssystems wurde vermessen (Abbildung 47). Die gemessene Leistung entlang der Röhrenachse ist höher, als in den Randbereichen (ober- und unterhalb der Achse). Dies zeigt, dass durch den Parabolspiegel und den IR-durchlässigen Spiegel nur eine mäßige Parallelität des abgestrahlten Lichtes erreicht wird, was Doppelbelichtungen bei der lithographischen Strukturierung zur Folge hatte. Die Lichtleistung der eingesetzten Lampe wurde in größerem zeitlichem Abstand überprüft. Für den Zeitraum zwischen zwei Messungen wurde angenommen, dass die Leistung konstant blieb. Im gesamten Beobachtungszeitraum war bei identischem Belichtungsaufbau (ohne Austausch der Röhre und der Spannungsversorgung) keine Veränderung der Leistungsdaten erkennbar. Die Proben wurden jeweils in dem in Abbildung 47 durch einen Kreis gekennzeichneten Bereich platziert.

Bei Verwendung der Quarzglasmasken waren die Belichtungszeiten länger als bei Einsatz der Lochmasken. Der Abstand zwischen Ausgang der Lampe und Maske wurde sehr kurz (zwischen 1 und 2 cm) gehalten, um nur geringe Abweichungen von der Parallelität des Lichtes hinnehmen zu müssen. Eine höhere thermische Belastung der Maske und der Proben wurde dafür in Kauf genommen.

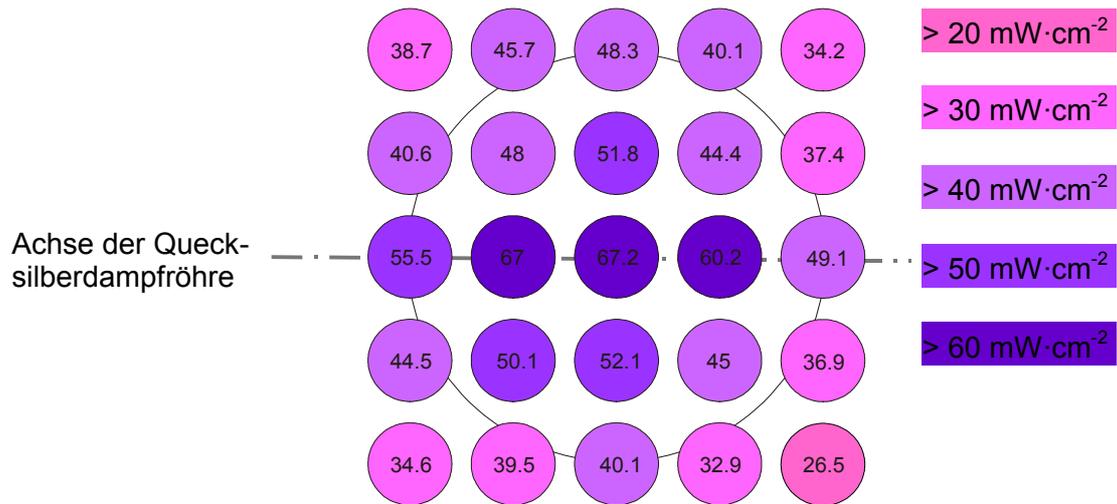


Abbildung 47: Verteilung der Lichtleistung abhängig vom Ort des Sensors (F-Strahler bei max. Leistung , Abstand von der Lampe 13 cm, Wellenlänge 365 nm, [mW·cm⁻²])

Tabelle 10: Gemessene Leistung der verwendeten Lampe bei den durch Sensoren zugänglichen Wellenlängen¹⁷.

	F-Strahler	H-Strahler
Wellenlänge	gemessene Leistung am Ort des Substrates [mW·cm ⁻²]	
240 nm	1.77	1.31
365 nm	11.8	5.7
405 nm	14.8	7.8
436 nm	0.62	0.61

Die untersuchten Polymere bestätigten das Negativresistverhalten für die UV-Lithographie, jedoch unterscheiden sich die notwendigen Belichtungszeiten wesentlich. Zur Strukturierung des reinen NCP-200 Polymers waren sehr lange Bestrahlungen notwendig (Schichtdicke 3 bis 15 μm , Bestrahlungsdauer bis zu 90 min). Für dieses Material wurden Zeiten in der Größenordnung von einer Stunde für die Strukturierung angewandt. Untersuchungen mit Fotostarterzusatz wurden bei diesem Polymer nicht durchgeführt.

¹⁷ Der Abstand Sensor zu Lampe wurde bei den Messungen wesentlich größer gewählt als bei der eigentlichen lithographischen Belichtung, da der Sensor durch die hohen entstehenden Temperaturen beschädigt worden wäre.

Mischungen des ABSE Polymers mit 0.5 Gew.% Irgacure 819 konnten bei Verwendung von Chrom-auf-Quarzglas-Masken in einem professionellen UV-Maskaligner System am IMTEK nicht strukturiert werden. Im niedrig auflösenden UV-Versuchsaufbau gelang die Strukturierung nur bei Einsatz von Lochmasken (Resistdicke 10 µm, Belichtungsdauer 110 min, min. Lochdurchmesser 1 mm). Durch lange Belichtungszeiten sind Veränderungen im Resist durch thermische Effekte wahrscheinlich. Durch Absorption der Strahlung wurde das Maskenmaterial z.T. stark erhitzt. In professionellen UV-Belichtungsapparaturen sind derart lange Belichtungszeiten daher nicht realisierbar.

Das Cereset[®]-Polymer wurde sowohl im contact als auch im proximity mode unter Verwendung der ‚Chrom-auf-Quarzglas‘-Maske MV428FL2 strukturiert. Maximale Belichtungszeiten von 15 Minuten führten zur Vernetzung, so dass die Strukturen freigestellt werden konnten. Unter Berücksichtigung des niedrigen Auflösungsvermögens des Systems liegt die Übereinstimmung zwischen den Masken- und entsprechenden Resistdaten der Strukturdetails im Bereich weniger Mikrometer. Die Abweichung der Strukturdaten des Resists entsteht durch proximity Effekte sowie die schlechte Parallelität der verwendeten UV-Strahlung (vgl. Seite 95).

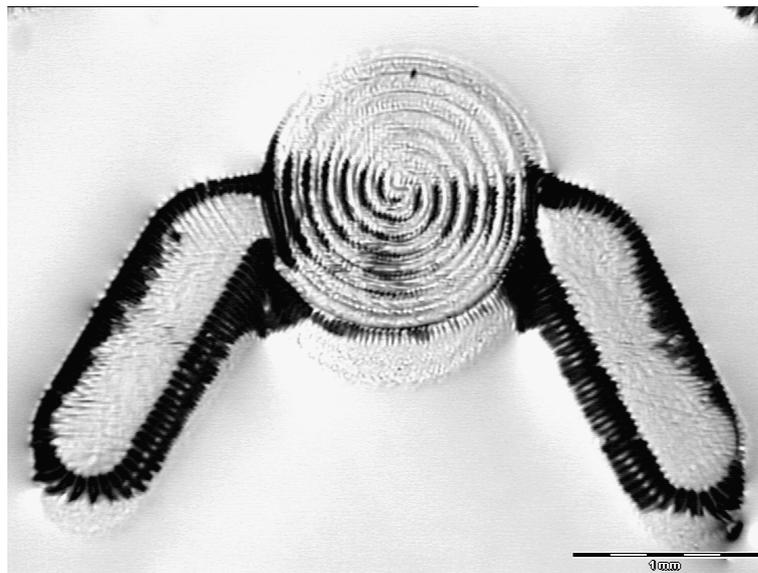


Abbildung 48: UV-lithographisch übertragenes Bild der Heizwendelstruktur auf einen Resist aus Cereset[®] und ABSE vor der Entwicklung^[SCH02a].

Resistfilme aus Ceraset[®] und ABSE im Verhältnis 1:1 konnten mit der UV-Lithographiemaske strukturiert werden (Abbildung 48). Belichtungszeiten bis zu 110 min wurden angewandt. Die Handhabung der stabileren Filme bei der Lithographie war verglichen mit dem flüssigen Ceraset[®] wesentlich einfacher. Systematische Untersuchungen des optimalen Mischungsverhältnisses stehen noch aus. Ein höherer Anteil des Ceraset[®]-Polymers könnte dazu beitragen, kürzere Belichtungszeiten einzuhalten. Ein hoher Anteil an festem ABSE begünstigt die Ausbildung stabiler Filme.

5.4 Röntgentiefenlithographie und Kontrastbestimmung

Die Anwendung in der Röntgentiefenlithographie stellt besondere Ansprüche an den Resist. Da der Röntgenscanner vor der Bestrahlung auf ca. 10^{-3} bis 10^{-2} mbar evakuiert und während der Bestrahlung bis 100 mbar mit Helium aufgefüllt wird, durfte aus dem Resist kein Lösungsmittel mehr entweichen. Entweichen dennoch Gase während der Bestrahlung, führt dies zur Blasenbildung, was unter Umständen die empfindliche Lithographiemaske zerstören kann. Die Abbildungsgenauigkeit wird hierdurch ebenfalls stark beeinträchtigt. Darüber hinaus könnten Schäden an den Dichtungen der beamline durch freigesetzte Gase entstehen.

Der Einsatz flüssiger Polymerfilme war unmöglich, da diese bei senkrechtem Einbau vom Substrat fließen würden. Darüber hinaus setzen die flüssigen Polysilazane beim Evakuieren gasförmige Fraktionen sowie aus dem Herstellungsprozess stammende Lösungsmittelreste frei (vgl. Abschnitt 5.6).

Die Verfahrensparameter für die unterschiedlichen Synchrotronstrahlquellen wurden mit Hilfe der Softwareprogramme Litop und DoseSim bestimmt (näheres hierzu findet sich im Anhang 7.2). Für das Programm Dosesim wurde vom Programmierer eine Anpassung der Materialdatenbank vorgenommen, da silazanbasierte Resisttypen in der Softwaredatenbank nicht enthalten waren.

In die Berechnung der notwendigen Bestrahlungsdosis geht der Resist mit seiner Summenformel und der Dichte ein. Für die Dichte aller verwendeten Polymere wurde ein Wert von $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ angenommen. Zwar schwankt die tatsächliche Dichte im Bereich zwischen 0.96 und $1.2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, die hieraus entstehenden Fehler sind jedoch vernachlässigbar. Die für die Kalkulation verwendeten Summenformeln sind der Tabelle 11 zu entnehmen.

Tabelle 11: Zur Berechnung der Bestrahlungsdosis verwendete Summenformeln.

Polymer	Summenformel
NCP-200	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_{10}$ ^[NIC95]
ABSE	SiNC_2H_6 ^[MOT00]

Zur Kontrastbestimmung wurde ein Substrat aus 50 μm dicker Kapton[®]-Folie verwendet. Auf die Folie wurde ein Al_2O_3 -Ring mit (10 cm Aussendurchmesser, 1 cm Ringbreite, 500 μm Dicke) geklebt. In die so entstandene Form wurde eine 50 Gew.%ige Lösung von ABSE in n-Okтан eingefüllt. Durch die hohe Schichtdicke entstanden lange Trocknungszeiten bis zum vollständigen Verdampfen des Lösungsmittels. Um Veränderungen des Resists durch Einwirkung von Sauerstoff und Feuchtigkeit zu verhindern, wurden die Arbeiten in einer argongefüllten Glovebox durchgeführt. Die Trocknungszeit betrug bis zu fünf Tage.

Neben der Bestrahlungsdauer sind für die tatsächlich im Resist abgelagerte Dosis auch die im Strahlengang vorhandenen Filter ausschlaggebend. Bei gleicher Bestrahlungsdauer konnte durch Verwendung verschieden dicker Filter eine unterschiedliche Dosis eingestrahlt werden. Durch geschickte Montage konnten so im Verlauf einer einzigen Bestrahlung bis zu fünf unterschiedliche Strahlungs Dosen realisiert werden.

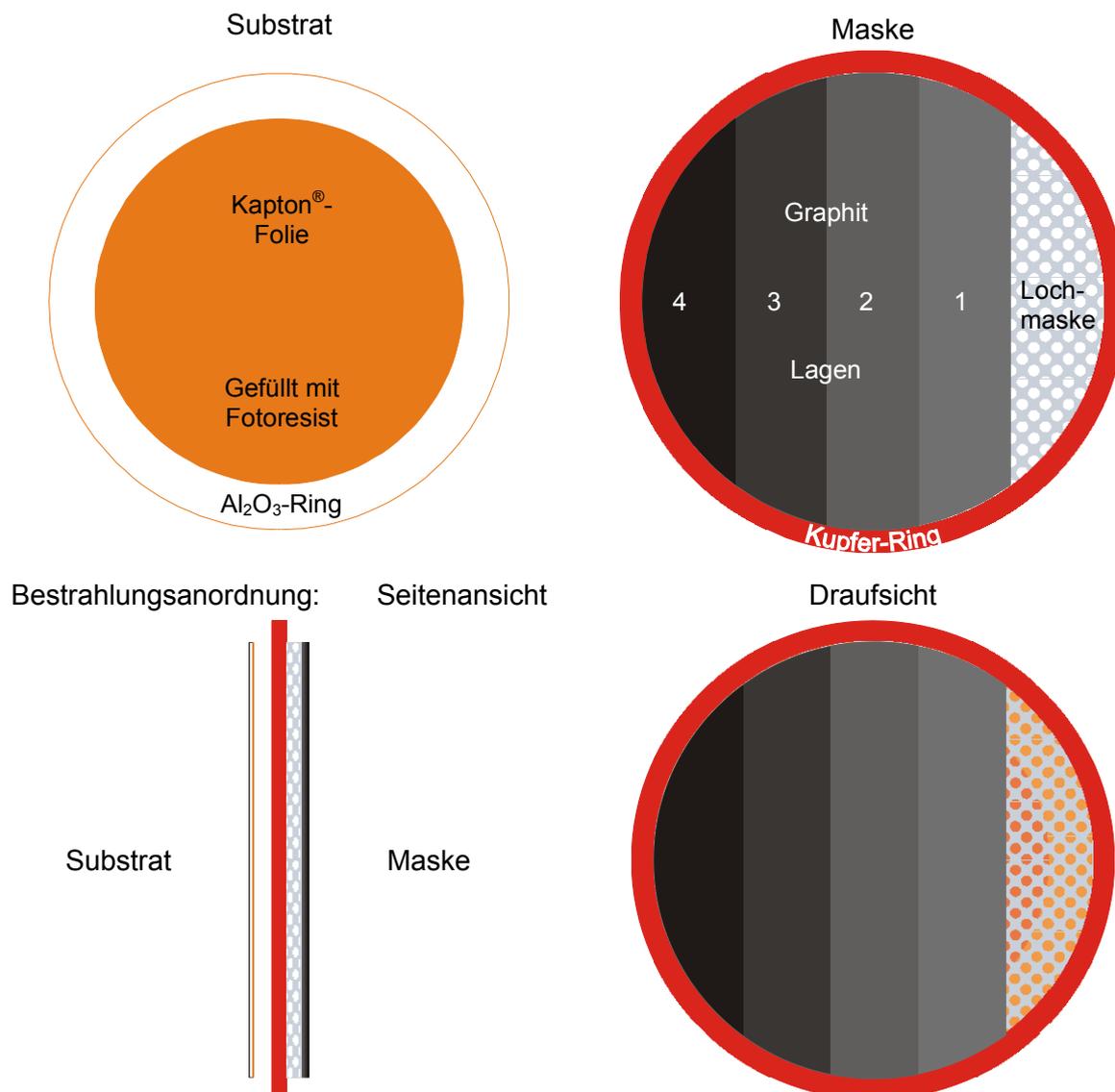


Abbildung 49: Aufbau des Bestrahlungspaketes zur Bestimmung des Kontrastes

Eine zusätzlich verwendete Lochmaske (Öffnungsdurchmesser 5 mm) aus 2 mm starkem Aluminiumblech minimierte den Einfluss von Inhomogenitäten in der Schichtdicke auf die Kontrastbestimmung. Die Absorption von Röntgenstrahlung in Aluminium ist bei dieser Schichtdicke nahezu vollständig. Die Lochmaske wurde mit 0 bis 4 Lagen aus Graphit bedeckt, die als Filter für die Synchrotronstrahlung dienten. Die Graphitlagen wurden so angeordnet, dass je ein Teil der Probe unbedeckt blieb, bzw. von einer bis hin zu vier Lagen abgedeckt wurde (Abbildung 49). Die resultierende eingestrahelte Leistung kann der Tabelle 12 entnommen werden. Nach der Trocknung wurden die Proben in den Röntgenscanner eingebaut und mit einem Bestrahlungsaufwand von 1425 bzw. 5702 mA·min·cm⁻¹ bestrahlt.

Tabelle 12: Abhängigkeit der eingestrahelten Dosis von der Filterdicke

Anzahl der Graphitlagen (Schichtdicke 175 µm)	eingestrahelte Leistung [W·cm ⁻²]
0	15.17·10 ⁻⁴
1	6.77·10 ⁻⁴
2	4.17·10 ⁻⁴
3	2.90·10 ⁻⁴
4	2.16·10 ⁻⁴

Für die Röntgentiefenlithographie eignen sich die beiden festen Precursoren ABSE und NCP-200 gut als Negativresist. Das flüssige Ceraset[®] kann nicht verwendet werden. Die Strukturierung von Schichten bis etwa 20 µm Dicke aus dem NCP-200-Material gelang an ELSA und ANKA mit Tiefendosisleistungen von 2 bis 10 kJ·cm⁻³. Durch Anwendung höherer Dosen bis 40 kJ·cm⁻³ konnte keine signifikante Verbesserung der Strukturierungsergebnisse erzielt werden. Eine Zerstörung des Resistmaterials durch die hohen Bestrahlungsdosen war jedoch ebenfalls nicht erkennbar.

Das ABSE Material konnte bis zu einer Schichtdicke von ca. 100 µm mit Synchrotronstrahlung an ANKA und CAMD strukturiert werden. Kleinste Strukturen der Maske größer 5 µm Breite waren nach der Entwicklung darstellbar. Mehrere Proben wurden hierzu mit einer Tiefendosis von 0.5 bis 2 kJ·cm⁻³ bestrahlt.

Zur Ermittlung einer Kontrastkurve für das ABSE-Polymer wurden insgesamt zwei Proben mit Schichtdicken von 200 und 500 μm hergestellt. Mit Hilfe der für die Kontrastbestimmung hergestellten Aluminiumlochmaske konnte die Schichtdicke für verschiedene Bestrahlungsleistungen ausgewertet werden. Durch die Lochstruktur war es möglich, eine größere Anzahl von Messpunkten je Bestrahlungsaufwand zu vermessen. Aufgrund der verschiedenen Schichtdicken waren die Trocknungsbedingungen für beide Proben unterschiedlich. Hierdurch ist die Abweichung in der Kontrastkurve für verbleibende Resistdicken nach der Entwicklung größer 80% der Ausgangsdicke zu erklären (Abbildung 50).

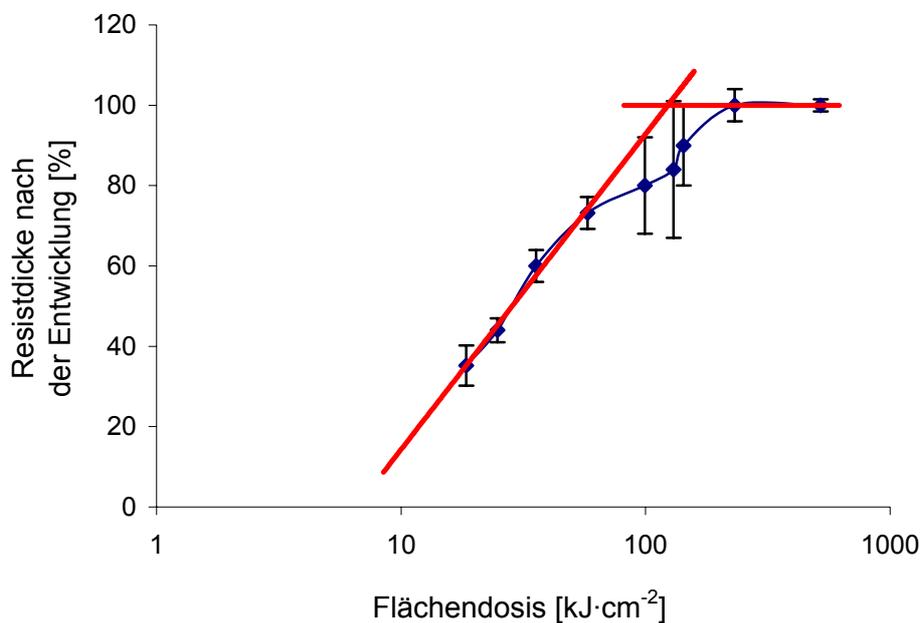


Abbildung 50: Kontrastbestimmung des ABSE Precursors^[SCH02].

Durch Ermittlung einer Regressionsgeraden in dem Dosisbereich, in welchem noch kein vollständiges crosslinking über die gesamte Schichtdicke erreicht wird, konnte ein Wert von 0.8 für den Kontrast γ (Gleichung 17) des ABSE-Polymers ermittelt werden.

$$\gamma = \frac{1}{\log \frac{D_{100}}{D_0}} \cong 0.8$$

Gleichung 17: Berechnung des Kontrastes für den ABSE Precursor.

Dieser Wert ist als Maß für die Empfindlichkeit des ABSE Precursors als Resist für die Röntgentiefenlithographie geringer, als der für die in diesem Verfahren gängigen Polymere. Andererseits enthielt das untersuchte Material noch keine fotoaktive Komponente (PAC), welche für die höhere Empfindlichkeit kommerzieller Resistsysteme für Röntgenstrahlung ausschlaggebend ist.

Schichten, bestehend aus ABSE mit einem Keramikanteil bis zu 50 Gew.% des Polymers konnten am CAMD strukturiert werden. Da zum Zeitpunkt der Bestrahlung keine Informationen zur Dichte des Materials zur Verfügung standen, konnten keine Berechnungen zur Bestrahlungsleistung und damit zur Tiefendosis durchgeführt werden. Es war davon auszugehen, dass die notwendigen Bestrahlungsleistungen höher sein müssen, als für reines ABSE-Polymer. Die Kompositsysteme enthalten einen geringeren Anteil an Siliziumatomen, welche an der Vernetzung beteiligt sind. Reaktionen des Polymers mit den Pulverpartikeln sind während des crosslinking nicht zu erwarten. Es stehen somit weniger vernetzbare Gruppen zur Verfügung, was den Wirkungsquerschnitt des Kompositmaterials für die Photonen verringert. Als Grundlage für die angewandte Bestrahlungsdosis wurde für gefüllte ABSE-Filme der zwei bis dreifache Wert einer ungefüllten Probe angenommen (Berechnungsgrundlage in Litop und Dosesim: Tiefendosis für reines ABSE-Polymer zwischen 3 und 6 kJ·cm⁻³). Über die RTL-Maske wurden Schichten mit Dicken zwischen 50 und 75 µm mit einem Bestrahlungsaufwand von bis zu 1590 mA·min am CAMD bestrahlt. Bei einer Schichtdicke von ca. 1 mm kam der bei der Kontrastbestimmung für reines ABSE eingesetzte Maskenaufbau (vgl. Seite 98) zum Einsatz (Bestrahlungsaufwand 1890 mA·min). Die Strukturierung der Komposite unter Einsatz der RTL-Maske war ebenfalls möglich.

5.5 Entwicklungsverhalten

Innerhalb weniger Minuten bis Stunden nach der Belichtung wurden die Proben entwickelt. In der Zeit vor der Entwicklung wurden die Proben nicht unter Schutzgas gelagert. Abhängig vom eingesetzten Resist und dem als Entwickler eingesetzten Lösungsmittel wurden die Zeiten bestimmt, die zur vollständigen Freistellung der belichteten Strukturen notwendig waren.

Teilweise wurden die Proben in das Entwicklerlösungsmittel vollständig eingetaucht und über mehrere Minuten darin belassen. Bei aggressiveren Lösungsmitteln genügte zur vollständigen Entwicklung auch wiederholte Spülvorgänge. Anschließend folgte eine kurze Trocknungsphase, um Lösungsmittelreste vollständig zu verdampfen. Dieses Vorgehen wurde jeweils so lange wiederholt, bis eine weitere Verbesserung des Entwicklungsergebnisses nicht mehr zu erwarten war.

Die zur vollständigen Entwicklung notwendigen Intervalle waren stark abhängig von der Kombination Lösungsmittel – Polymer. Als Entwickler wurde die gleiche Lösungsmittelauswahl überprüft, die schon zum Lösen der Ausgangsmaterialien zur Anwendung kamen (vgl. Abschnitt 5.2).

Der Verlauf des Entwicklungsvorganges wurde mit Hilfe eines optischen Mikroskops verfolgt. Nach Abschluss des Entwicklungsvorganges wurde die Topographie einiger Proben mit dem MicroGlider[®]-System der Firma FRT vermessen.

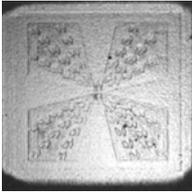
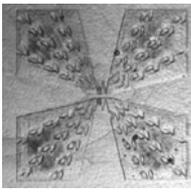
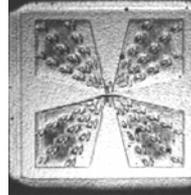
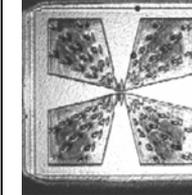
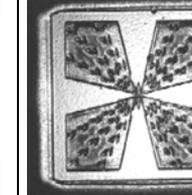
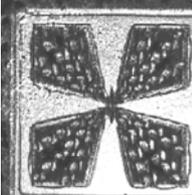
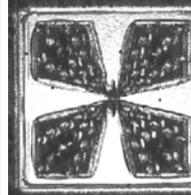
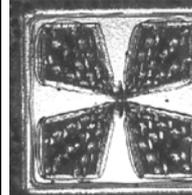
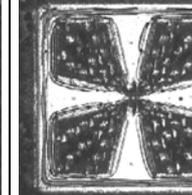
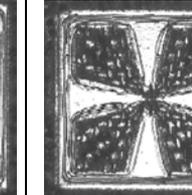
Entwickler Dioxan					
Entwicklungszeit [min]	5	15	25	45	65
Entwickler Aceton					
Entwicklungszeit [min]	2.5	5	7.5	10	12.5

Abbildung 51: Abhängigkeit des Entwicklungsvorganges vom Lösungsmittel und der Entwicklungsdauer, Polymer NCP-200^[HAN99].

Lösungsmittel, die ursprünglich zur Herstellung der Resistlösungen verwendet wurden, sind nicht zwangsläufig auch als Entwickler geeignet. Das Einwirken von Luftfeuchtigkeit sowie Temperatureinflüsse können die Polymere verändern. Bei ungünstiger Wahl der Kombination Polymer-Lösungsmittel verlief die Entwicklung entweder zu rasch, zu langsam oder nicht selektiv. Aggressive Lösungsmittel führten dazu, dass neben den unbelichteten Bereichen auch die zu erzeugende Struktur innerhalb kurzer Zeit (z.T. < 1 min) aufgelöst wurde. Bei Verwendung wenig geeigneter Lösungsmittel wurde der belichtete Resist auch nach längerer Zeit nicht freigestellt, es verblieb unbelichtetes Polymer an den Kanten der Struktur (Abbildung 51).

War die Belichtungszeit zu kurz, so wurde der bestrahlte Resist in Substratnähe aufgelöst. Wurde die Struktur nach kurzer Einwirkzeit noch scheinbar gut freigestellt, so wurden die belichteten Bereiche bei längerem Lösungsmittelkontakt von unten her gelöst und schwammen teilweise auf. Keines der verwendeten Polymere zeigte eine Tendenz zur Überbelichtung. Auch nach sehr langen Belichtungszeiten waren keine Veränderungen im Resistverhalten feststellbar. Eine Zerstörung des entstandenen polymeren Netzwerks durch eine zu hohe Bestrahlungsdosis wie bei einem Positivresist, trat offensichtlich nicht ein. Längere Belichtungszeiten führen daher tendenziell zu besseren Ergebnissen, solange vermieden wird, dass durch zu hohen Temperatureintrag die Kantenschärfe der Abbildung beeinflusst wird.

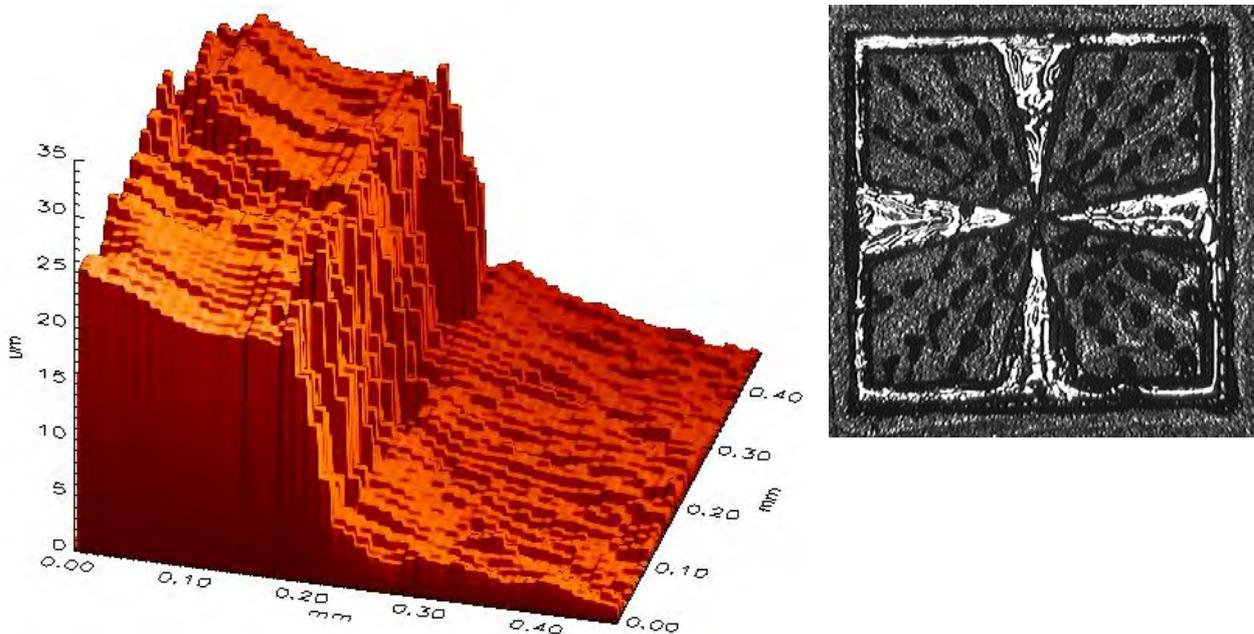


Abbildung 52: 3d-Profil der Kante einer UV-lithographisch erzeugten Struktur aus NCP-200 nach der Entwicklung (rechts: lichtmikroskopische Aufnahme der Gesamtstruktur)^[HAN99].

Durch Entwicklung der belichteten Proben in unterschiedlichen Lösungsmitteln konnten die Strukturen freigestellt werden. Aus Abbildung 51 ist ersichtlich, dass die dort verwendeten Lösungsmittel Dioxan und Aceton für NCP-200 nicht als Entwickler geeignet sind. Durch Dioxan wird auch nach extrem langen Entwicklungszeiten die Struktur nicht freigestellt. In Aceton werden feine Strukturen bereits angelöst, bevor größere vollständig entwickelt sind. Das NCP-200 Polymer ließ sich gut in Cyclohexan und iso-Propanol entwickeln (Schichtdicke 30 µm, Entwicklungszeit 2-3 min)(Abbildung 52).

Das Ceraset[®]-Polymer war relativ unempfindlich gegen Überentwicklung in den untersuchten Lösungsmitteln Aceton, n-Hexan, n-Oktan, Toluol und Xylol. Da unbelichtetes Material weiterhin flüssig war, verlief der Lösungsvorgang schnell. Eine konstante Entwicklungszeit von 1.5 min wurde eingehalten. Beste Ergebnisse lieferten die im contact mode belichteten Ceraset[®] Proben. Die Strukturen konnten bis zum Substratgrund mit hoher Kantenschärfe entwickelt werden (Abbildung 53 und Abbildung 54). Durch das bei der Belichtung einsetzende crosslinking wird das Material vom flüssigen in eine feste Form überführt, dabei schrumpft das Polymer. Der darunter liegende Resist ist zunächst weiterhin flüssig und kann der entstehenden Haut aus vernetztem Polymer nachgeben. Auf diese Weise entstand die auf den mikroskopischen Aufnahmen zu erkennende, wellige Struktur auf der Oberfläche (Abbildung 53).



Vergrößerung 10 x



Vergrößerung 10 x



Vergrößerung 20 x

Abbildung 53: UV-lithographisch im contact mode erzeugte Strukturen in reinem Ceraset[®]. Belichtungsleistung 60%, Belichtungszeit 5 min, Entwickler: Aceton, Entwicklungszeit 1.5 min.

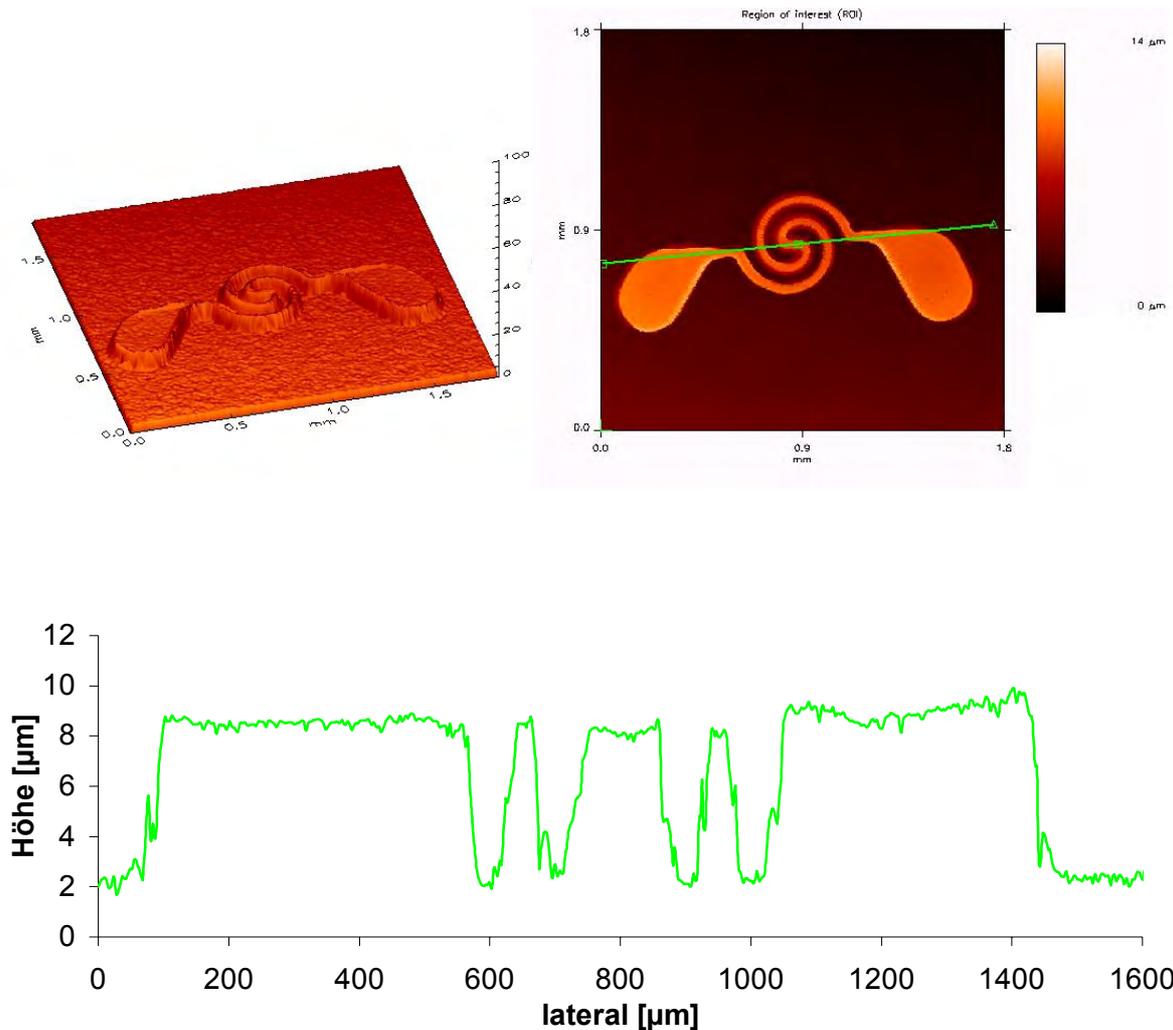


Abbildung 54: Dreidimensionale Abbildung (oben links) einer Profilmessung (oben rechts), sowie Darstellung eines Querschnittes (unten) einer durch UV-Lithographie an Ceraset® erzeugten Struktur (vgl. Abbildung 53).

Die Entwicklung der aus ABSE – Ceraset® Gemischen hergestellten Strukturen erfolgte durch ca. 5 minütiges Einlegen in n-Hexan. Eine Tendenz zur Überentwicklung war ähnlich wie bei reinem Ceraset® nicht erkennbar. Die Entwicklung feiner Strukturen bis zur Substratoberfläche war aufgrund von Doppelbelichtungen (vgl. Abschnitt 5.3) nicht möglich (Abbildung 55).

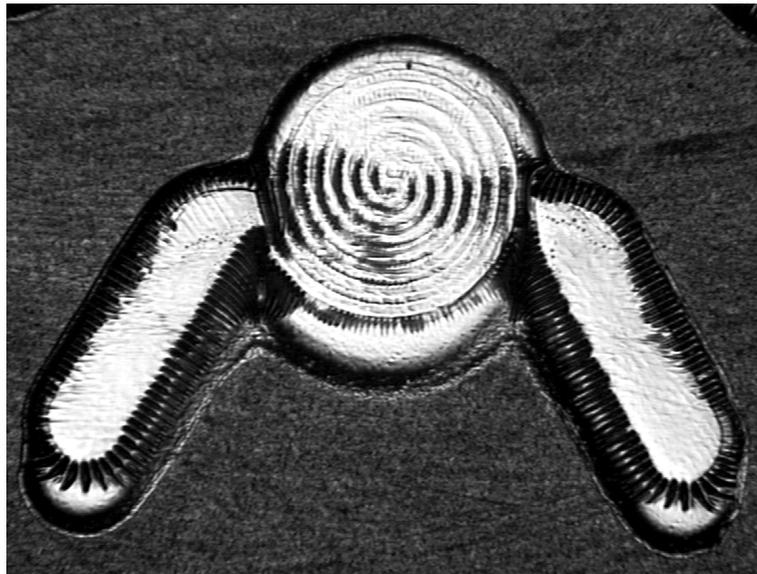


Abbildung 55: Entwickelte Struktur, deutlich erkennbar ist die durch nicht paralleles UV-Licht entstandene Doppelbelichtung (Material Ceraset® + ABSE, Entwickler n-Hexan, vgl. auch Abbildung 48).

Unterschiede im Entwicklungsverhalten zwischen UV- und röntgentiefenlithographisch erzeugten Strukturen waren nicht erkennbar. Aceton, n-Hexan und n-Oktan waren gut als Entwickler für das in der Röntgentiefenlithographie eingesetzte ABSE Polymer geeignet. Das Entwicklungsverhalten zwischen den verwendeten Alkanen zeigte keine signifikanten Unterschiede. Durch Eintauchen der Wafer über mehrere Minuten wurden die Proben langsam entwickelt. Aceton hingegen führte innerhalb weniger Sekunden zu einer vollständigen Auflösung unbestrahlten Polymers (Abbildung 56). Die Entwicklung konnte durch Abspülen der Substrate mit Aceton realisiert werden. Lange Entwicklungszeiten führten vor allem bei Aceton sichtbar zum Aufquellen des strukturierten Polymers. Bei hohen Aspektverhältnissen der erzeugten Struktur wurden die Muster teilweise verformt. Besonders die langen dünnen Balken (Breite 5 μm , Länge bis zu 1000 μm) waren hiervon betroffen. Dieser Effekt konnte durch Eintauchen in ein Entwicklerbad nicht verhindert werden (Abbildung 76, Anhang).

Der Einsatz des abgewandelten tape casting Verfahrens für die ABSE-Filme ermöglichte die Erhöhung des Aspektverhältnisses bei der RTL gegenüber anfänglichen Untersuchungen mit dem NCP-200-Polymer (Abbildung 57).

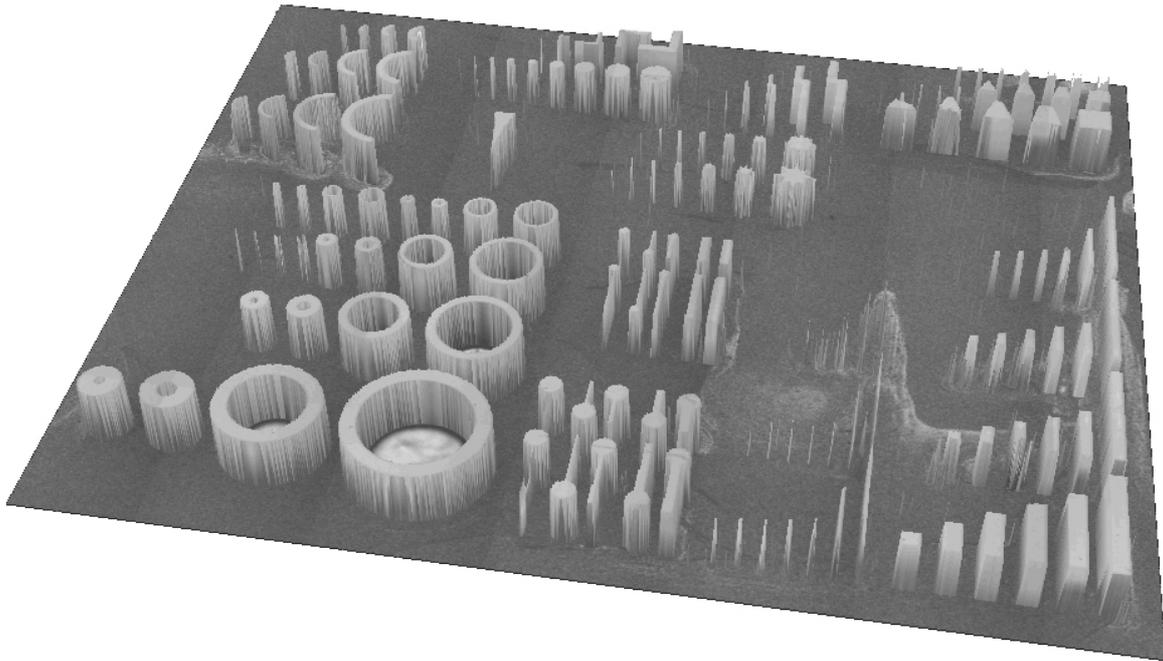


Abbildung 56: Durch Bestrahlung von ABSE-Polymer abgebildete Struktur der RTL-Maske nach Entwicklung in Aceton durch abspülen (Tiefendosis $5 \text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$, Schichtdicke $20 \mu\text{m}$)^[HAN02b].

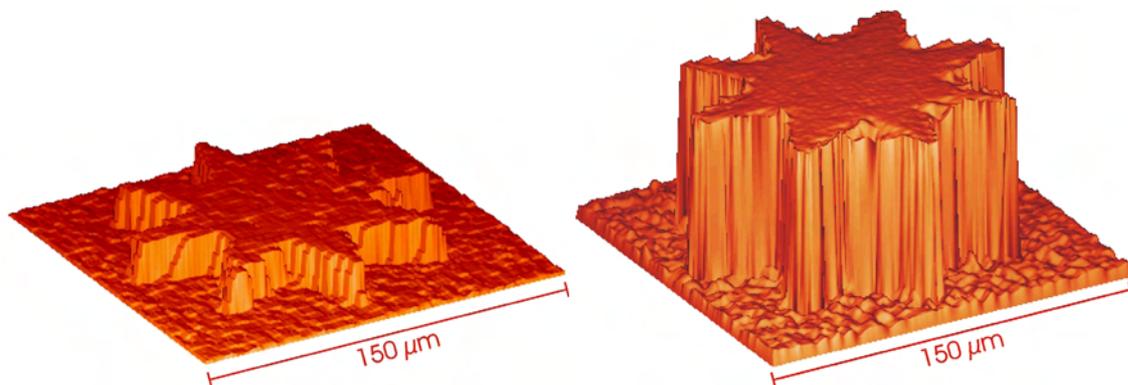


Abbildung 57: Vergleich der Polymere NCP-200 (links, $12 \mu\text{m}$ Strukturhöhe) und ABSE (rechts, $50 \mu\text{m}$ Strukturhöhe)^[HAN02b].

Durch Profilmessungen mit dem FRT-Microglider-System und lichtmikroskopische Bestimmung, wurde der steile Kantenverlauf (Abweichung von der Senkrechten max. 1° , Abbildung 58) ermittelt. Aspektverhältnisse bis zu 20 konnten bei großen Schichtdicken von $200 \mu\text{m}$ realisiert werden.

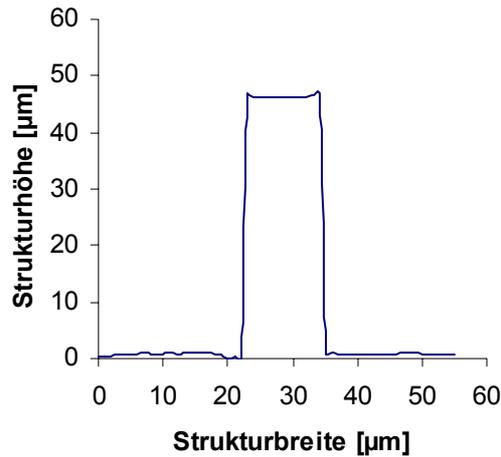


Abbildung 58: Bestimmung eines Aspektverhältnisses von ca. 5 aus Profildaten des FRT-Microglider-Systems, (ABSE-Polymer, Tiefendosis $5 \text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$, Schichtdicke ca. $50 \text{ }\mu\text{m}$ aus Balkenstruktur).

Auch die röntgentiefenlithographisch hergestellten, mit keramischen Partikeln gefüllten Polymerfilme konnten durch Abspülen mit Aceton entwickelt werden. In der Regel war die Entwicklungszeit länger als bei reinem Polymer. Häufig hafteten Pulverpartikel in unbestrahlten Bereichen an den Strukturen und am Substrat, obwohl der Precursor bereits aufgelöst war. Durch gezielte Manipulation mit Druckluft konnten diese Pulverreste entfernt werden, ohne die Strukturen zu zerstören. In Abbildung 59 sind, vor allem an den Kanten, Agglomerate der Pulverpartikel zu sehen, welche die Kantenschärfe verglichen zu reinem Polymer deutlich beeinflussen. Die Agglomerate werden in der dreidimensionalen Profildarstellung (Abbildung 60) aufgrund der niedrigen Messauflösung von $10 \text{ }\mu\text{m}$ kaum abgebildet.

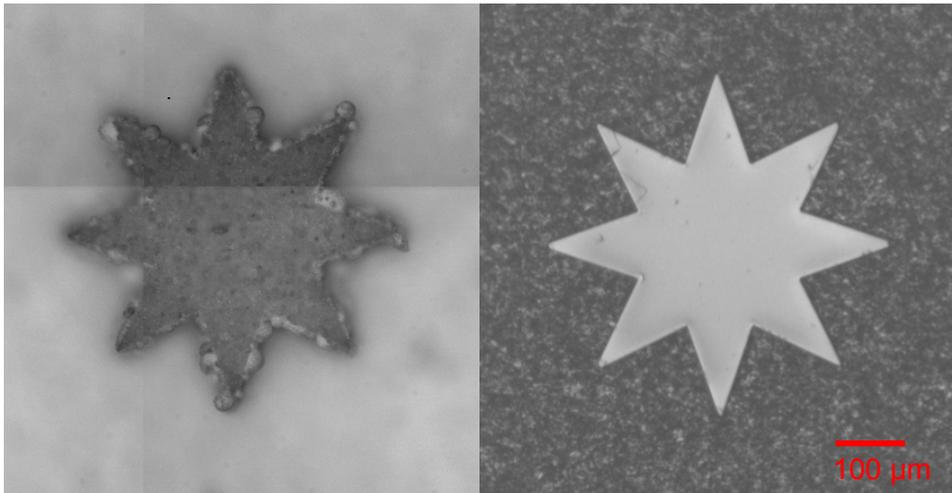


Abbildung 59: Vergleich zweier Detailstrukturen, links Si_3N_4 -gefülltes ABSE-Polymer, Strukturhöhe ca. $100\mu\text{m}$, rechts ungefülltes ABSE-Polymer, Strukturhöhe ca. $50\mu\text{m}$.

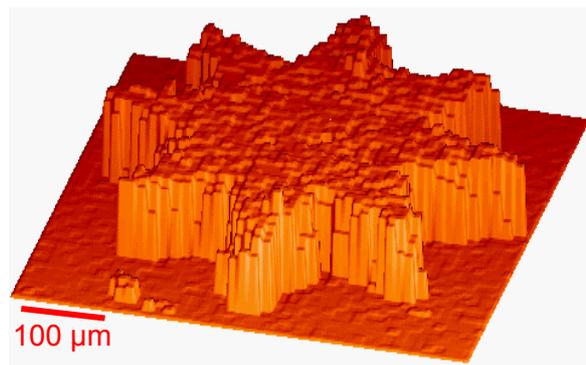


Abbildung 60: Sternstruktur, Strukturhöhe $100\mu\text{m}$, Material: Si_3N_4 gefülltes ABSE Polymer, Bestrahlungsdosis $1590\text{ mA}\cdot\text{min}$.

5.6 Verhalten bei der Pyrolyse

Die Pyrolyse der strukturierten Proben wurde sowohl an Luft, als auch unter Stickstoff durchgeführt. Ein Pyrolyseprogramm wurde auf Basis von TGA, TGA-FTIR und DSC Messungen entwickelt. Hierzu wurden zunächst mikrostrukturierte casting-Proben keramisiert. Für die Pyrolyse unter Schutzgas stand ein Rohrofen der Firma Gero zur Verfügung. Die Pyrolyse an Luft wurde in einem Kammerofen der Firma Carbolight ausgeführt. Um die keramische Ausbeute bei der Pyrolyse zu erhöhen, wurde den Precursoren 0.5 Gew.% DCP zugegeben. Durch die Vernetzung bei niedrigerer Temperatur sollte so das Abdampfen niedermolekularer Silazane vermieden werden. Darüber hinaus konnte hierdurch das Erweichen bzw. Schmelzen der Strukturen unterbunden werden. Durch niedrige Aufheizraten und lange Haltezeiten von Temperaturen, bei welchen starke Gasentwicklung stattfindet, konnten rissfreie mikrostrukturierte Proben hergestellt werden. Das Pyrolyseverhalten der Precursoren Cerset® und ABSE wurde im Temperaturbereich bis 1500 °C in Argon- sowie Stickstoffatmosphäre mit TGA-FTIR-Kopplungsexperimenten ermittelt. Um die in der FTIR-Spektroskopie auftretenden Banden in der Gasphase zuordnen zu können wurde die Tabelle 13 zusammengestellt. Die Angaben zu den Wellenzahlen der Absorption von Siliziumverbindungen sind in der Literatur nur selten übersichtlich zusammengestellt.

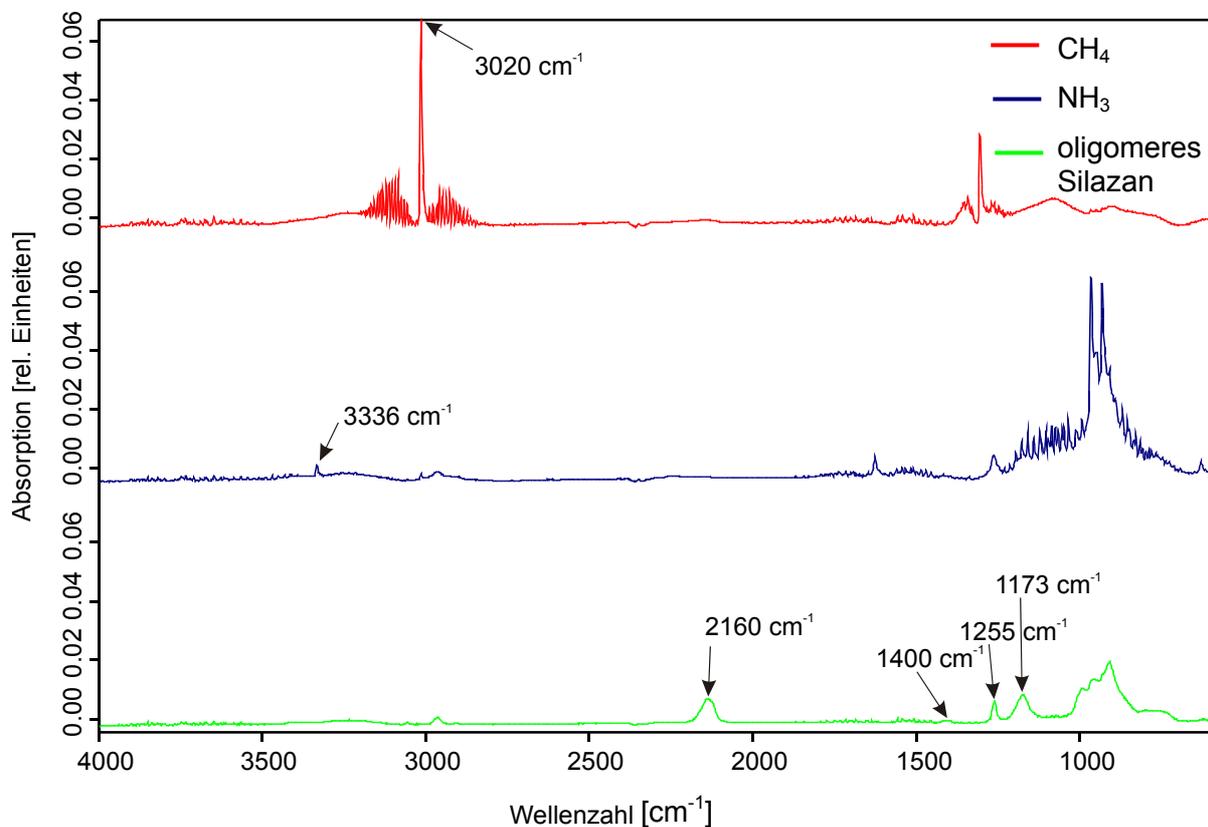


Abbildung 61: FTIR-Spektren der identifizierten gasförmigen Pyrolyseprodukte von Cerset®.

Tabelle 13: FTIR-Absorptionsbanden der Silazane^{[MOT00],[MOT02],[HES95],[LUE97]}

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Intensität	Schwingung	
3400 – 3380	m	N-H	Valenz
3050, 3048, 3045		C-H _{Vinyl}	Valenz
3008		C-H _{Vinyl}	Valenz
2963, 2950, 2947	s	CH ₃	Valenz
2905, 2884, 2870	s	CH ₃	Valenz
2803	s	CH ₃	Valenz
2160, 2125 – 2129, 2090	m	Si-H	Valenz
1800 – 1650	s	C=O	Valenz
1660		(R ₂ N) ₂ -C=O (Harnstoffe)	Valenz
1600		Si-CH ₃	Valenz
1593, 1414, 1404		C=C	Valenz
1400		Si-CH ₃	Valenz
1360		Si-CH ₂ -Si	Valenz
1263, 1255, 1250		Si-CH ₃	Valenz
1247	s	CH ₃	Deformation
1173		Si ₂ N-H	Valenz
1170, 1167		N-H	Deformation
1100		Si-O-Si	Valenz
1097	m	Si-N-Si und N-Si-N	Valenz
989		Si-CH ₂ -CH ₂ -Si	
912		Si-H	Deformation
862	m	Si-N-Si und N-Si-N	Valenz

TGA-FTIR Kopplungsexperimente mit reinem Ceraset® unter Argonatmosphäre (Heizrate $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) bestätigen einen dreistufigen Prozess (vgl. Abschnitt 3.7). Im Temperaturbereich zwischen 160 und $200 \text{ }^\circ\text{C}$ sind in der Gasphase siliziumhaltige Oligomere ($\text{Si-H } 2160 \text{ cm}^{-1}$; $\text{Si-CH}_3 \text{ } 1400, 1255$; $\text{Si}_2\text{N-H } 1173 \text{ cm}^{-1}$) mit einem geringen Anteil an Vinylgruppen (3050 cm^{-1}) zu identifizieren (Abbildung 61 und Abbildung 62). Hierdurch kommt es zu einem Masseverlust von ca. 6 %. Etwa ab $280 \text{ }^\circ\text{C}$ zeigt die DSC-Kurve (Abbildung 63) einen exothermen Vorgang an, was mit der Abspaltung von Ammoniak ($3350 - 3320 \text{ cm}^{-1}$) einher geht. Die ablaufende Desaminierungsreaktion führt zu einem Masseverlust von ca. 10 %. Ab einer Temperatur von $580 \text{ }^\circ\text{C}$ ist im IR-Spektrum die Abspaltung von Methan (starke Bande um 3000 cm^{-1}) deutlich erkennbar, was einen weiteren Masseverlust von ca. 11 % zur Folge hat.

Durch Zugabe von 0.5 Gew.% DCP tritt keine Massenänderung bis etwa $390 \text{ }^\circ\text{C}$ auf (vgl. Anhang 7.4). Die DSC Kurve zeigt die Zersetzung des thermischen Starters als exotherme Reaktion bei $144.5 \text{ }^\circ\text{C}$ an. Zwischen 390 und $540 \text{ }^\circ\text{C}$ findet ein Masseverlust von ca. 9 % durch Kondensation von Ammoniak statt. Bis $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ist die Pyrolyse durch Abstraktion von Methan abgeschlossen.

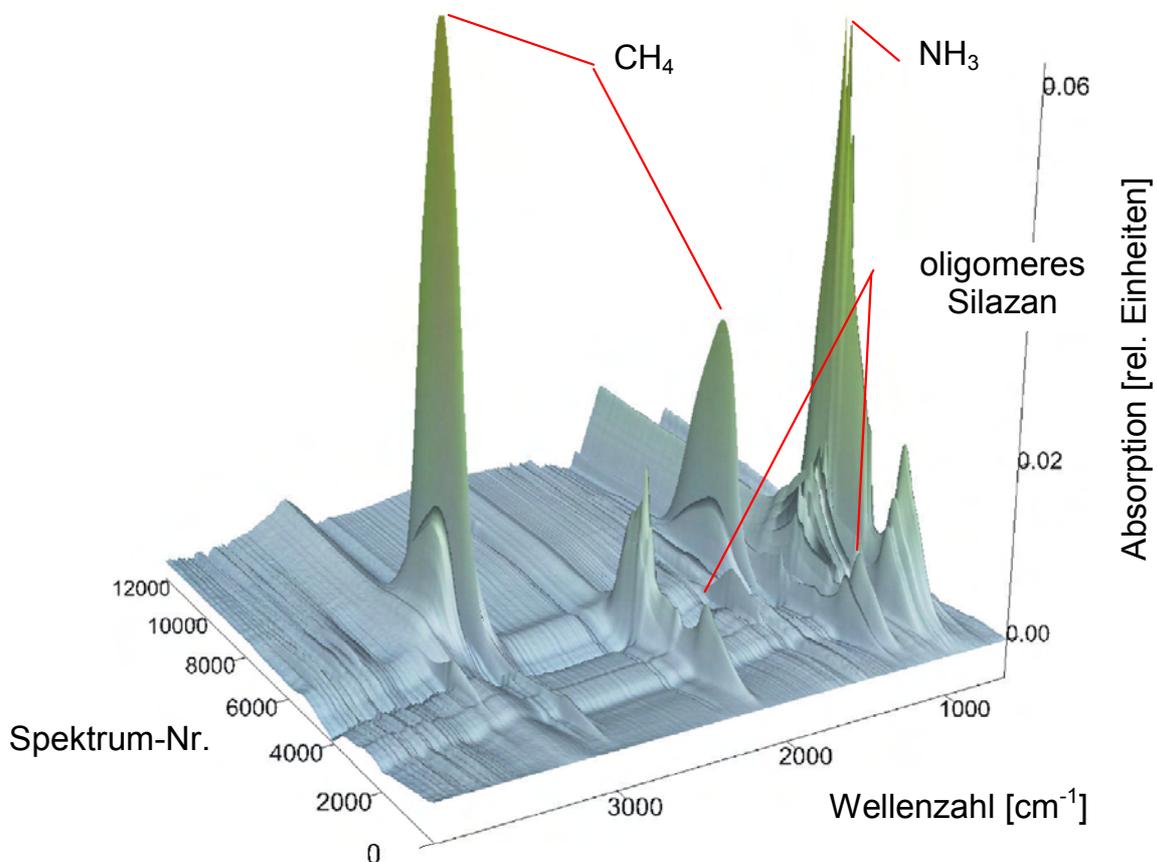


Abbildung 62: 3d-Darstellung der FTIR-Spektren der Gasphase bei TG-Untersuchung von reinem Ceraset (Heizrate $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, Argonatmosphäre).

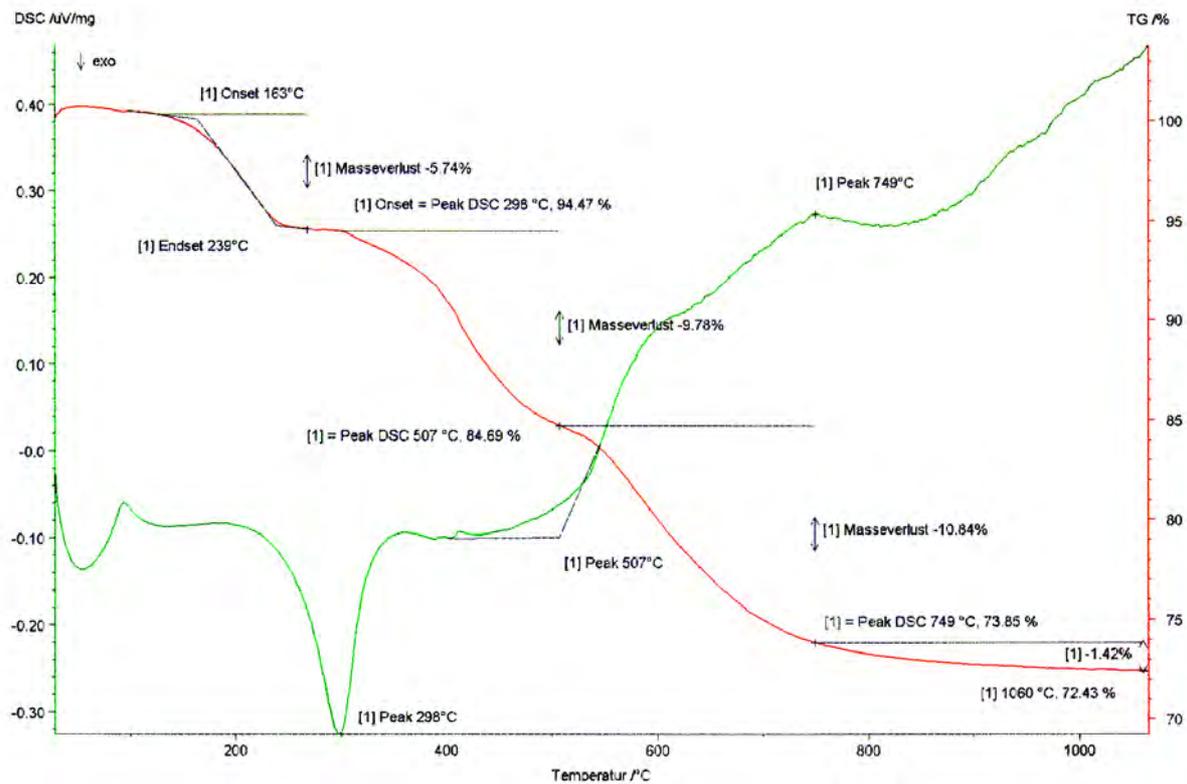


Abbildung 63: TGA und DSC-Kurve der Pyrolyse von Ceraset® unter Argon bis 1100 °C.

Bei Pyrolyse des reinen ABSE-Precursors unter Stickstoffatmosphäre ist im Temperatursegment bis 280 °C keine Massenabnahme feststellbar (Anhang 7.4). Es sind nur geringe Mengen Ammoniak nachweisbar, die aber ausreichen, das ABSE-Polymer zu einem Duroplast zu vernetzen. Während der weiteren Temperaturbehandlung zwischen 280 und 800 °C wird das Polymer zersetzt und in eine amorphe Keramik umgewandelt. Die erste Stufe in der TGA-Kurve (Abbildung 83 zwischen 280 und 480 °C) ist im Wesentlichen auf die Kondensation von Ammoniak zurückzuführen. Allerdings sind erste Spuren von Methan bereits ab 400 °C nachweisbar. Die weitere thermische Zersetzung des Silazans ab etwa 500 °C beruht dagegen fast vollständig auf der Abspaltung von Methan. Die Zugabe von DCP zeigt keine wesentliche Auswirkung auf das FTIR-Spektrum oder die TGA-Messung (vgl. Anhang 7.4, Abbildung 82 bis 85). Lediglich die Ammoniak-Abstraktion wird zu niedrigeren Temperaturen verschoben, was zu einem höheren Masseverlust bei geringerer Temperatur führt. Der Gesamtmasseverlust wird hierdurch nicht beeinflusst.

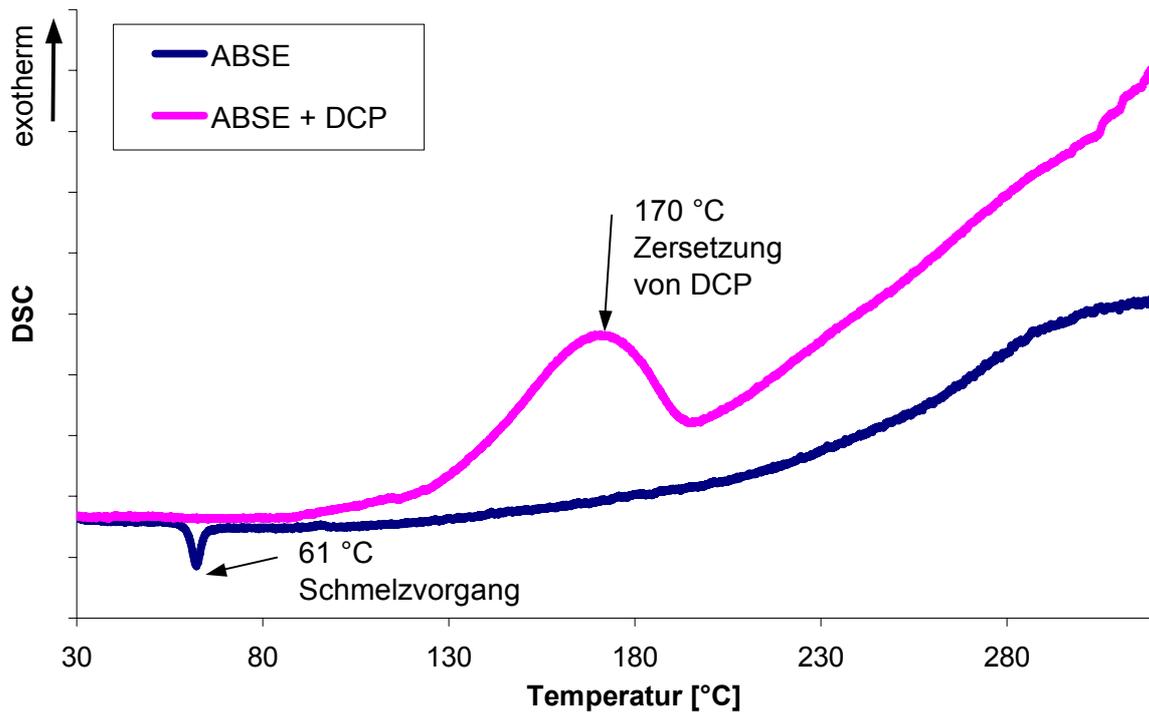


Abbildung 64: Vergleich der DSC-Kurven von reinem und mit thermischem Starter versetztem ABSE, Heizrate 2 K·min⁻¹.

Die DSC-Messung von reinem ABSE weist einen endothermen Peak mit einem Maximum bei 61 °C auf (Abbildung 64). Die Temperatur des Maximums verschiebt sich bei zunehmender Heizrate (vgl. Anhang 7.6) zu höheren Werten hin. Das ABSE-Polymer besteht zu einem großen Teil aus Oligomeren mit nur wenigen der in Abschnitt 4.1.5 angegebenen Struktureinheiten (mittleres Molekulargewicht $950 \pm 5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Molekulargewicht je Struktureinheit $332 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Der Peak kann daher als Schmelzvorgang interpretiert werden. Durch Zugabe von DCP verschwindet der Peak, es ist dann nur noch die exotherme Zersetzung des Peroxids mit einem Maximum bei 170 °C zu erkennen.

Auf Basis der Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse wurde ein Programm zur Pyrolyse kompakter Proben entwickelt. Ziel war es zunächst, die durch Silikonabformung erhaltenen mikrostrukturierten Proben aus gefülltem und ungefülltem ABSE-Polymer unter Strukturverlust in eine amorphe Keramik zu überführen. Durch starke Gasentwicklung neigen kompakte Körper bei der Pyrolyse zum Zerspringen. Um dies zu verhindern, wurde jeweils bei den Temperaturen, bei welchen die DSC- und FTIR-Messungen auf die Entstehung von Gasen hinweisen, die Temperatur konstant gehalten. Der thermische Starter (DCP) zerfällt unterhalb von 180 °C, die Desaminierung weist bei 400 °C, die Methanabspaltung bei 600 °C

ihr Maximum auf. Bei diesen Temperaturen wurden jeweils Haltezeiten von 60 bis 120 min eingehalten. Zwischen diesen Temperaturen wurde eine geringe Heizrate von $\leq 1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ gewählt. Es ist nicht möglich die verwendeten Öfen bei niedrigen Temperaturen ohne lange Einschwingphasen zu regeln, daher konnten im Intervall bis $180 \text{ }^\circ\text{C}$ keine Haltezeiten realisiert werden. Die verformungsfreie Pyrolyse unter isotropem Schrumpfung gelang bei ungefüllten und gefüllten Probekörpern, wenn die Abmessung in wenigstens einer Richtung unter 1 mm lag. Dickere Probekörper blähten sich häufig auf bzw. zersprangen aufgrund von Gasentwicklung im inneren der Probe. Die Pyrolysegase konnten nicht durch die äußeren Schichten diffundieren und erzeugten so den Druck, der die Probekörper verformte. Die keramischen Körper waren durch den ausgeschiedenen Kohlenstoff anthrazit bis schwarz gefärbt (Abbildung 65).

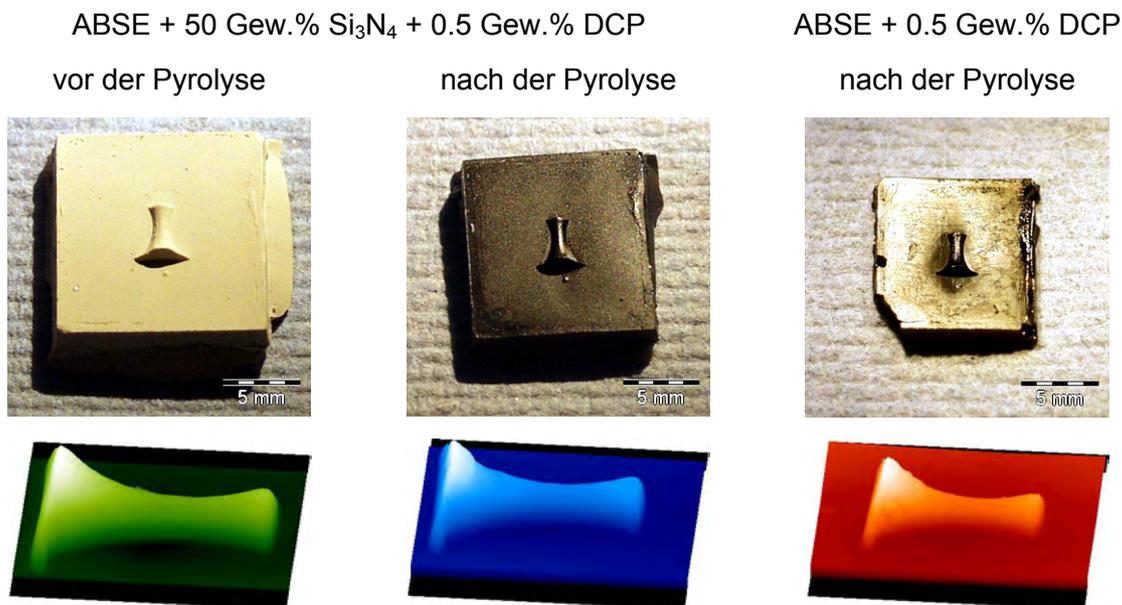


Abbildung 65: Fotografische Bilder einer durch Silikonabformung hergestellten Freiformstruktur und dreidimensionale Darstellung der Topografiemessungen.

Die verwendeten Heizprogramme sind in Abbildung 66 grafisch dargestellt. Bei der durch die rote strichpunktierte Kurve repräsentierten Pyrolyse zersprangen die Proben. Durch Einführung einer weiteren Haltezeit bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$ sowie niedrigeren Heizraten konnte dies verhindert werden (durchgezogene blaue und gestrichene grüne Kurve). Kompakte formtreue Pyrolyse- und Sinterkörper konnten bei maximalen Temperaturen von $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ (grün) bzw. $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ (hellblau punktiert) erhalten werden.

Die Proben wurden vor und nach der Pyrolyse vermessen. Aus den geometrischen Daten wurden Werte für den Schrumpf bestimmt. Für Körper aus ungefülltem Polymer wurde so ein linearer Schrumpf von $26.5 \pm 1.2 \%$, für gefüllte Proben von $9.5 \pm 1.6 \%$ ermittelt.

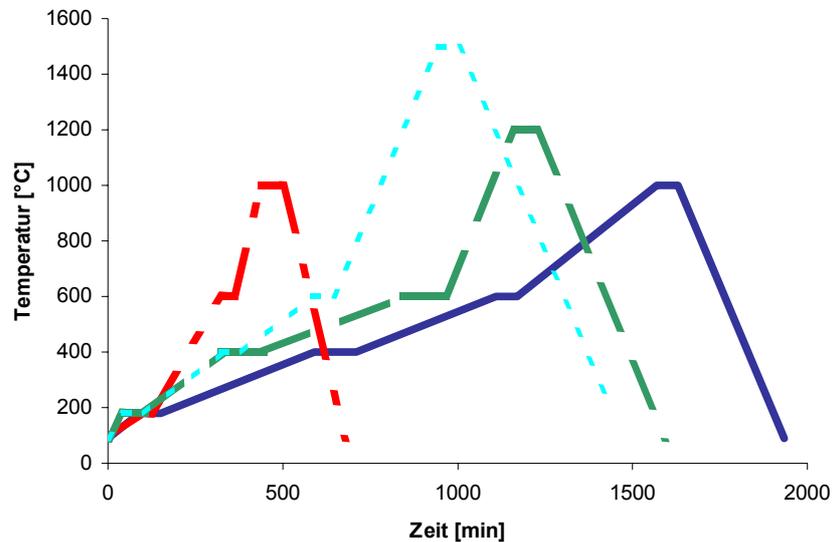


Abbildung 66: Darstellung einiger verwendeter Heizprogramme für die Pyrolyse von ABSE.

Nach der Pyrolyse UV-lithographisch hergestellter Proben aus NCP-200 unter Stickstoff bis $1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ war die entstandene Keramik pulverförmig und leicht zu verwischen. Die Kantenschärfe der Strukturen nahm zu (Abbildung 67).

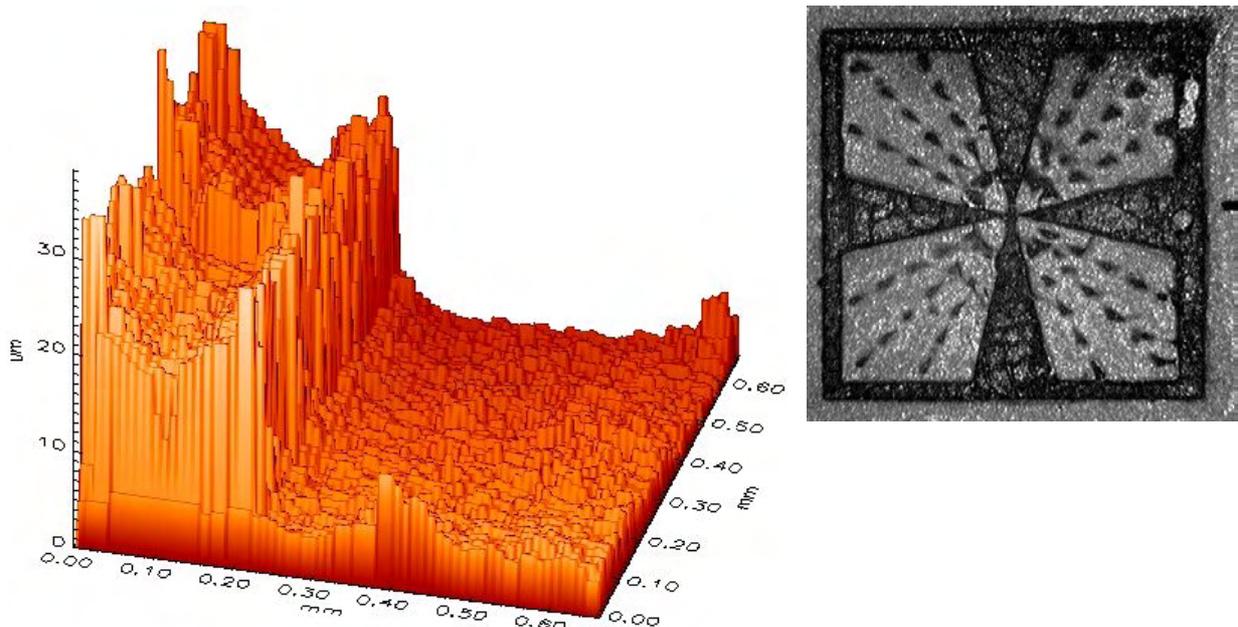


Abbildung 67: 3d-Profil einer Strukturkante nach der Pyrolyse^[HAN99] (vgl. Abbildung 52).

Die Pyrolyse substrathaftender röntgentiefenlithographisch strukturierter Proben unter inerten Bedingungen war nicht möglich, da die Al_2O_3 -Wafer in der verwendeten Form zu groß für den Rohofen waren. Diese Proben aus ABSE mit DCP wurden bis $1000\text{ }^\circ\text{C}$ an Luft keramisiert. Durch die Substrathftung konnten die einzelnen Strukturen dem Schrumpf nicht nachgeben und platzten teilweise vom Substrat ab (Kreisstrukturen in Abbildung 68, rechts). Die ursprüngliche Form der Struktur war meist an der Substratoberfläche noch erkennbar (roter Kreisring). Strukturen mit einem Durchmesser kleiner $50\text{ }\mu\text{m}$ konnten zum Teil ohne Rissbildung pyrolysiert werden. Allerdings hafteten an solchen Mustern Materialreste an, so dass diese nach der Pyrolyse nicht vollständig freigestellt waren (Sternstrukturen in Abbildung 68, links). Die Kantenschärfe der Strukturen blieb nach der Pyrolyse erhalten.

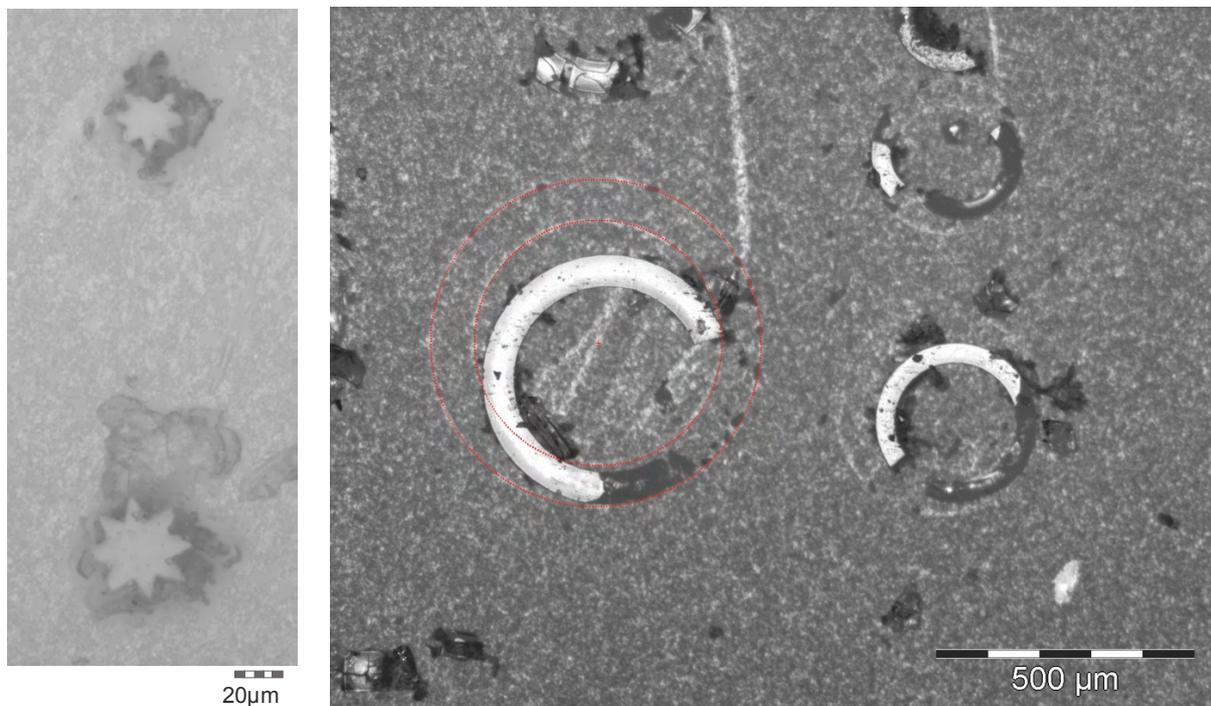


Abbildung 68: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Stern- und Ringstrukturen nach der Pyrolyse (ABSE, $1000\text{ }^\circ\text{C}$ an Luft). Strukturhöhe bis zu $50\text{ }\mu\text{m}$.

Es wäre denkbar, röntgentransparente polymere Kohlenwasserstoffe als Substratmaterial einzusetzen, die bei der Pyrolyse rückstandslos verbrennen. Die Verwendung von Kapton® hierfür war nicht erfolgreich, da das Polyimid keinen Schmelzpunkt aufweist und erst bei Temperaturen über 400 °C zu verbrennen beginnt. Die dabei auftretenden Spannungen führten zu einer vollständigen Zerstörung der Proben. Der Einsatz eines schmelzbaren Kunststoffes mit niedrigem Zersetzungspunkt (ca. 200 °C) erscheint sinnvoll. Gelingt es vollständig vernetzte Substrate aus dem Precursormaterial herzustellen, würden diese mit den Mikrostrukturen bei der Pyrolyse isotrop schrumpfen. Der Einfluss der Bestrahlung auf das Substratmaterial birgt zunächst keine Probleme, da der Negativresist in den belichteten Regionen auf dem Substrat verbleibt. So könnten kompakte mikrostrukturierte keramische Bauteile erzeugt werden. Durch Zugabe keramischer Pulver kann die Längenänderung zwar signifikant reduziert werden, der verbleibende Schrumpfung führt aber dennoch zur Zerstörung der auf nicht schrumpfenden Substraten haftenden Mikrostruktur.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Aktuell erhältliche keramische Precursormaterialien wurden auf die Eignung als Resistmaterialien für die UV- und Röntgentiefenlithographie untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass Mikrostrukturen aus präkeramischen Polymeren mit den entwickelten Verfahren hergestellt werden können. Die anschließende Keramisierung durch Pyrolyse ist möglich.

Das Hauptanwendungsgebiet polymerer Precursoren für Keramiken im System Si-C-N ist derzeit die Erzeugung keramischer Fasern. Diese werden benötigt um höchsttemperaturbeständige und mechanisch belastbare faserverstärkte Verbundkeramiken herzustellen, wie sie derzeit beispielsweise in der Raketentriebwerksentwicklung benötigt werden. Aufgrund des hohen Produktionsaufwands für Silazane und der Verwendung für Nischenprodukte ist der Markt für diese Polymere klein. Firmen der chemischen Industrie haben sich in den letzten Jahren praktisch vollkommen aus der Herstellung von Polysilazanen zurückgezogen. Eine Anpassung der Polymereigenschaften an besondere Anforderungen wird nicht angeboten. Kleinere, hochspezialisierte Firmen, wie die KiON Corp. sowie wissenschaftliche Arbeitsgruppen wie das IMA Bayreuth können heute den Bedarf an diesen Polymeren decken. Die dort vorhandenen Anlagen für die Synthese im Umfang von einigen Kilogramm pro Woche sind ausreichend. Für Anwendungen in der Mikrosystemtechnik, speziell in lithographischen Verfahren, sind die benötigten Materialmengen in der Regel gering.

Mit den durchgeführten Arbeiten konnte gezeigt werden, dass die fotochemische Quervernetzung präkeramischer Polymere bei Raumtemperatur kontrolliert verläuft. Die gezielte Einstellung der Viskosität der Polymere und Polymerlösungen ist möglich. Durch Variation der Länge der Polymerketten können die Verarbeitungseigenschaften z.T. an die Anforderungen angepasst werden.

Mit dem entwickelten Verfahren zur Verwendung von präkeramischen Polymeren in der UV- und Röntgentiefenlithographie (Abbildung 69) konnten einfache Strukturen mit Aspektverhältnissen bis zu 20 auch bei großer Strukturhöhe (200µm) erzeugt werden.

Dünne Ceraset®-Filme konnten mittels UV-Lithographie in einem niedrig auflösenden Versuchsaufbau strukturiert werden. Durch Mischen der Polymere Ceraset® und ABSE im Verhältnis 1:1 konnten Polymerfilme hergestellt werden, deren Oberfläche im Gegensatz zu reinem Ceraset® über längere Zeit stabil bleibt.

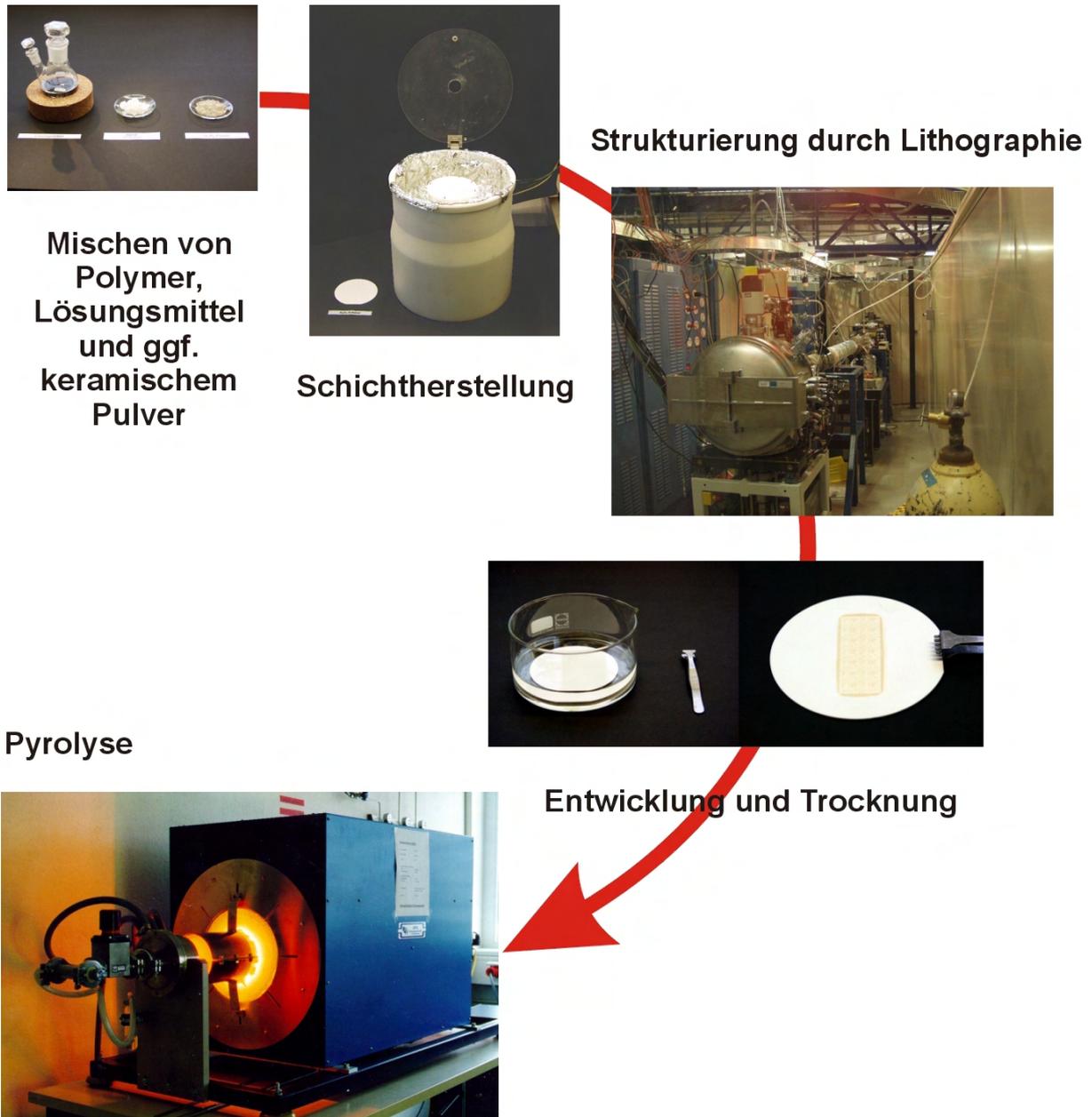


Abbildung 69: Ablauf des Verfahrens zur Mikrostrukturierung präkeramischer Polymere mit Hilfe der Röntgentiefenlithographie.

Die Röntgentiefenlithographie ermöglicht die Herstellung von strukturellen Details um $5\ \mu\text{m}$ aus NCP-200, sowie aus pulvergefülltem und ungefülltem ABSE. Die Herstellung kleinerer Strukturdetails scheint bei Einsatz entsprechender Lithographiemasken möglich. Ebenso könnte durch Verwendung dickerer Resistschichten ein höheres Aspektverhältnis erreicht werden. Der ermittelte Kontrastwert ist mit $\gamma = 0.8$ als Maß für die Empfindlichkeit des ABSE Precursors als Resist für die Röntgentiefenlithographie geringer, als der für die in diesem

Verfahren gängigen Polymere. Die röntgentiefenlithographische Strukturierung siliziumnitrid-gefüllter Proben ist möglich und bietet Potential für die Realisierung eines geringeren Schrumpfes bei der Pyrolyse. Silizium- und Stickstoffatome weisen einen geringen Wirkungsquerschnitt gegenüber Synchrotronstrahlung auf und beeinträchtigen daher das Absorptionsverhalten der Polymere nur wenig. Andere Untersuchungen von Suspensionen mit keramischen Füllern aus Aluminiumoxid und SU-8 als Resistmaterial bestätigen dies.

Der starke Schrumpf, dem die Precursoren bei der pyrolytischen Umwandlung in die Si-C-N-Keramik unterliegen, verhindert bei substrathaftenden Proben den Strukturhalt. Da das Substratmaterial dem Schrumpf bei der Pyrolyse nicht nachgibt, reißen die Strukturen auf und werden zerstört. Gelänge es, vollständig vernetzte Substrate aus dem Precursormaterial herzustellen, würden diese mit den Mikrostrukturen bei der Pyrolyse schrumpfen. Dies sollte zu kompakten mikrostrukturierten keramischen Bauteilen führen. Durch Zugabe keramischer Pulver kann die Längenänderung zwar signifikant reduziert werden, der verbleibende Schrumpf führt aber dennoch zur Zerstörung der auf nicht schrumpfenden Substraten haftenden Mikrostruktur.

Durch das entwickelte Verfahren zur lithographischen Strukturierung präkeramischer Polymere werden die Herstellungsmöglichkeiten von MEMS für Hochtemperaturanwendungen erweitert. Für die Anwendung keramischer Precursoren als Resist in der UV- und Röntgentiefenlithographie wäre jedoch eine höhere Empfindlichkeit des Materials wünschenswert. Kurz- bis mittelfristig ist die Verfügbarkeit solcher empfindlicherer kommerzieller Polymere allerdings nicht zu erwarten. Zur besseren Charakterisierung der aus polymeren Vorstufen hergestellten Pyrolysekeramik sind Dichtebestimmungen, sowie Gefügeuntersuchungen und Stabilitätsmessungen notwendig. Der Mechanismus, welcher der thermischen Vernetzung der keramischen Precursoren zu Grunde liegt, ist bereits gut verstanden. Die Erforschung der Reaktionen, die das lichtinduzierte crosslinking beeinflussen, steht noch aus.

Ausgehend von den lithographisch erzeugten Mikrostrukturen stehen nach einer thermischen Nachvernetzung bis ca. 400 °C temperaturstabile und chemisch resistente polymere Strukturen zur Verfügung, welche für sichtbares Licht transparent sind. Diese werden auch bei hohen Temperaturen z.B. durch anorganische Säuren nicht angegriffen. Das Verfahren bietet Potential für den schnellen und kostengünstigen Zugang zu polymeren oder keramischen Formeinsätzen für Abformprozesse wie dem Mikrospritzgießen. Die Oberflächeneigenschaften der herstellbaren Strukturen sind mit denen aus dem LIGA-Verfahren stammender Formeinsätze vergleichbar.

Die geringe keramische Ausbeute bei der Pyrolyse kann durch Zugabe keramischer Füller erhöht werden. Durch Einbringen leitfähiger keramischer Partikel (z.B. Titanitrid) wird bei Überschreiten der Perkolationschwelle die Herstellung einfacher, elektrisch leitender keramischer Strukturen möglich. In der Mikroreaktionstechnik könnten so direkt beheizbare keramische Strukturen erzeugt werden.

Kompakte mikrostrukturierte Körper aus Pyrolysekeramik konnten aus reinem sowie gefülltem ABSE durch Silikonabformung hergestellt werden. Geeignete Probenpräparation ermöglichte die Herstellung blasenfreier mikrostrukturierter Körper in polymerem Zustand. Die kontrollierte Pyrolyse dieser Proben führte zu formtreuen keramischen Körpern. Durch Anwendung höherer Temperaturen konnten kompakte Keramikkörper aus SiC-Si₃N₄ Mischkeramik hergestellt werden. Durch gelindes Erwärmen der Proben sind evtl. kürzere Trocknungszeiten zu erreichen.

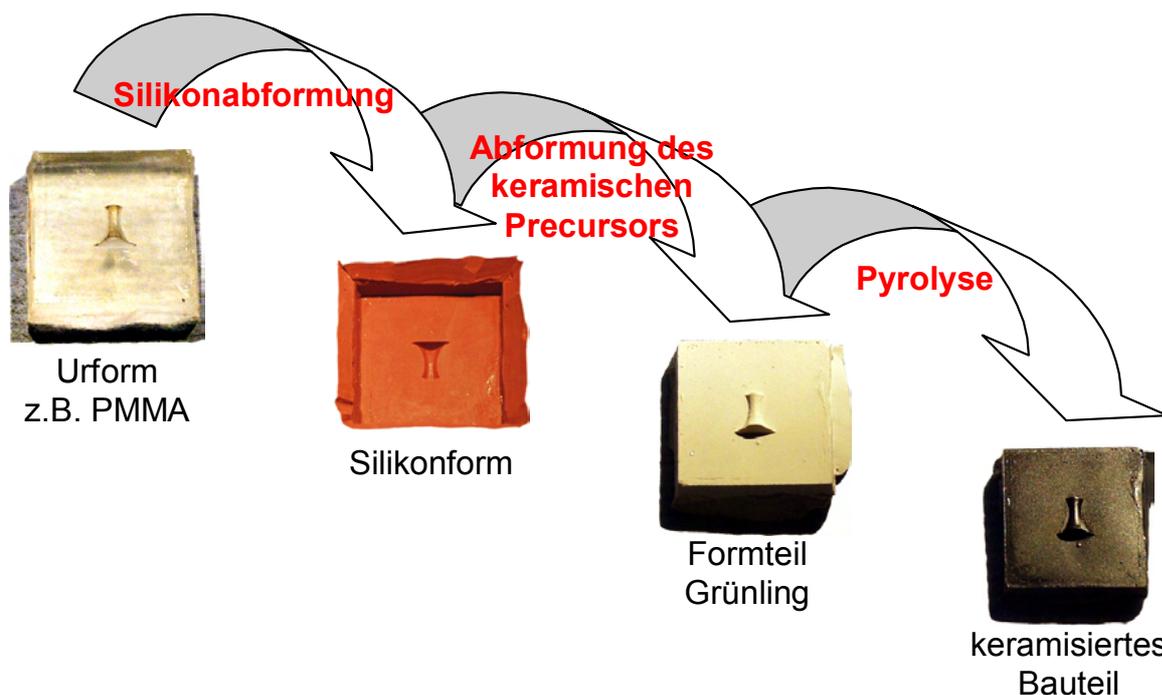


Abbildung 70: Herstellung mikrostrukturierter keramischer Bauteile durch Silikonabformung.

Das beschriebene Verfahren zur Silikonabformung dient als Grundlage für das rapid prototyping mikrostrukturierter Si₃N₄-Keramikbauteile. Gelänge es die präkeramischen Polymere z.B. durch lichtinduziertes Reaktionsgießen direkt zu strukturieren, so könnte das Verfahren weiter vereinfacht werden, da ein Abformschritt in dem in Abbildung 70 dargestellten Ablauf entfiel.

Anhang

7 Anhang

7.1 Fliesseigenschaften

7.1.1 Nichtnewtonsche Flüssigkeiten

Bezeichnung aus der Rheologie für Flüssigkeiten, die im Gegensatz zu den Newtonschen Flüssigkeiten (vgl. Abbildung 71) beim Fließen kein idealviskoses, sondern (nach DIN 13342, Juni 1976) nichtlinear-reinviskoses, linear-viskoelastisches oder nichtlinear-viskoelastisches Verhalten zeigen. Die nichtnewtonschen Flüssigkeiten spielen nicht nur in der Technik eine große Rolle (Beispiele: Sole, Gele, Suspensionen höherer Konzentration, Kunststoffe, Lösungen oder Schmelzen von makromolekularen Stoffen), sondern auch in der Physiologie (Blut!). Für nichtnewtonsche Flüssigkeiten ist die Viskosität bei gegebener Temperatur keine Konstante, sondern von der jeweiligen Schergeschwindigkeit τ (das Geschwindigkeitsgefälle in einem Querschnitt senkrecht zur Fließrichtung; Einheit: s^{-1}) bzw. von der Schubspannung (die elastische Spannung, die auftritt, wenn Körper durch tangentielle Krafteinwirkung verformt werden; Einheit: Pa, $N \cdot m^{-2}$) abhängig.

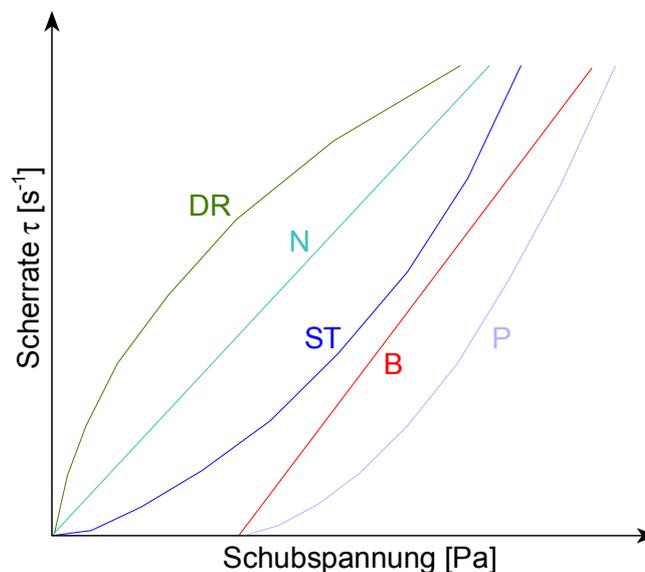


Abbildung 71: Fließverhalten von dilatanten (DR), Newtonschen (N), strukturviskosen Flüssigkeiten (ST), Bingham'schen Medien (B) und plastischen Massen (P).

Die Abbildung 71 zeigt das (idealisierte) Verhältnis von Scherrate zu Schubspannung für die Fälle der Dilatanz, der Strukturviskosität oder Pseudoplastizität, der Bingham'schen Medien und der plastischen Massen. Phänomene, die von der Einwirkzeit der Scherrate abhängen, werden als Rheopexie bzw. Thixotropie bezeichnet. Diese Begriffe berücksichtigen bei dem jeweiligen Phänomen Hysterese^[ROE95].

7.1.2 Rheologie von Suspensionen

Dieses Gebiet der Rheologie ist wichtig für viele Anwendungen in der polymerverarbeitenden Technik. Typische Füllergehalte bis zu 60 Gew.% werden in Kompositmaterialien eingesetzt, was zu einem komplexen Viskositätsverhalten dieser gefüllten Materialien führt. Selbst in newtonschen Flüssigkeiten ist der Einfluss von Füllern auf die rheologischen Eigenschaften wesentlich und wird noch schwieriger, wenn nichtnewtonsche Medien verwendet werden. Das mögliche Verhalten einer stabilen (d.h. nicht entmischenden) Suspension aus einem kugelförmigen Füller in einer newtonschen Flüssigkeit ist in Abbildung 72 dargestellt. Die Viskosität ist als Funktion der Scherrate für unterschiedliche Suspensionen aufgetragen.

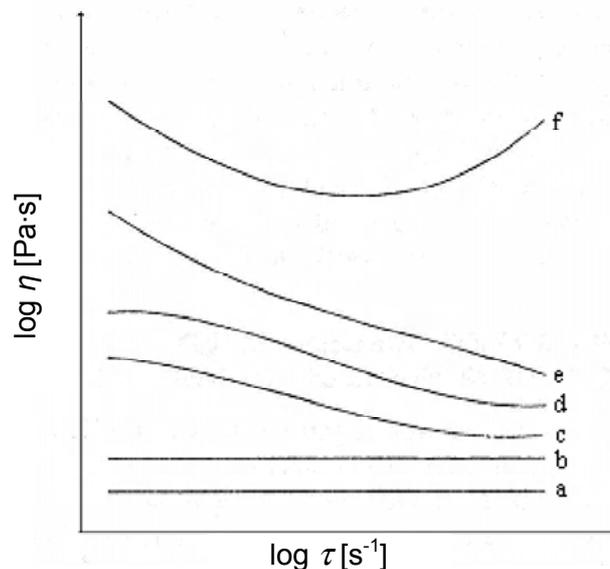


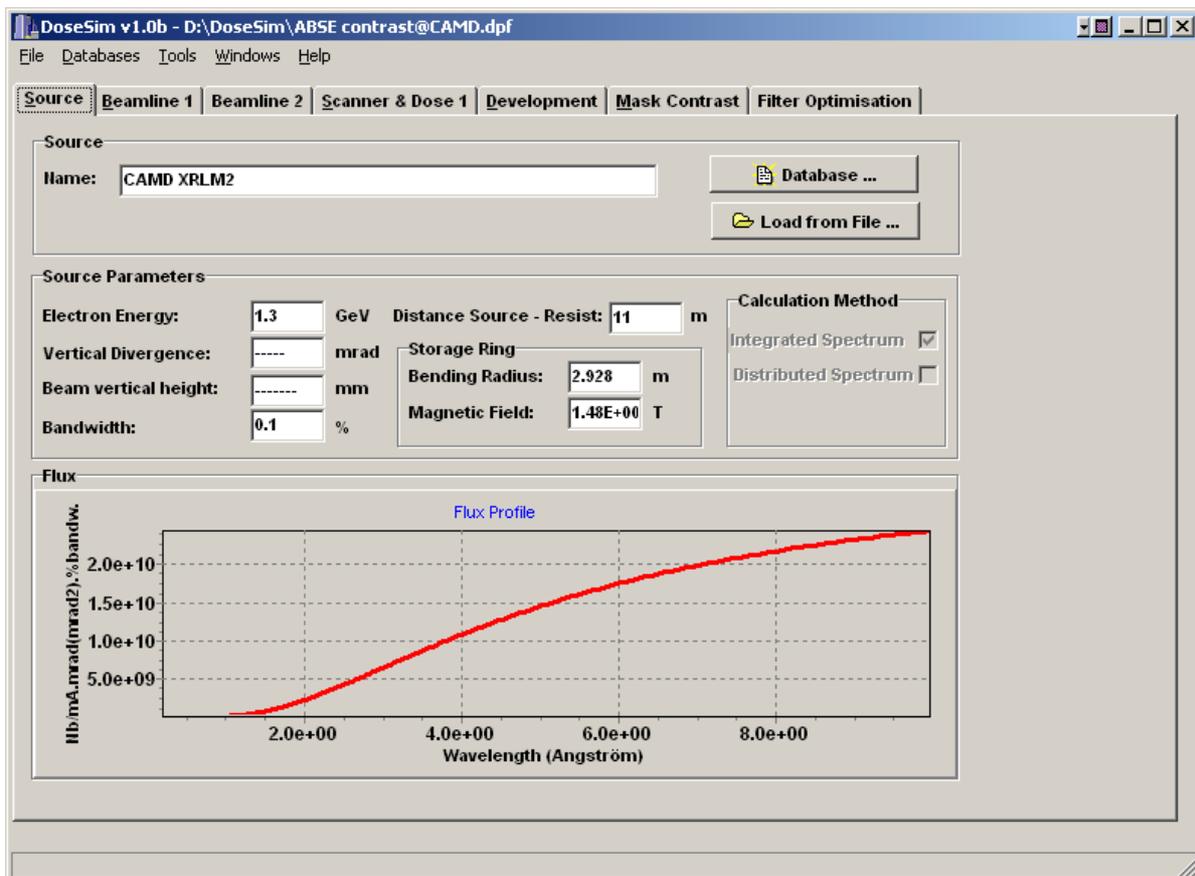
Abbildung 72: Scherratenabhängigkeit der Viskosität einer newtonschen Polymerlösung mit zunehmendem Füllergehalt^[WIC02].

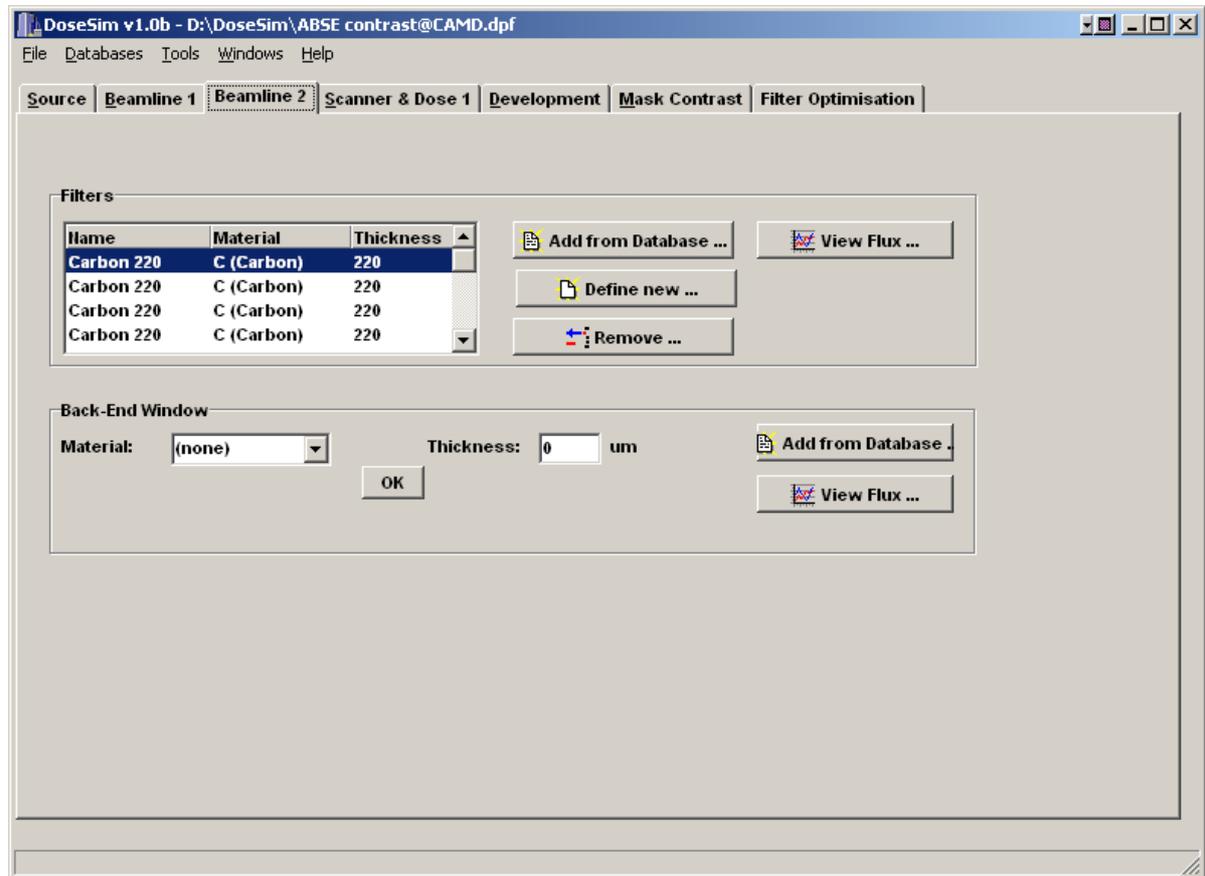
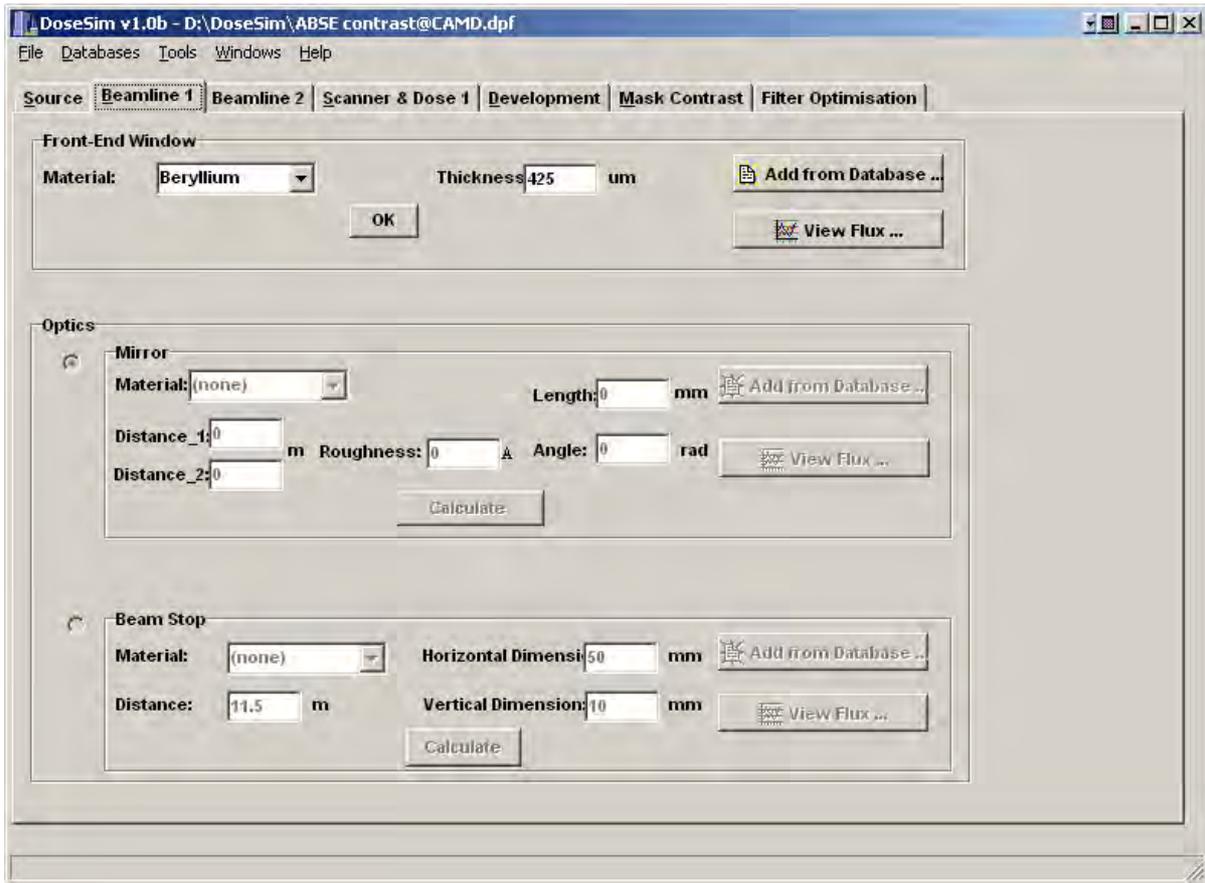
Die Kurve a repräsentiert die Situation einer reinen newtonschen polymeren Flüssigkeit. Die gerade Linie zeigt, dass die Viskosität für steigende Scherraten konstant ist. Wird dem Polymer Füller zugegeben erhöht sich zunächst einfach der Wert für die Viskosität (Kurve b). Der weitere Anstieg des Pulvergehaltes führt zunehmend zur Strukturviskosität mit newtonschem Verhalten bei sehr niedrigen und sehr hohen Scherraten (Kurven c und d). Weitere Zugabe führt letztlich zu dilatantem Verhalten wie in den Kurven e und f zu sehen.

Viele Gleichungen versuchen den Effekt von Füllern auf flüssige Polymere, newtonisch oder nicht, zu erklären, jedoch kann keine das Verhalten vollständig beschreiben^[WIC02].

7.2 RTL - Dosisberechnung

Das Programm Litop enthält eine Datenbank der Massenabsorptionskoeffizienten für viele Elemente. Für die Dosesim Software musste eine Anpassung für das Resistmaterial vorgenommen werden. Die folgenden Screenshots geben einen Einblick in die Benutzeroberfläche des angepassten Programmes (Abbildung 73). Im Anschluss daran finden sich vergleichende Ausgabeprotokolle von Litop und Dosesim. Die Unterschiede in den Werten für die Tiefendosis (bottom dose), Oberflächendosis (top dose) und den minimalen Bestrahlungsaufwand (dose current) sind gering (Abbildung 74 und Abbildung 75, rot hervorgehoben).





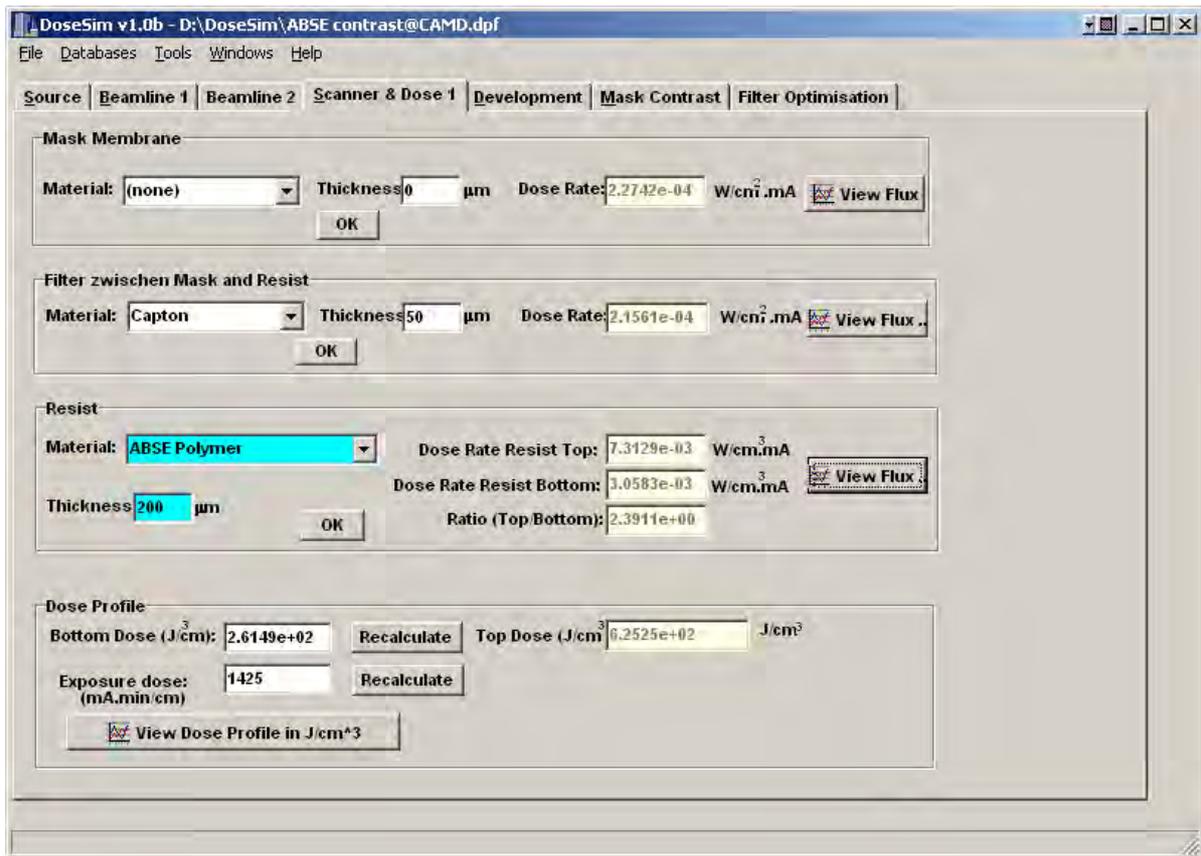


Abbildung 73: Screenshots der Dosesim Software zur Berechnung des Bestrahlungsaufwandes mit angepasster Materialdatenbank.

Für die Kontrastbestimmung an CAMD wurden Graphitplatten mit einer Dicke von 175 μm verwendet. Der in den Programmen zur Dosisberechnung hinterlegte Wert für die Dichte des Graphits stimmt nicht mit dem des tatsächlich verwendeten Materials überein. Das Verhältnis zwischen tatsächlicher und programmierter Dichte entspricht einem Wert von 0.8. Durch Division der tatsächlichen Schichtdicke durch diesen Faktor, konnten dennoch korrekte Werte zur Dosisberechnung erhalten werden.

```
# Datum: 10/30/02 Zeit: 14:41:03
#
# Absorbierte Dosis als Funktion der Tiefe im Resist
#
#
# Strahlungsquelle: SP = beliebiger Speicherring
# Elektronenenergie: 1.3 GeV
# Sollbahnradius: 2.928 m
# Abstand zum Quellpunkt: 11 m
# Speicherring
# Scannerhub in mm: 10
# Bestrahlungsaufwand: 261.5 mAmin
#
# Strahlfenster: BE Dicke: 425 um
# Maske: Dicke: 0 um
# Filter 1 C Dicke: 880 um
# Filter 2 KA Dicke: 50 um
# 1. Resistschicht: SI Dicke: 200 um, Dichte: 1 g/ccm
# SI 1
# N 1
# C 2
# H 6
# min. Dosis: 259.502 J/ccm, Bestrahlungsspielraum: 5
#
#
# min. Bestrahlungsaufwand in [mAmin]: 1425
# wg. Resistschicht 1
#
# Nr der obersten zu beruecksichtigenden Resistschicht: 1
# Nr der untersten zu beruecksichtigenden Resistschicht: 1
#
# Resistschicht Nummer 1:
# Oberflaechendosis [J/ccm] :608.696
# Tiefendosis [J/ccm] :259.502
# Dosisverhaeltnis Oberfl./Tiefe :2.34563
#
#
```

Abbildung 74: Protokoll des Litop-Programms zur Bestimmung des Bestrahlungsaufwandes.

DoseSim - Project Parameter Summary

Project Name : D:\DoseSim\ABSE contrast@CAMD.dpf Generated : 30.10.2002 13:32:33

Source Parameters:

Name : CAMD XRLM2 **Bending Radius:** 2.928 m

Electron Energy: 1.3 GeV **Magnetic Field:** 1.48E+00 T

Vertical Divergence: ---- rad **Distance Source->Resist:** 11 m

Beam Height: ----- mm **Percent Bandwidth:** 0.1 %

Front End Window: **Material:** Beryllium **Thickness:** 425 um

Distance: 0 m Vert. Extend: 0 mm Hor. Extend: 0 mm

Mirror: **Material:** (none) **Distance:** 0 m **Angle:** 0 °

Beam Stop: **Material:** (none) **Thickness:** 0 um

Distance: 11.5 m Vert. Extend: 10 mm Hor. Extend: 50 mm

Filters:

Number:	Material:	Thickness:
1	C (Carbon)	220
2	C (Carbon)	220
3	C (Carbon)	220
4	C (Carbon)	220

Back End Window: **Material:** (none) **Thickness:** 0 um

Distance: 0 m Vert. Extend: 0 mm Hor. Extend: 0 mm

Mask Membrane: **Material:** (none) **Thickness:** 0 um

Filter between mask and resist: **Material:** Capton **Thickness:** 50um

Resist: **Material:** ABSE Polymer **Thickness:** 200 um

Dose current 1425 **Bottom Dose** 2.6149e+02 **Top Dose** 6.2525e+02

Development:

Developer: GG-developper **Bath Temperature:** 23 °C

Megasound: NO **Megasound Power:** 10 W

Estimated development time: 0

DoseSim - Project Parameter Summary Seite 1 30.10.2002 13:32:34

Abbildung 75: Protokoll des Dosesim-Programms zur Bestimmung des Bestrahlungsaufwandes (dose current).

7.3 Bilder

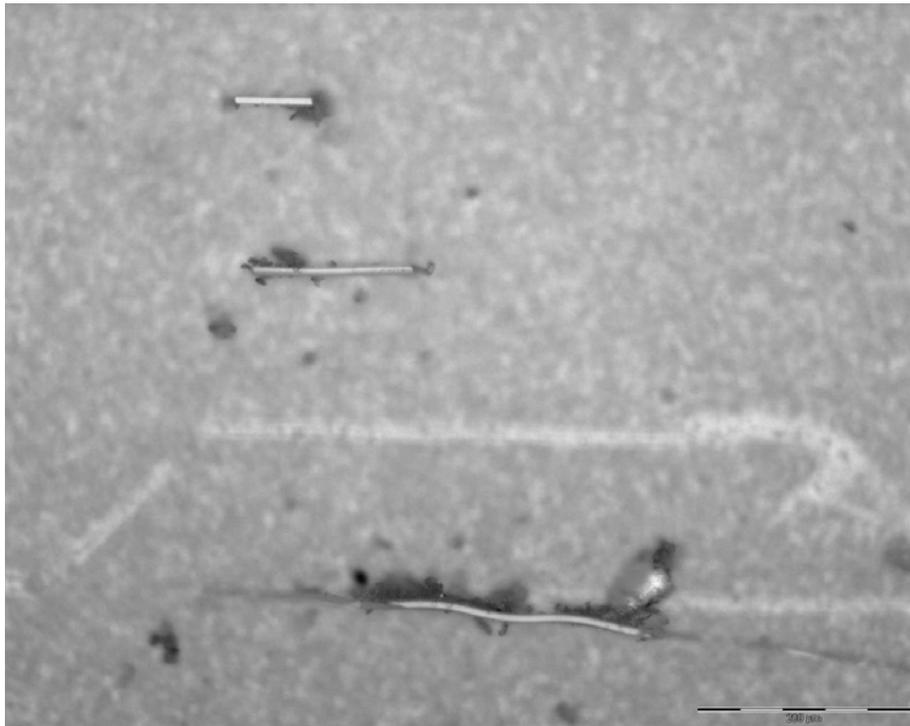


Abbildung 76: Balkenstrukturen nach der Pyrolyse von strukturierten ABSE Proben.

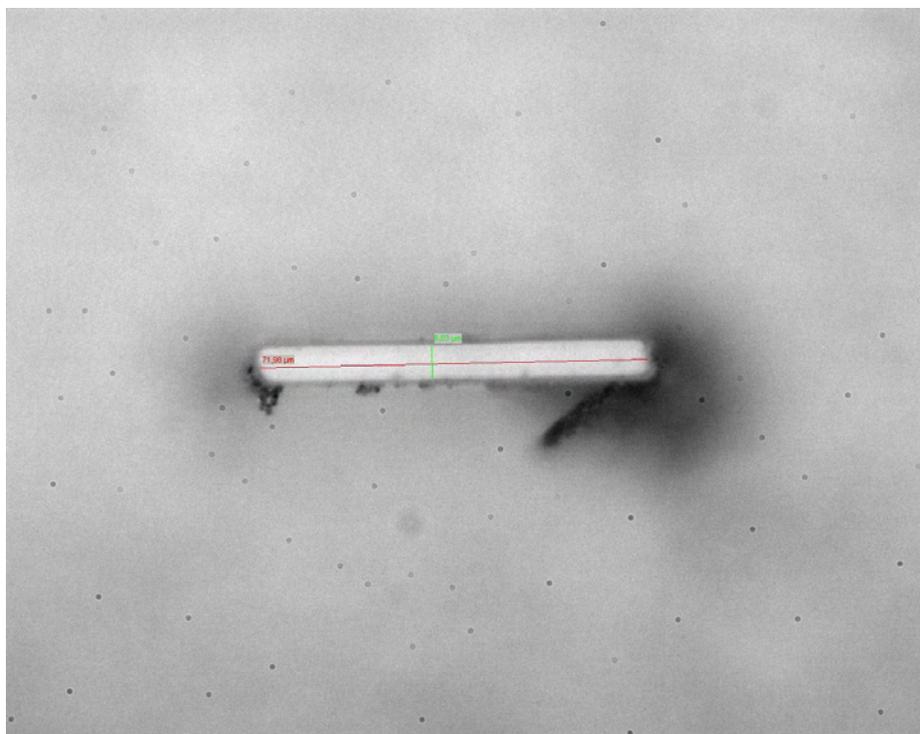


Abbildung 77: Vergrößerte Abbildung der Balkenstruktur. Gemessene Breite des Balkens nach der Pyrolyse $5.7 \mu\text{m}$, Länge $72 \mu\text{m}$.

7.4 FTIR-TGA-Kopplungsexperimente

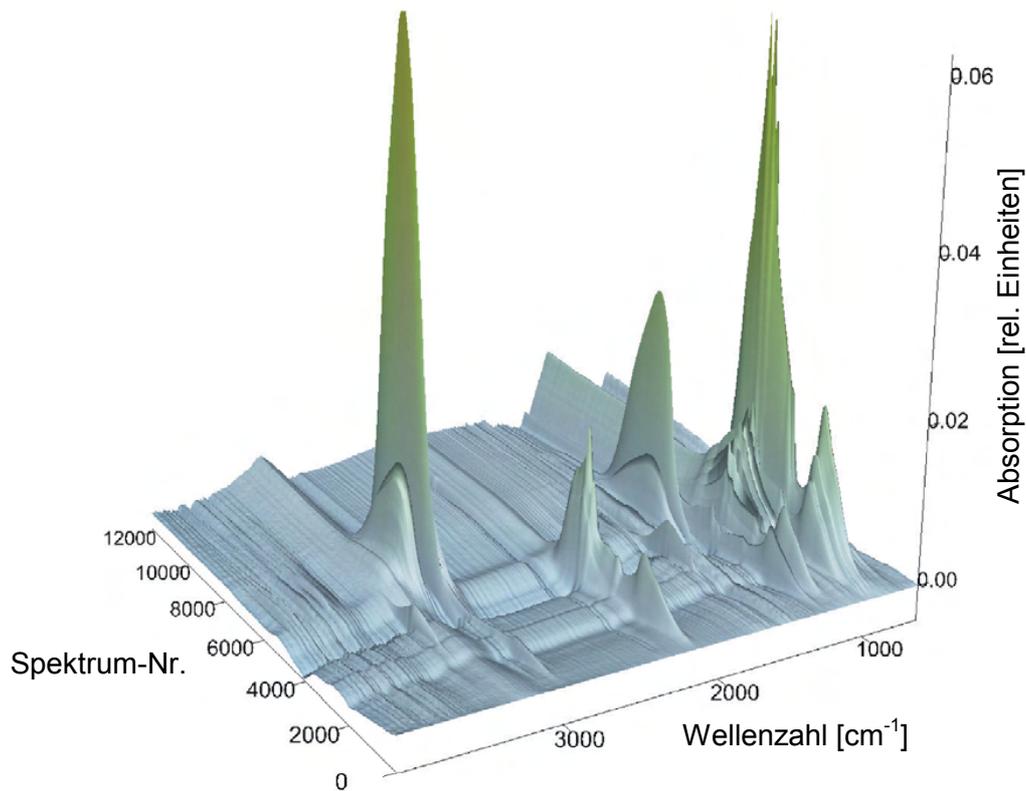


Abbildung 78: 3d-Darstellung der FTIR-Spektren der Gasphase bei TG-Untersuchung von reinem Ceraset (Heizrate 5K·min⁻¹, Argonatmosphäre).

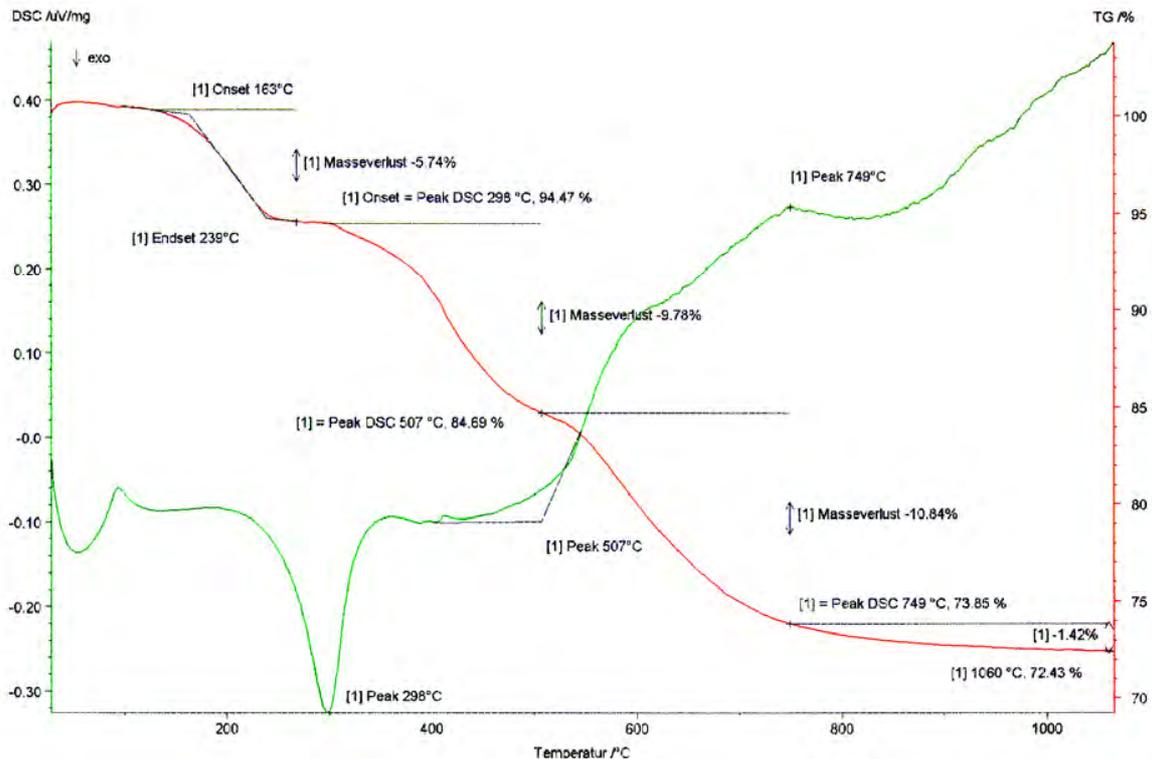


Abbildung 79: TGA und DSC-Kurve der Pyrolyse von Ceraset[®] unter Argon bis 1100 °C.

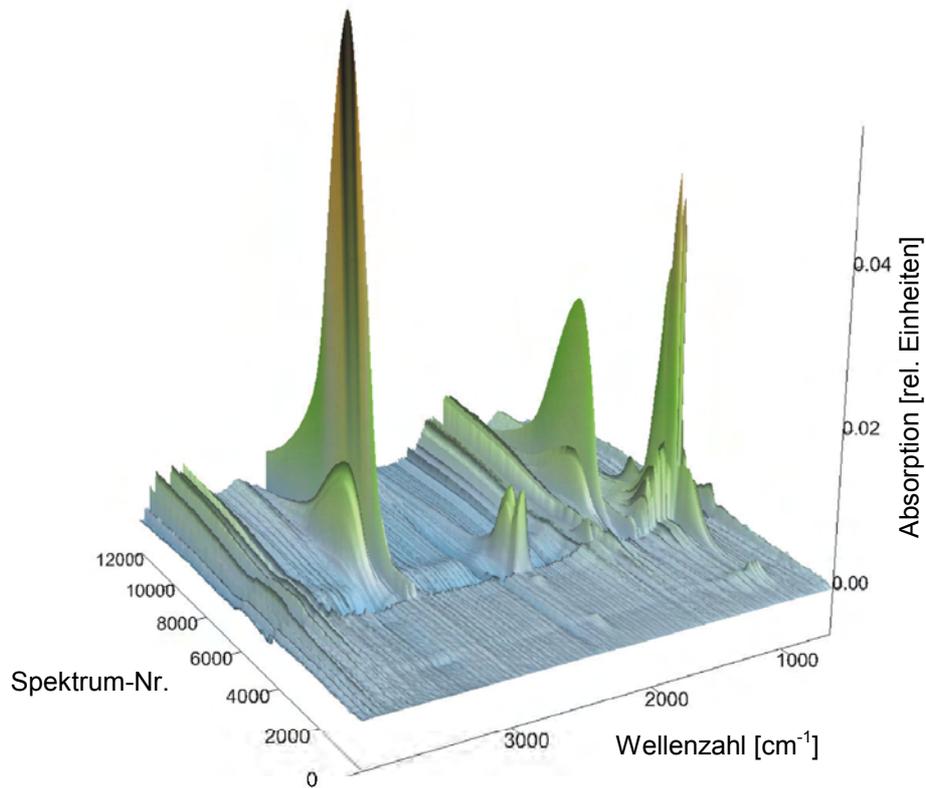


Abbildung 80: 3d-Darstellung der FTIR-Spektren der Gasphase bei TG-Untersuchung von Ceraset + 0.5 Gew.% DCP (Heizrate 5K·min⁻¹, Argonatmosphäre).

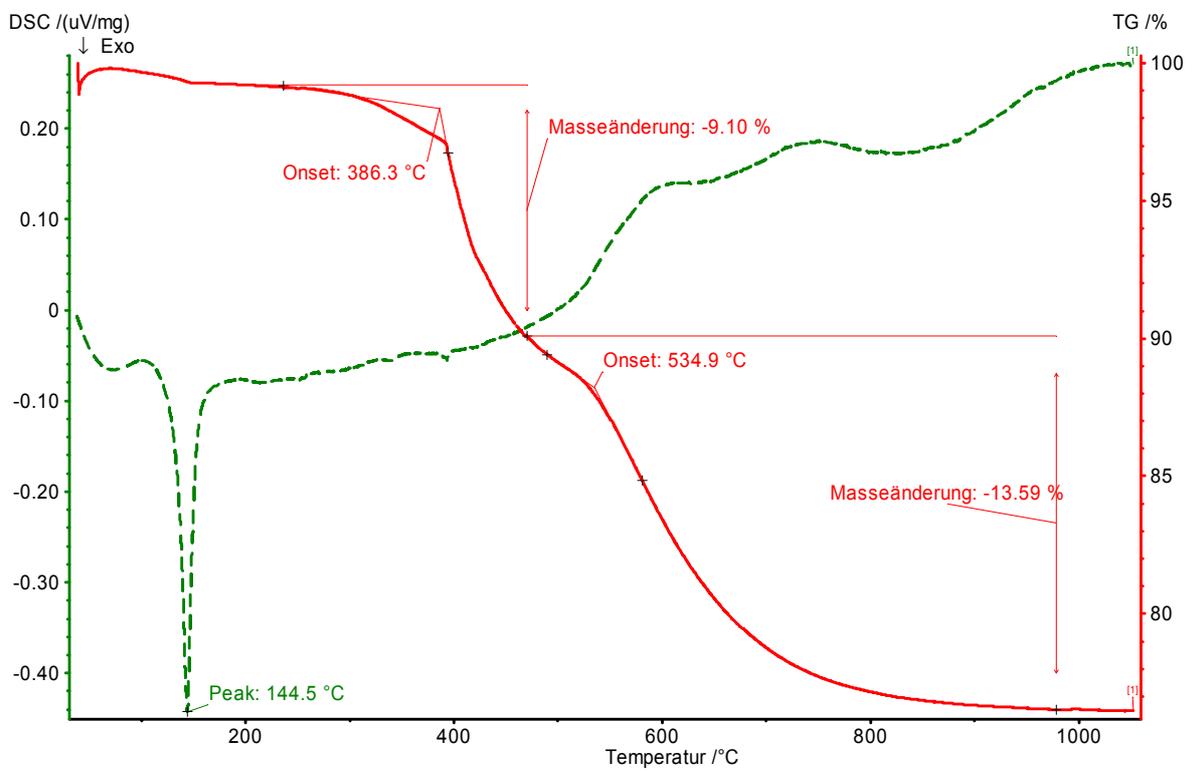


Abbildung 81: TGA und DSC-Kurve der Pyrolyse von Ceraset[®] mit 0.5 Gew.% DCP unter Argon bis 1100 °C.

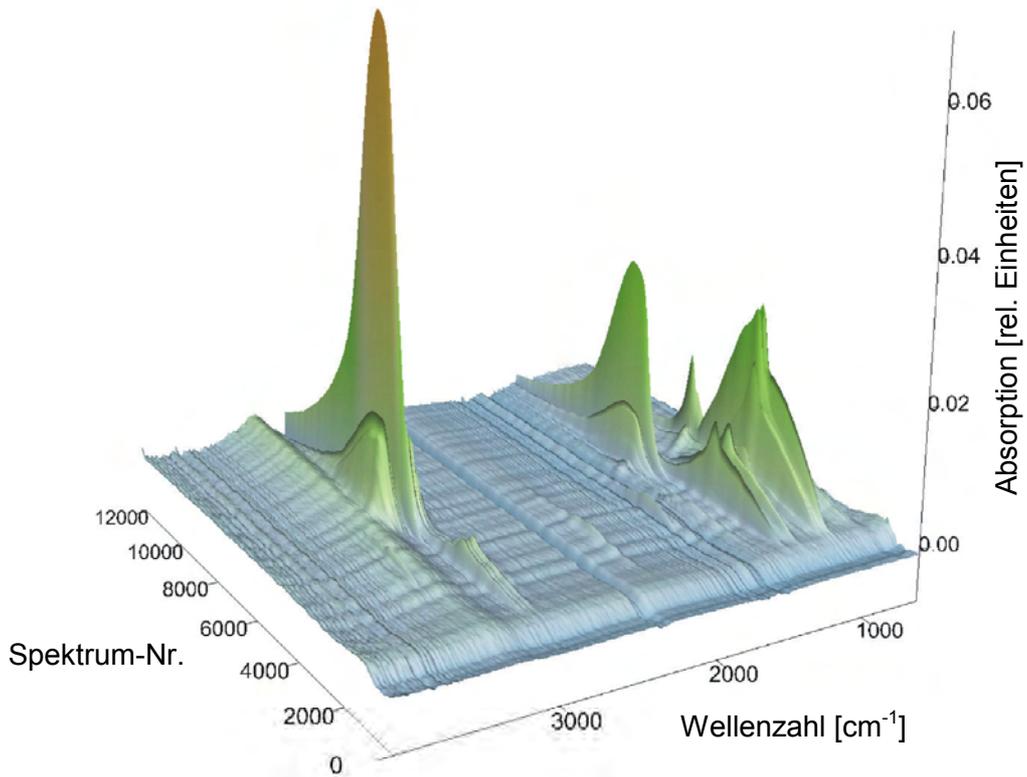


Abbildung 82: 3d-Darstellung der FTIR-Spektren der Gasphase bei TG-Untersuchung von reinem ABSE (Heizrate 5K·min⁻¹, Stickstoffatmosphäre).

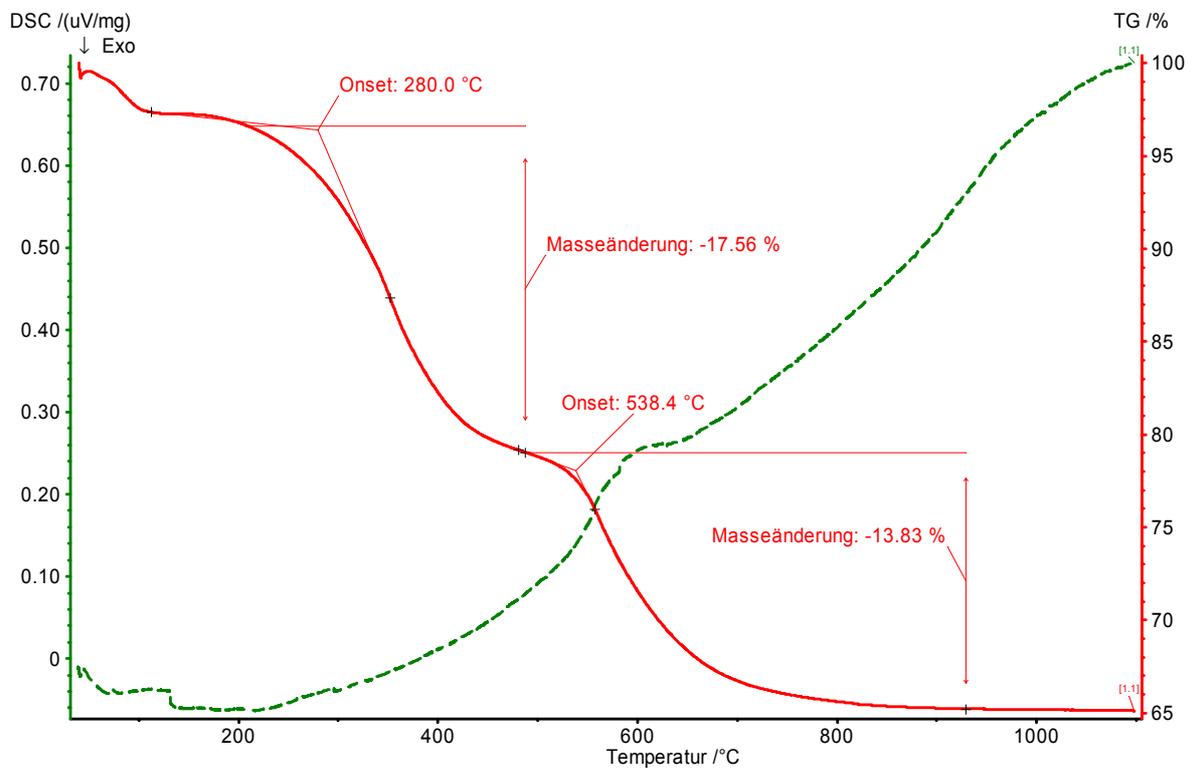


Abbildung 83: TGA und DSC-Kurve der Pyrolyse von ABSE unter Stickstoff bis 1100 °C.

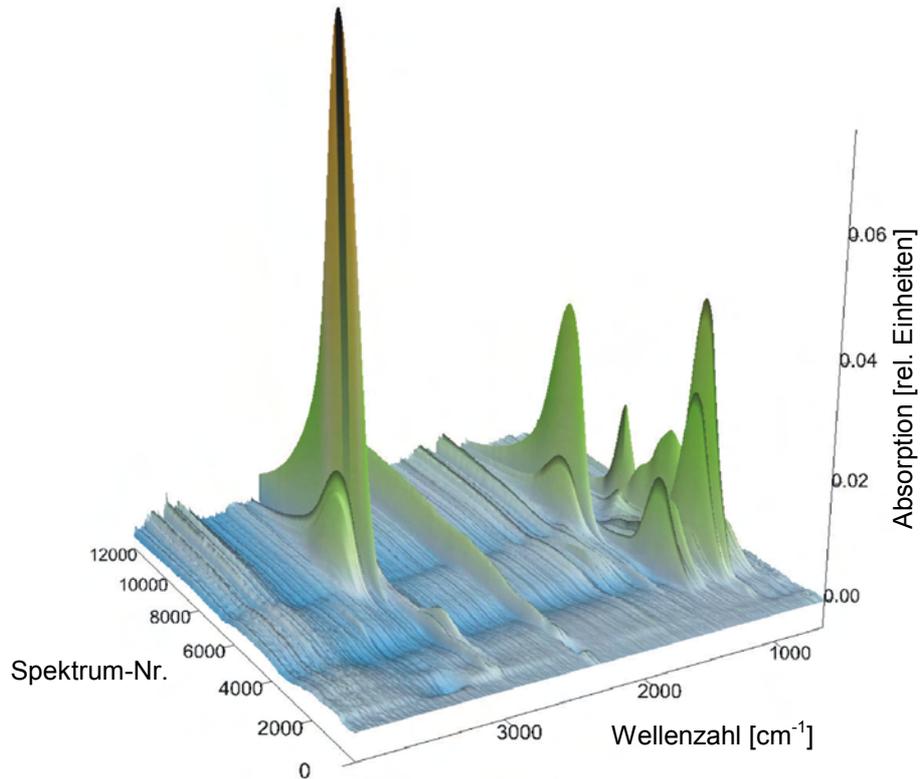


Abbildung 84: 3d-Darstellung der FTIR-Spektren der Gasphase bei TG-Untersuchung von ABSE + 0.5 Gew.% DCP (Heizrate 5K·min⁻¹, Stickstoffatmosphäre).

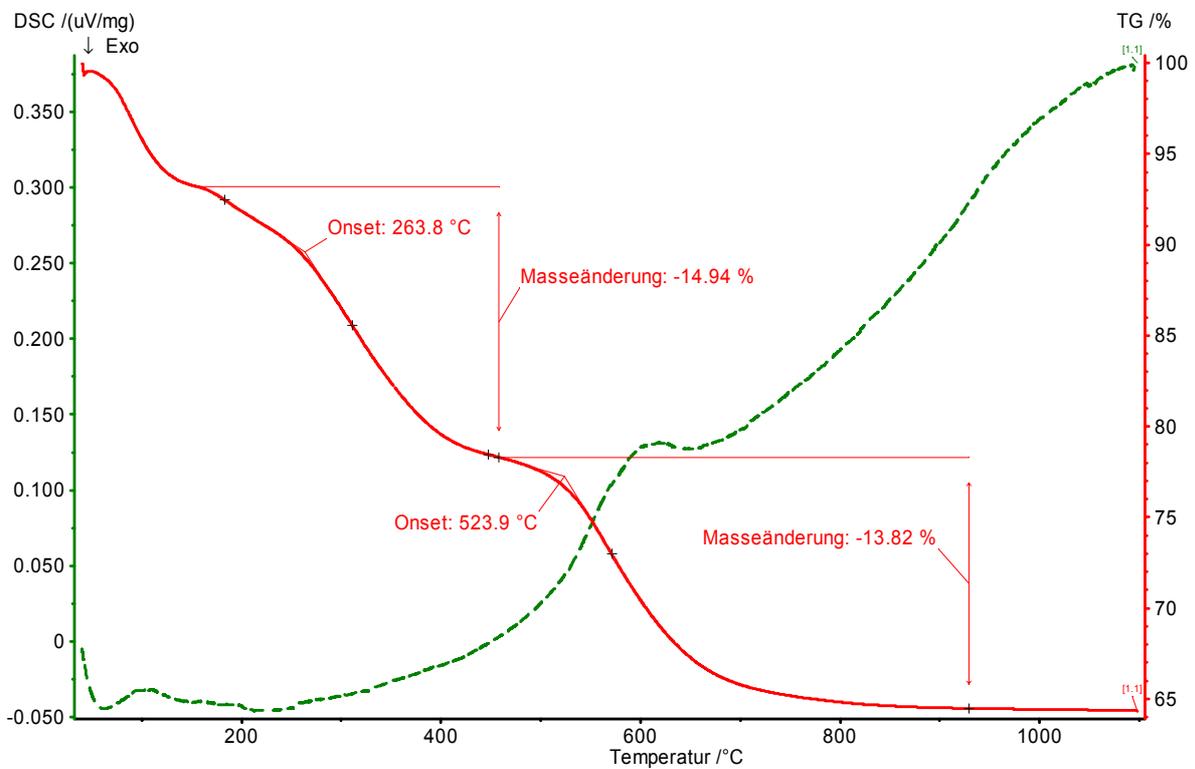


Abbildung 85: TGA und DSC-Kurve der Pyrolyse von ABSE mit 0.5 Gew.% DCP unter Stickstoff bis 1100 °C.

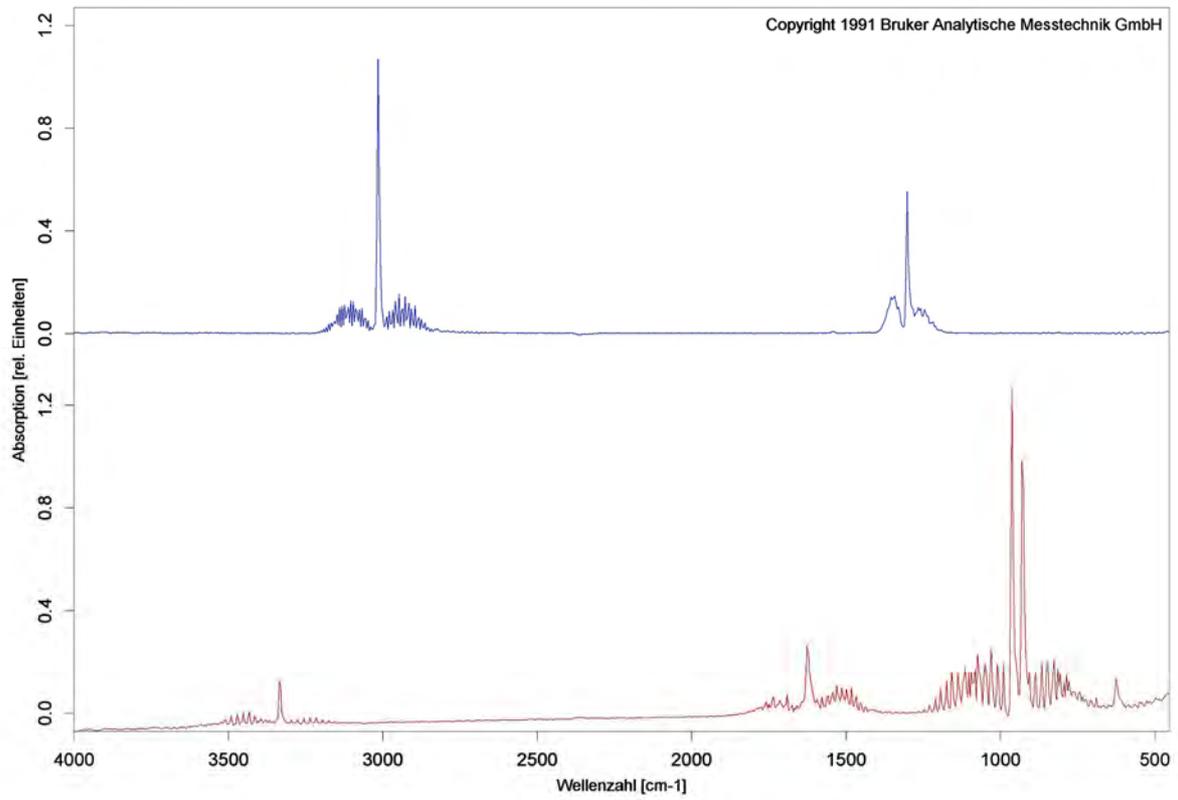


Abbildung 86: FTIR-Referenzspektren für NH₃ (unten) und CH₄ (oben).

7.5 UV-Absorptionsspektren

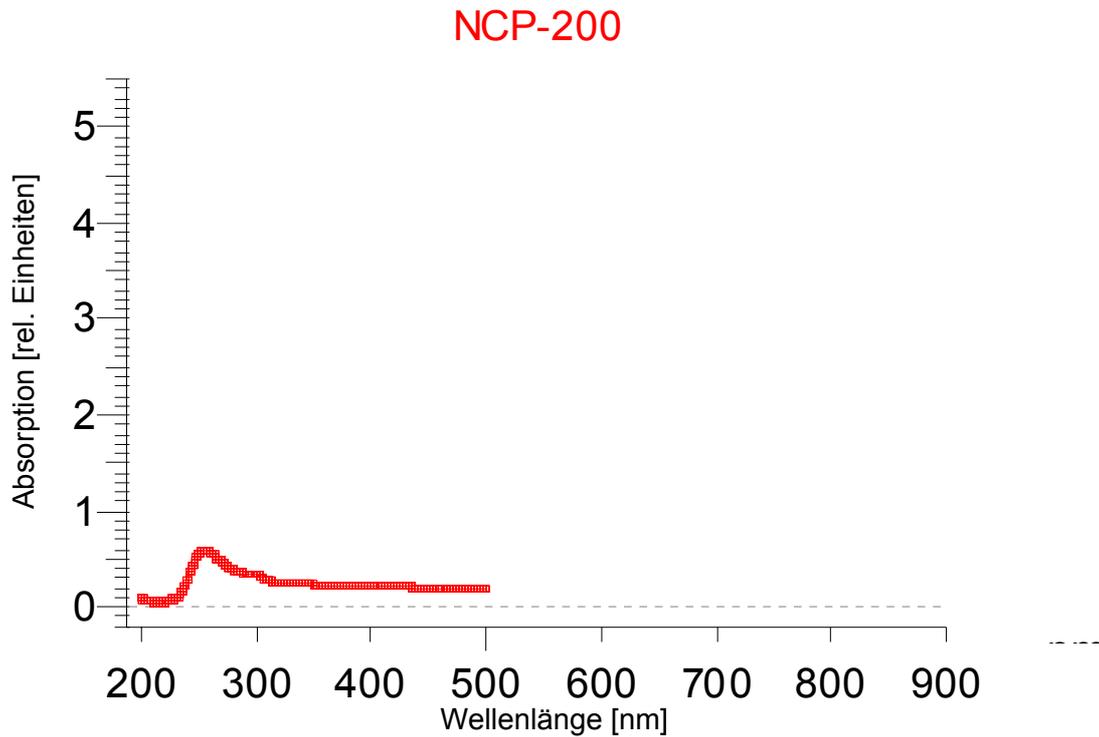


Abbildung 87: UV-Absorptionsspektrum von reinem NCP-200 Polymer (PMMA Küvette).

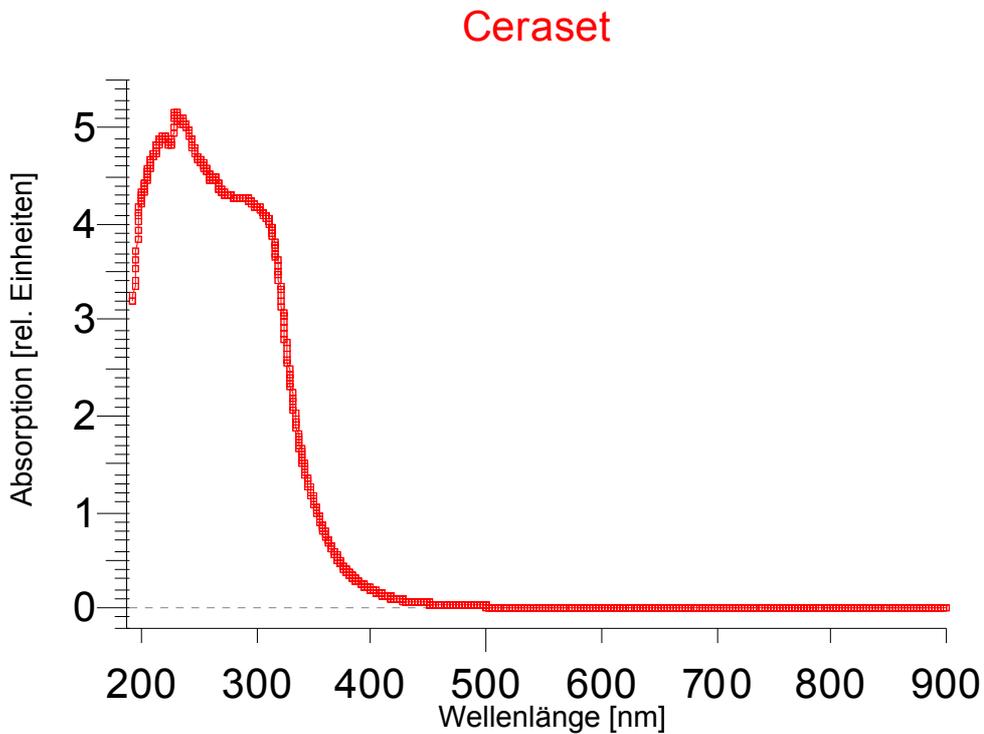


Abbildung 88: UV / VIS-Absorptionsspektrum von reinem Ceraset®-Polymer (Quarz-Küvette).

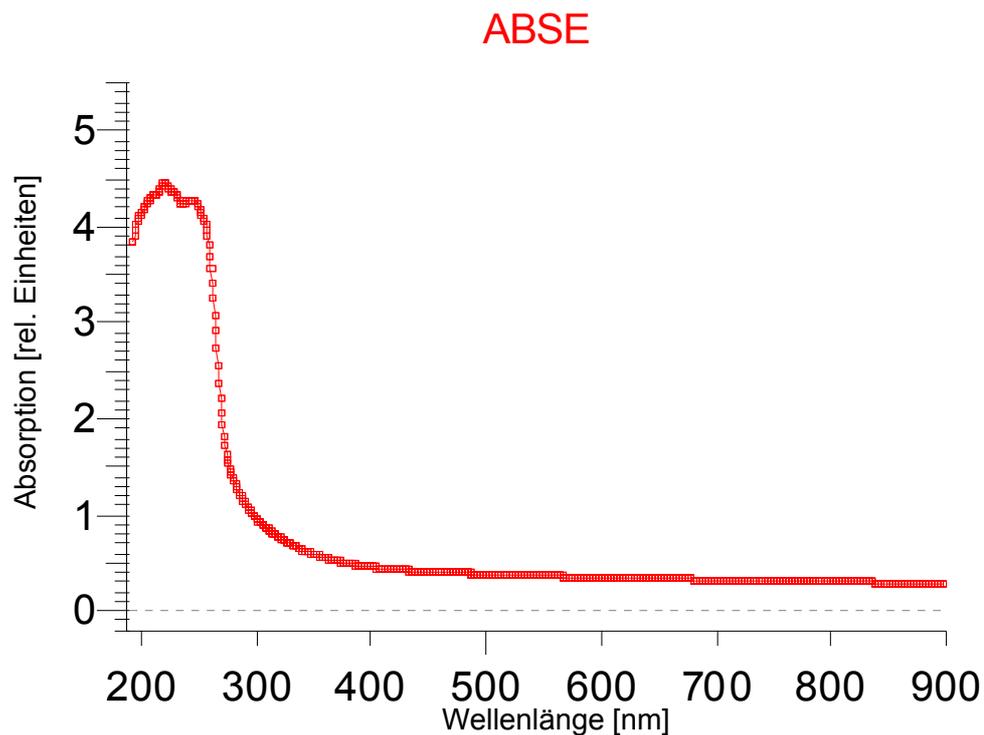


Abbildung 89: UV / VIS-Absorptionsspektrum von reinem ABSE-Polymer (Quarz-Küvette).

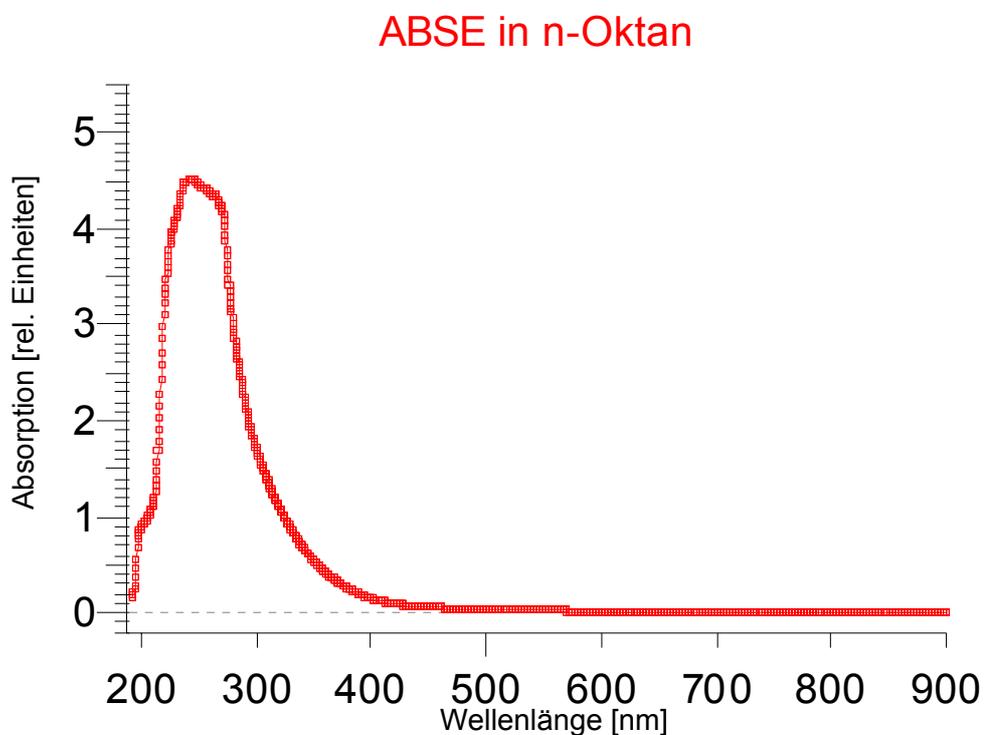


Abbildung 90: UV / VIS-Absorptionsspektrum von ABSE-Polymer, gelöst in n-Oktan (Quarz-Küvette).

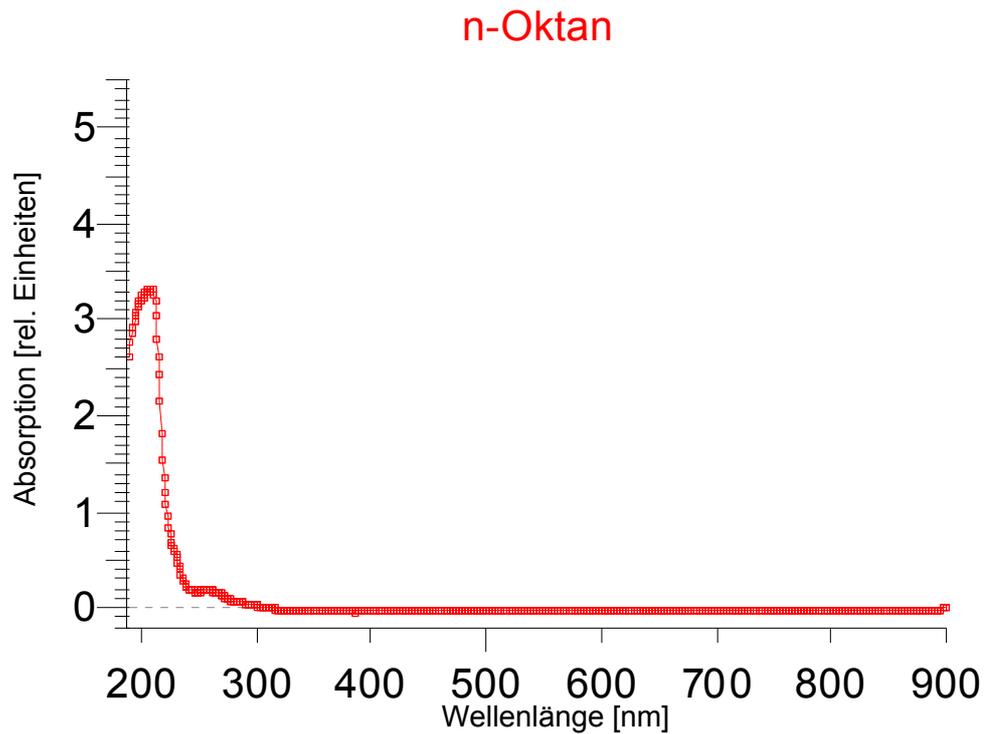


Abbildung 91: UV / VIS-Absorptionsspektrum von reinem n-Oktan Polymer (Quarz-Küvette).

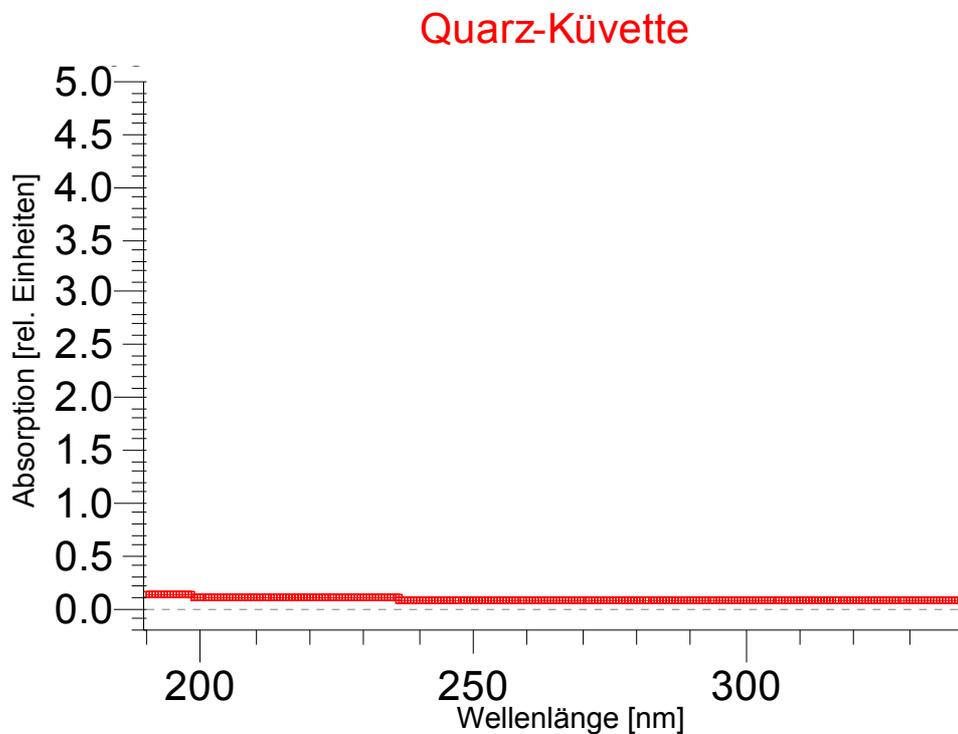


Abbildung 92: UV-Absorptionsspektrum der verwendeten Quarz-Küvette.

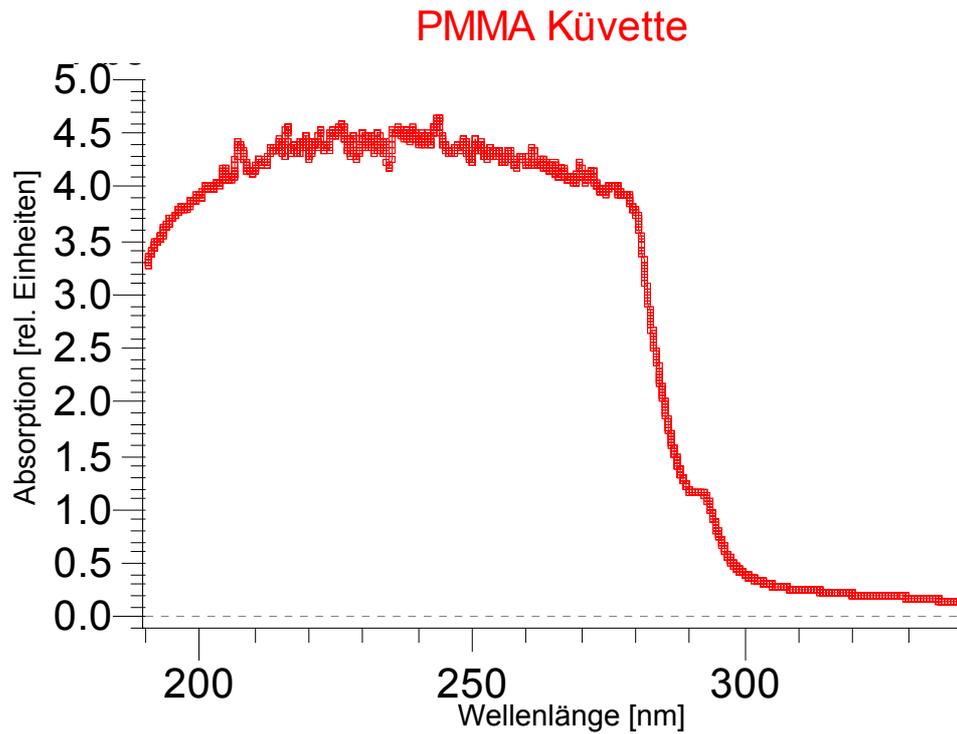


Abbildung 93: UV-Absorptionsspektrum der verwendeten PMMA-Küvette.

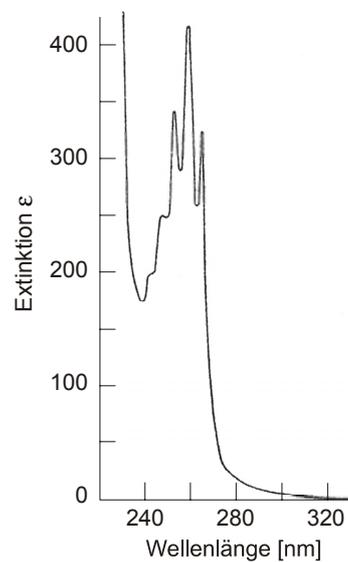


Abbildung 94: Extinktionsspektrum von DCP in n-Hexan^[NOR56].

7.6 DSC-Messungen

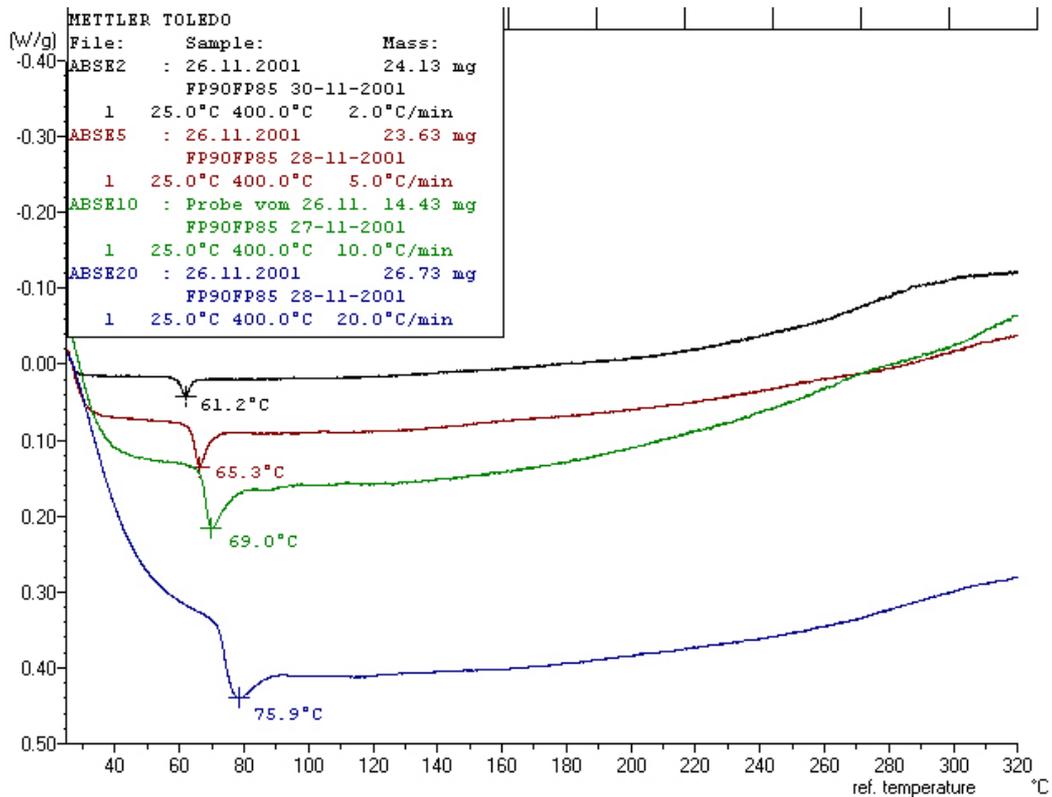


Abbildung 95: DSC-Messung zur Heizratenabhängigkeit des Schmelzpunktes von reinem ABSE.

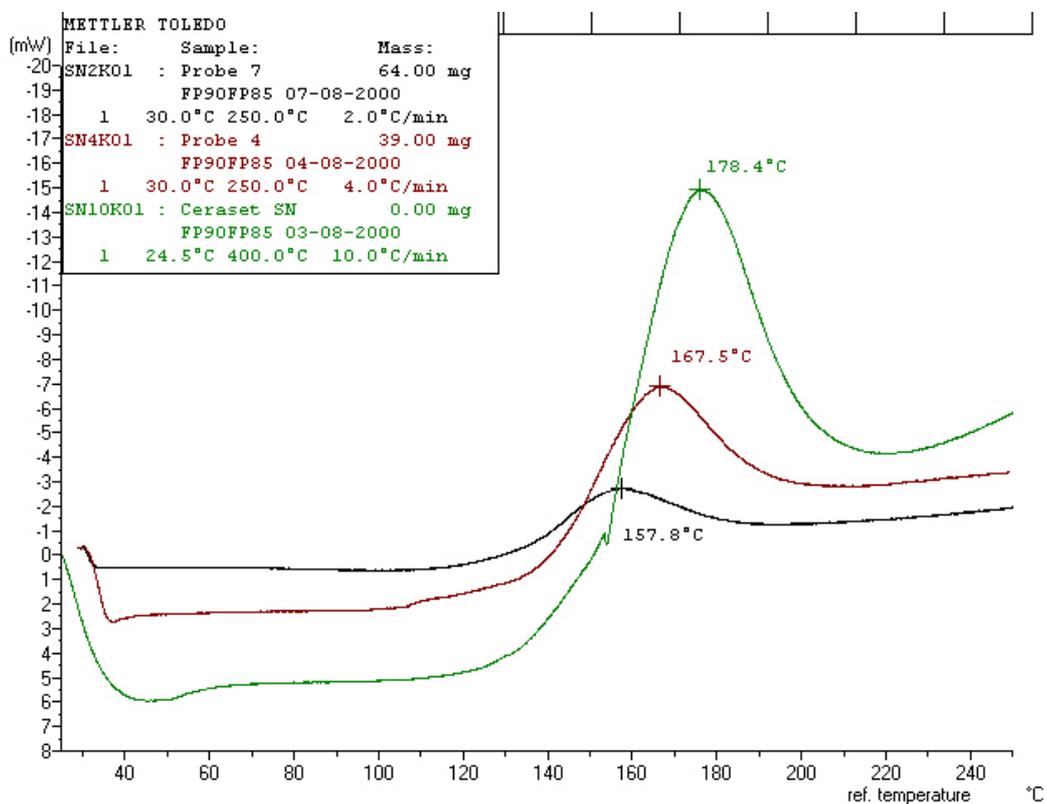


Abbildung 96: Heizratenabhängigkeit der DSC-Messungen von reinem Ceraset®.

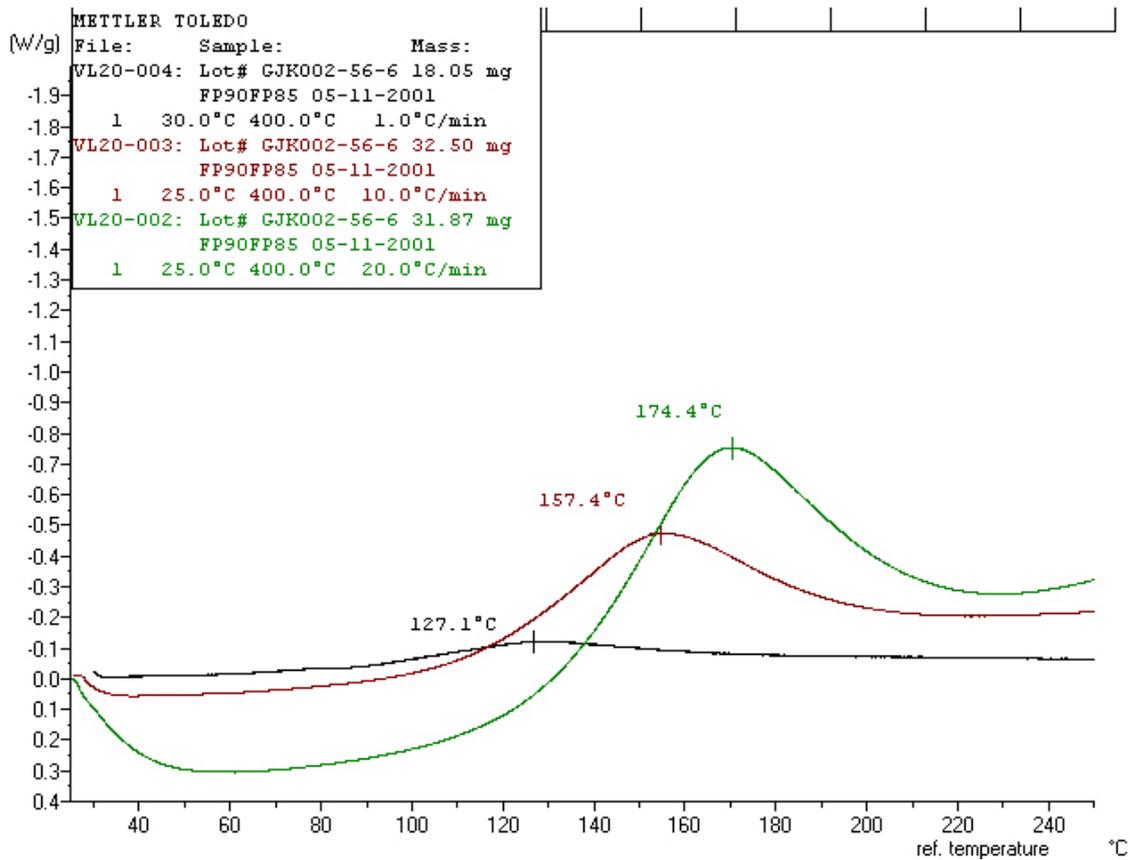


Abbildung 97: Heizratenabhängigkeit der DSC-Messungen von reinem KiON VL-20 Polymer.

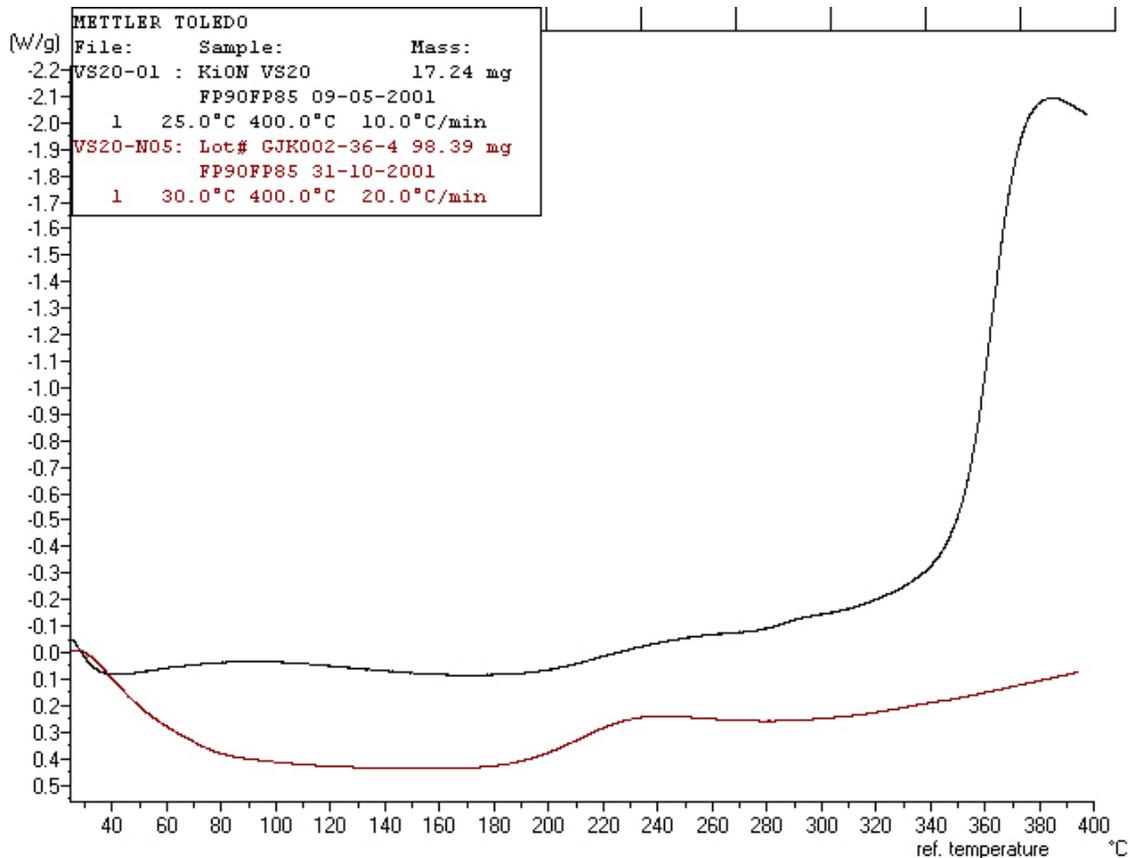


Abbildung 98: Chargenabhängigkeit auf die DSC-Messung des KiON VS-20 Polymers.

7.7 Aufklärung des Pyrolyse- und Sinterverhaltens von Ceraset®

7.7.1 FT-IR

Die stetige Abnahme der C-H und N-H Banden des IR-Spektrums von Ceraset® kann neben der Desaminierung noch durch weitere Reaktionen erklärt werden. Die selben Reaktionen können auch die Si-H-Bindungen eingehen.

Die Absorptionsbanden für die Vinylgruppe (C-H_{vinyl} bei 3048 und 3007 cm⁻¹; C=C bei 1593 cm⁻¹) im FT-IR Spektrum von unbehandeltem Ceraset® verschwinden bei thermischer Vernetzung bis 270 °C vollständig (Abbildung 99). Eine merkliche Änderung der Intensität der Si-H-Bande (bei 2129 cm⁻¹) ist nicht feststellbar^[RIE00]. Die Abnahme der Intensität der N-H und C-H Bande ist verursacht durch die Bildung von Ammoniak und Methan während des crosslinking Prozesses (s.u.). Die geringere Abnahme der Si-H-Schwingungsbande im IR-Spektrum kann auch darauf zurückzuführen sein, dass die Hydrosilylierungsreaktion langsamer abläuft, als die Polyaddition der Vinylgruppen.

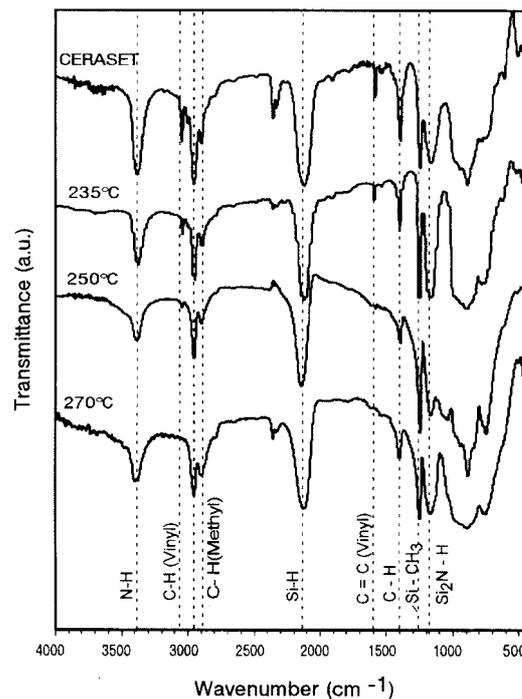


Abbildung 99: FT-IR Spektrum von Ceraset® im Ausgangszustand und nach Vernetzung bei 230, 250 und 270 °C^[RIE00].

7.7.2 TGA-MS

Das Pyrolyse-Verhalten ist abhängig von der maximalen Temperatur bei der Quervernetzung. Die Spektren einer gekoppelten TGA-MS-Analyse sind in Abbildung 100 dargestellt. Das Pyrolyseverhalten zweier Proben, welche bei verschiedenen Temperaturen quervernetzt wurden, werden verglichen.

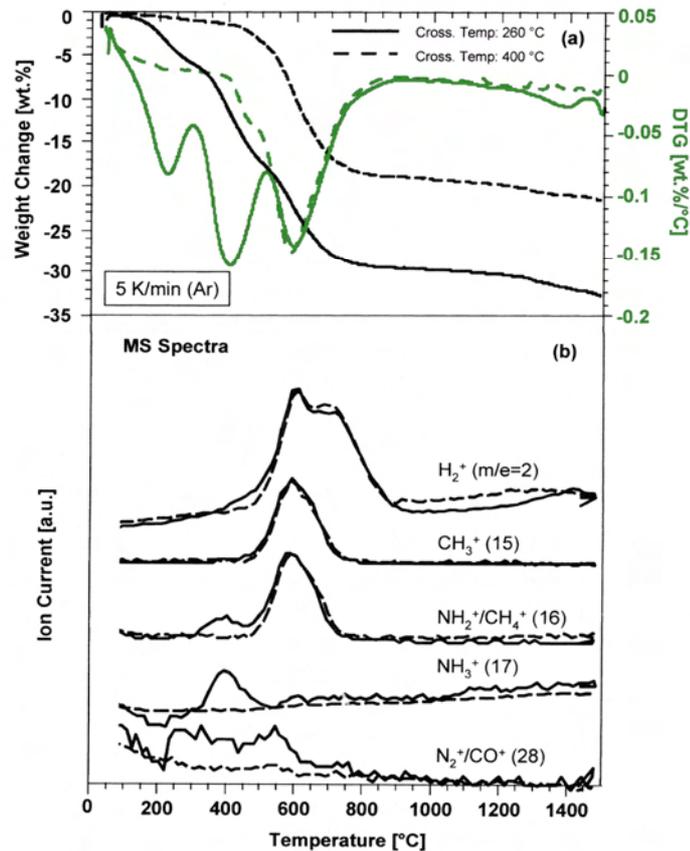


Abbildung 100: TGA-MS Analyse des Ceraset® Polymers. Vernetzungstemperatur 260 °C (durchgezogene Linie) bzw. 400 °C (gestrichelte Linie), Heizrate 5K/min, Atmosphäre Argon^[KRO00].

Die Probe, bei welcher die Vernetzung bei einer niedrigeren Temperatur stattfand (durchgezogene Linie), weist einen dreistufigen Masseverlust auf. Das die Reaktionen quantitativ verlaufen zeigt der Vergleich mit der zweiten Probe. Die Vorbehandlung wurde bei höherer Temperatur durchgeführt (gestrichelte Linie) und weist nur eine einstufige Massenabnahme bei ca. 600 °C^[KRO00] auf, die allerdings geringer ausfällt. Nur die relativen Daten stehen zur Verfügung, so dass keine Aussage darüber gegeben werden kann, ob durch eine Vorvernetzung des Polymers die keramische Ausbeute erhöht werden kann.

7.7.3 NMR

Aus ^1H -NMR Spektren wurde für das Verhältnis der an Silizium gebundenen Gruppen $\text{Si-CH=CH}_2 : \text{Si-CH}_3 : \text{Si-H} = 1:5:3$ ^[RIE00] bestimmt.

Das ^{13}C -SSNMR (solid state NMR) für ein bei 270 °C quervernetztes Polymer zeigt einen neuen Peak bei 12 ppm, welcher den Ethylgruppen zugeordnet werden kann, die die Siliziumatome verbinden.

^{29}Si -SSNMR

Pyrolyse zur Si_3N_4 Keramik:

Nach der thermischen Aushärtung findet sich im ^{29}Si Festkörper-NMR Spektrum ein Peak bei -3.3 ppm welcher auf eine $(-\text{CH}_3\text{Si}(-\text{CHCH}_2-)\text{NH}-)$ -Einheit hinweist, die eine Ethylgruppe enthält. Diese Ethylgruppe stammt von der radikalinitiierten Quervernetzung der Vinylgruppe. Ein weiterer Peak bei -21.7 ppm ist $(-\text{CH}_3\text{SiHNH}-)$ -Einheiten zuzuordnen (Abbildung 101).

Nach der Pyrolyse bis 600 °C unter Ammoniakatmosphäre ist der -3.3 ppm Peak verschwunden und neue bei -23.4 und -42.2 ppm erschienen, was auf den hohen Verlust von Kohlenstoff hinweist. Bei 1000 °C Pyrolysetemperatur verbleibt ein einziger Peak bei -46.2 ppm, ein Indiz für den hohen Anteil an Si-N-Bindungen. Weitere Pyrolyse bis 1600 °C unter Argonatmosphäre führt zu einem scharfen Peak bei -47.7 ppm^[SCH92].

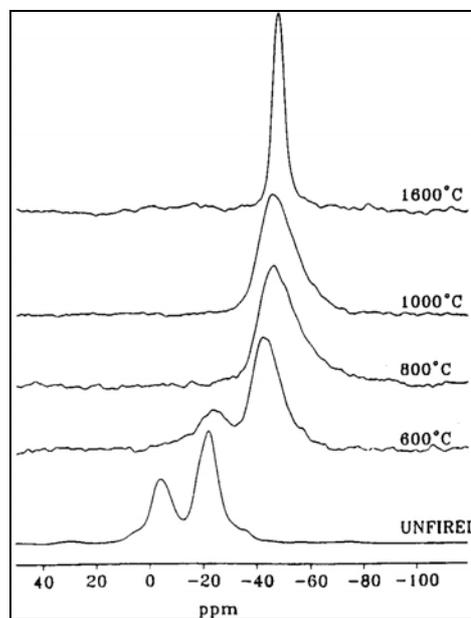


Abbildung 101: ^{29}Si -SSNMR Spektrum der Pyrolyse unter NH_3 bis 1000 °C, und unter Ar bis 1600 °C^[SCH92].

Pyrolyse zur SiC-Keramik:

Durch Pyrolyse des Polysilazanes unter Argon bis 1600 °C kommt es zur Bildung von Siliziumcarbid Keramik. Die ^{29}Si -NMR Spektren für 1000, 1200 und 1400 °C weisen breite Peaks auf, die die Bereiche für SiC und Si_3N_4 enthalten (Abbildung 102). Nach einer achtstündigen Haltedauer bei 1600 °C finden sich zwei ausgeprägte NMR-Peaks bei -18 ppm (β -SiC) und -81,3 ppm (Si). Si_3N_4 wird nicht nachgewiesen^[SCH92].

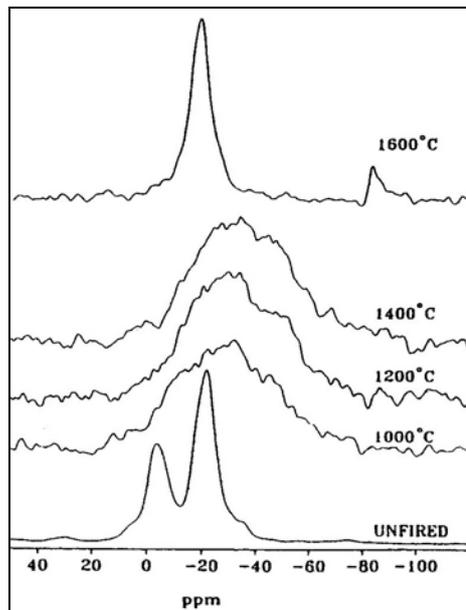


Abbildung 102: ^{29}Si -SSNMR Spektrum der Pyrolyse unter Argon bis 1600 °C^[SCH92].

7.7.4 XRD

Die röntgendiffraktometrische Analyse einer Pulverprobe pyrolysiert bis 1000 °C unter Ammoniak, darüber unter Argon zeigt bei Temperaturen unter 1600 °C die Bildung amorpher Phasen an (Abbildung 103). Bei 1600 °C (oberste Kurve) ist die Bildung einer Mischphase aus kristallinem α - Si_3N_4 und β - Si_3N_4 nachgewiesen^[RIE00]. Wird die Pyrolyse unter Stickstoff durchgeführt, so tritt ab 1500 °C ebenfalls eine Mischphase aus α - und β - Si_3N_4 auf, deren Zusammensetzung sich bis 1600 °C nicht mehr verändert (Abbildung 104). Nach Pyrolyse unter Argon bis 1600 °C ist hauptsächlich die Bildung von β -Siliziumcarbid zu beobachten^[MAT90].

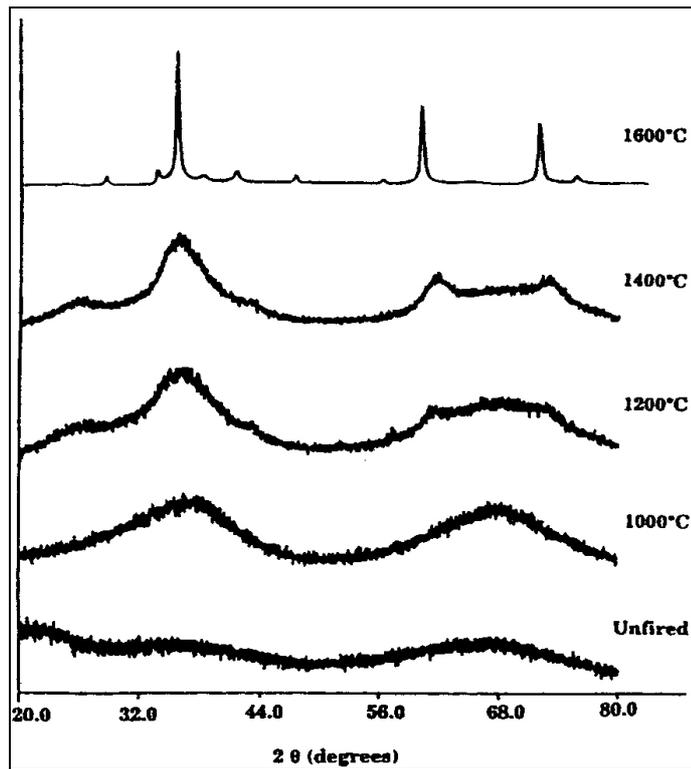


Abbildung 103: Röntgendiffraktometrische Aufnahme von Ceraset[®], pyrolysiert unter Ammoniak bis 1000°C und unter Argon bis 1600°C^[SCH92].

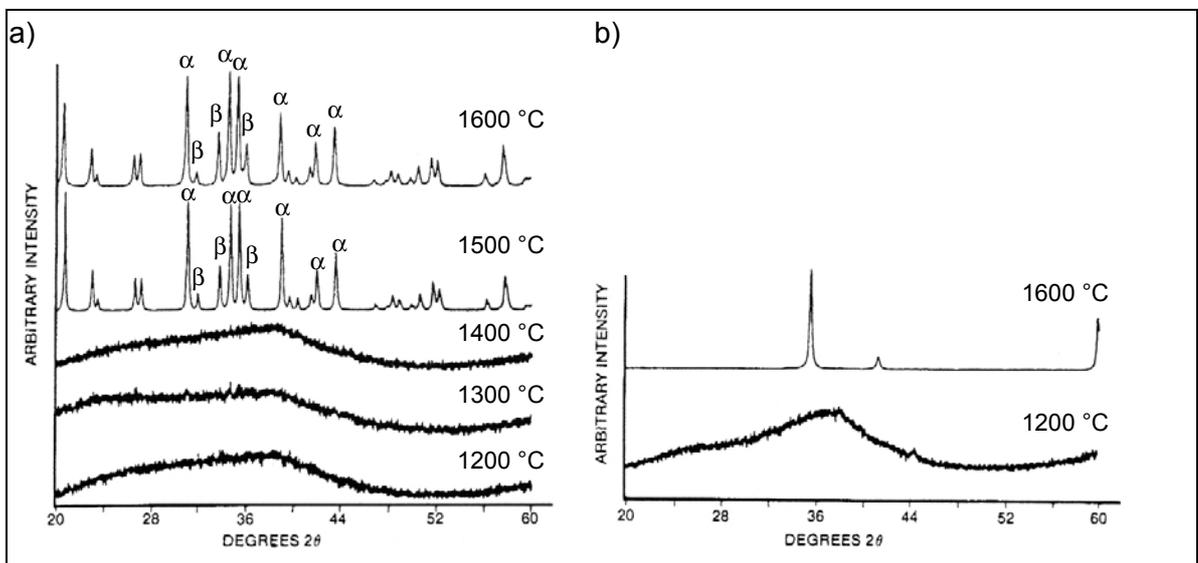


Abbildung 104: XRD Spektren von Proben, die a) unter Stickstoff und b) unter Argon pyrolysiert wurden^[MAT90].

7.8 UV-Reaktor-System

Tabelle 14: Spektrale Energieverteilung der eingesetzten UV-Tauchlampe^[PES01].

Wellenlänge [nm]	TQ 150 Strahler Strahlungsfluss [W]	Tauchrohr DURAN 50 Strahlungsfluss [W]
238/40	1.0	-
248	0.7	-
254	4.0	-
265	1.4	-
270	0.6	-
275	0.3	-
280	0.7	-
289	0.5	-
297	1.0	0.1
302	1.8	0.5
313	4.3	2.5
334	0.5	0.4
366	6.4	5.8
390	0.1	0.1
405 - 408	3.2	2.9
436	4.2	3.6
492	0.1	0.1
546	5.1	4.6
577 - 579	4.7	4.2

7.9 Datenblätter

Ciba Specialty Chemicals
Additives
 Imaging and Coating Additives



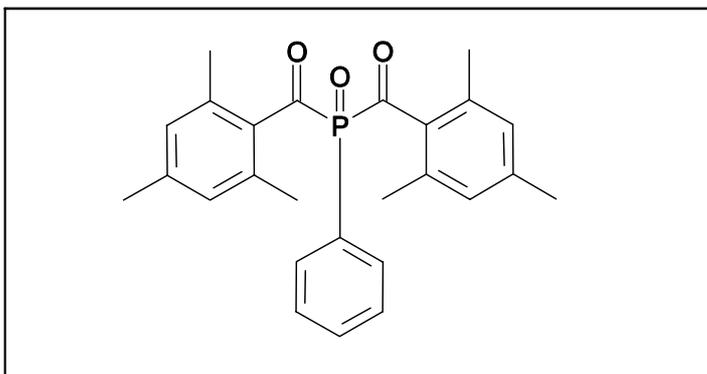
Ciba

Ciba[®] IRGACURE[®] 819 Photoinitiator

General

IRGACURE 819 is a versatile photoinitiator for radical polymerisation of unsaturated resins upon UV light exposure. It is especially suited for white pigmented formulations, the curing of glass fiber reinforced polyester/styrene systems and for clearcoats for outdoor use in combinations with light stabilizers. Thick section curing is also possible with this photoinitiator.

Chemical Structure

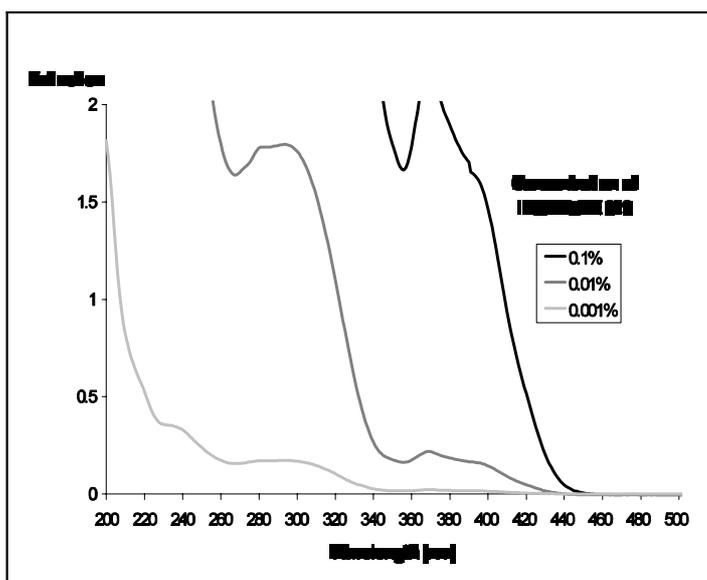


Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphineoxide

Molecular weight: 418.5

CAS No. 162881-26-7

Absorption Spectrum (% in Acetonitrile)



Physical Properties

Appearance: yellow powder

Ciba® IRGACURE® 819 Photoinitiator



(typical values)

Melting Point: 127-133 °C

Solubility at 20°C (g/100 g solution) :

acetone	14
butylacetate	6
methanol	3
toluene	22
hexanedioldiacrylate (HDDA)	9
oligomeric acrylate	3

Applications

IRGACURE 819 may be used, after adequate testing, in UV curable formulations for clear and for pigmented coatings on wood, metal, plastic, paper and optical fibers as well as for printing inks and prepregs. For patent reasons, however, the use of this product is not allowed in dental applications.

IRGACURE 819 exhibits at low concentrations an outstanding curing performance in highly opaque white and colored furniture coatings or screen inks containing rutile titanium dioxide or colored pigments and affords minimum yellowing after exposure to sufficient amounts of UV radiation. Additionally the outstanding absorption properties of IRGACURE 819 allow curing of thick sections.

IRGACURE 819 can be used in combination with other photoinitiators such as IRGACURE 184 or IRGACURE 651. With the latter it is especially suited to cure polyester/styrene resins as used for glass reinforced materials.

Due to its photosensitivity at longer wavelengths, IRGACURE 819 can easily be used in combinations with UV absorbers, e.g. TINUVIN® 400. It is therefore ideally suited for use in weather-resistant UV curable coatings.

The amount of IRGACURE 819 required for optimum performance should be determined in trials covering a concentration range.

Recommended concentrations :

Clear acrylate & UPES/styrene coatings :	0.1 - 0.2 % IRGACURE 819 + 1 - 2% IRGACURE 184
White acrylate & UPES/styrene furniture coatings :	0.5 - 1.0 % IRGACURE 819 + 1 - 2% IRGACURE 184
Colored acrylate formulations:	0.5 - 1.0 % IRGACURE 819 + 1 - 2% IRGACURE 651
White screen printing inks :	0.5 - 1.5 % IRGACURE 819 + 1 - 2% IRGACURE 184
Glass reinforced UPES/styrene prepregs :	0.2 - 0.4 % IRGACURE 819

Safety and Handling

IRGACURE 819 should be handled in accordance with good industrial practice. Detailed information is provided in the Safety Data Sheet.

IRGACURE 819 is sensitive to visible light and any exposure to

Ciba® IRGACURE® 819
Photoinitiator

sunlight should be avoided. Opened drums should be closed after use to protect the product against light.

Trademark

IRGACURE is a registered trademark.

Important Notice

IMPORTANT:The following supersedes Buyer's documents. SELLER MAKES NO REPRESENTATION OR WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. No statements herein are to be construed as inducements to infringe any relevant patent. Under no circumstances shall Seller be liable for incidental, consequential or indirect damages for alleged negligence, breach of warranty, strict liability, tort or contract arising in connection with the product(s). Buyer's sole remedy and Seller's sole liability for any claims shall be Buyer's purchase price. Data and results are based on controlled or lab work and must be confirmed by Buyer by testing for its intended conditions of use. The product(s) has not been tested for, and is therefore not recommended for, uses for which prolonged contact with mucous membranes, abraded skin, or blood is intended; or for uses for which implantation within the human body is intended.

Ciba Specialty Chemicals
Additives
 Imaging and Coating Additives



Ciba

Ciba[®] IRGACURE[®] 1700 Photoinitiator

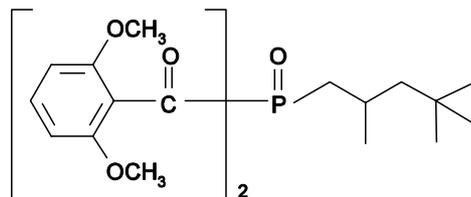
General

IRGACURE 1700 is a versatile liquid photoinitiator for radical polymerisation of unsaturated resins after UV light exposure.

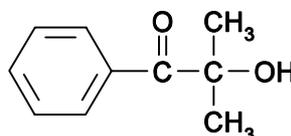
It is especially suited for white pigmented formulations, curing of thick sections and for resins for glass fibre reinforced materials.

Chemical Composition

IRGACURE 1700 is a mixture of :

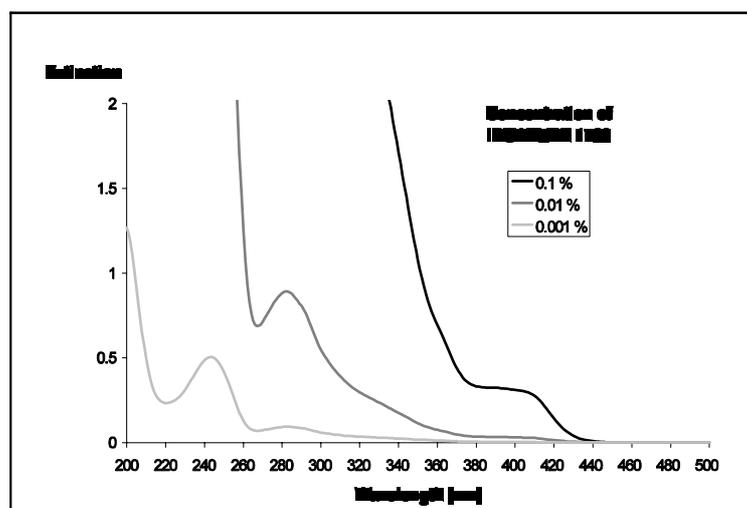


25 % Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethyl pentylphosphineoxide



75 % 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one (DAROCUR[®] 1173)

Absorption Spectrum (% in Acetonitrile)



Ciba® IRGACURE® 1700 Photoinitiator



Physical Properties (typical values)

Appearance: light yellow liquid

Specific density (20° C): 1.1 g/cm³

Miscibility: miscible with most organic solvents

Applications

IRGACURE 1700 may be used, after adequate testing, in UV curable formulations for clear and for pigmented coatings on wood, metal, plastic, paper and optical fibers as well as for printing inks and prepregs. For patent reasons, however, the use of this product is not allowed in dental applications.

Suitable UV curable formulations may be based on acrylate resins, UPES/styrene or UPES/acrylate monomer systems. As a liquid photoinitiator, IRGACURE 1700 is especially easy to incorporate into formulations.

IRGACURE 1700 exhibits outstanding curing performance in highly opaque white furniture coatings or screen inks containing rutile titanium dioxide and affords minimum yellowing after exposure to sufficient amounts of UV radiation. Additionally the outstanding absorption properties of IRGACURE 1700 allow curing of thick sections.

Due to its enhanced photosensitivity at longer wavelengths, IRGACURE 1700 can easily be used in combinations with UV absorbers, e.g. TINUVIN® 400. It is therefore ideally suited for use in weather-resistant UV curable coatings.

The amount of IRGACURE 1700 required for optimum performance should be determined in trials covering a concentration range.

Recommended concentrations

Clear acrylate & UPES/styrene coatings :	1.0 - 2.0 % IRGACURE 1700
White acrylate furniture coatings :	1.5 - 2.5 % IRGACURE 1700
White UPES/styrene furniture coatings :	2.0 - 3.0 % IRGACURE 1700
White screen printing inks :	2.0 - 4.0 % IRGACURE 1700
Glass reinforced UPES/styrene prepregs :	0.2 - 1.0 % IRGACURE 1700

Safety and Handling

IRGACURE 1700 should be handled in accordance with good industrial practice. Detailed information is provided in the Safety Data Sheet.

IRGACURE 1700 is sensitive to visible light and any exposure to sunlight should be avoided. Opened drums should be closed after use to protect the product against light.

Trademark

IRGACURE is a registered trademark.

UBE ADVANCED CERAMICS

UBE INDUSTRIES, LTD. UBE Building 2-3-11, Higashi-Shinagawa, Shinagawa-ku, Tokyo, 140 Japan Phone : 03-5460-3357

UBE Silicon Nitride powder manufactured by UBE's proprietary process of liquid interfacial reaction is of high purity containing a minimum amount of metallic impurities and it has homogeneously equiaxed sub-micron particles with high α -phase.

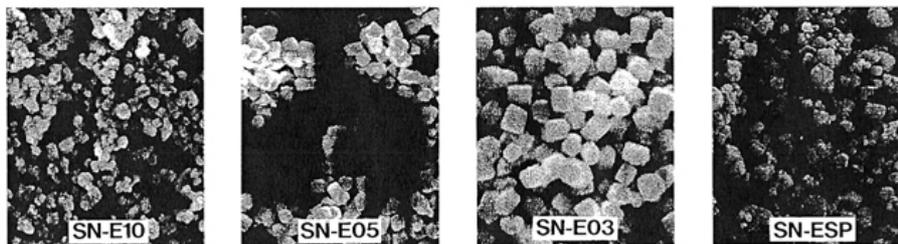
The stability of its top quality has widened various applications ranging from ceramic gas turbin parts to automotive engine parts to such precision machine parts as ball bearing and cutting tool.

E10 is, among others, a most internationally acknowledged grade for its sinterability while ESP is easier to mold for injection or for bigger parts.

POWDER SPECIFICATIONS

GRADE	SN-E10	SN-E05	SN-E03	SN-ESP
SSA(BET)	9~13m ² /g	4~6m ² /g	2~4m ² /g	6~8m ² /g
PARTICLE SIZE (CENTRIFUGAL SEDIMENTATION)				
PURITY	O < 2.0 % C < 0.2 % Cl < 100 ppm		Fe < 100 ppm Al, Ca : trace	
PHASE	α -PHASE CRYSTAL > 95 %			

SEM PHOTOGRAPHS(×5,000)



UBE INDUSTRIES, LTD.

CERAMICS DIVISION.	2-3-11, Higashi-Shinagawa, Shinagawa-ku, Tokyo, 140 Japan	☎03-5460-3357 Fax:03-5460-3425
UBE INDUSTRIES (AMERICA), INC.	666 Fifth Avenue, New York, N.Y. 10103, USA	☎212-765-5865 Fax:212-765-5263
UBE EUROPE GmbH	Immermann Hof Immermannstr. 65B 4000 Düsseldorf-1 G.	☎211-35-6085 Fax:211-361-3297
LONDON OFFICE	102 Jermyn Street, London SW1Y 6EE U.K.	☎71-930-7377 Fax:71-839-2751

B3THG

7.10 Gleichungen

Gleichung 1: Zur Berechnung des Kontrasts γ eines Resists ^[CAM96] , die Dosis D_0 bzw. D_{100} ist definiert in Abbildung 2.	18
Gleichung 2: Abhängigkeit der Schichtdicke t von der Schleudergeschwindigkeit ω , der Viskosität η und dem Substratradius R (s = Polymergehalt, k = const.)	21
Gleichung 3: Auflösungsvermögen	24
Gleichung 4: Schärfentiefe	25
Gleichung 5: Schärfentiefe in Abhängigkeit vom Auflösungsvermögen	25
Gleichung 6: Erreichbare Auflösung bei maskenlithographischen Verfahren im Nahfeldbereich.	27
Gleichung 7: Darstellung von Silazanen durch Ammonolyse von Chlorsilanen mit Stickstoff und anschließende Kondensation ^[KRO00]	37
Gleichung 8: Mögliche Vernetzungsreaktionen von Aminosilanen, a) Kondensation mit Silylaminen unter Bildung von Ammoniak, b) Dehydrokopplung ^[KRO00]	38
Gleichung 9: Coammonolyse von Dichlordimethylsilan und Dichlormethylvinylsilan.	50
Gleichung 10: Mechanismus der Insertion der Isocyanat-Gruppe in die Silazan-Kette	51
Gleichung 11: Lambert-Beersches Gesetz, ε = Absorptionskoeffizient, C = Konzentration der Probe, l = Länge der Absorptionsstrecke, T = Transmission, A = Absorption	63
Gleichung 12: Allgemeine Funktion für die Intensität in Abhängigkeit von der Spiegelauslenkung (Interferogramm)	68
Gleichung 13: Fouriertransformation des Interferogramms	68
Gleichung 14: Öffnungswinkel des Strahlungskegels relativistischer Elektronen	74
Gleichung 15: Strahlungsleistung und kritische Wellenlänge eines Synchrotrons.	74
Gleichung 16: Massenabsorptionskoeffizient σ ($c(\lambda)$ = wellenlängenabhängige Konstante, ρ = Dichte des Materials, Z = Ordnungszahl, λ = Wellenlänge)	75
Gleichung 17: Berechnung des Kontrastes für den ABSE Precursor	100

7.11 Tabellen

Tabelle 1:	Vergleich der (ersten) Bindungsenergien (in kJ) verschiedener Verbindungen des Siliziums bzw. des Kohlenstoffs ^[FRI173]	36
Tabelle 2:	Eigenschaften des anorganischen Polymers Ceraset [®] ^[LAN96]	48
Tabelle 3:	Vorschläge des Herstellers für Substanzen, die als Lösungsmittel für Ceraset [®] in Frage kommen.	49
Tabelle 4:	Einige physikalische Eigenschaften des Polymers NCP-200	54
Tabelle 5:	Einige Eigenschaften des präkeramischen Polymers ABSE [®]	55
Tabelle 6:	Wichtige Daten zum Vergleich der verschiedenen eingesetzten Synchrotronstrahlquellen.....	72
Tabelle 7:	Strukturgeometrien und deren Variationen auf der verwendeten Maske.	76
Tabelle 8:	Relevante Daten der verwendeten Lösungsmittel ^l	81
Tabelle 9:	Eignung der Polymere für die Lösungs- bzw. Schichtherstellung	88
Tabelle 10:	Gemessene Leistung der verwendeten Lampe bei den durch Sensoren zugänglichen Wellenlängen.....	95
Tabelle 11:	Zur Berechnung der Bestrahlungsdosis verwendete Summenformeln.	97
Tabelle 12:	Abhängigkeit der eingestrahlten Dosis von der Filterdicke.....	99
Tabelle 13:	FTIR-Absorptionsbanden der Silazane ^{'''}	111
Tabelle 14:	Spektrale Energieverteilung der eingesetzten UV-Tauchlampe.....	150

7.12 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Spektrum einer Quecksilberdampfampe	14
Abbildung 2:	Verbleibende Schichtdicke nach der Entwicklung über der logarithmisch aufgetragenen Belichtungsenergie [a) Positivresist b) Negativresist].	18
Abbildung 3:	Schematische Darstellung des Spincoatingprozesses.	20
Abbildung 4:	Foliengießbank nach dem Doctor-Blade-Prozess.....	22
Abbildung 5:	Strahlengang unterschiedlicher Lithographiearten.....	23
Abbildung 6:	Zum Auflösungsvermögen, bei zu geringem Abstand zwischen den Maskenöffnungen überlappen die Lichtpunkte (rechts).....	24
Abbildung 7:	Zur Veranschaulichung der Schärfentiefe eines abbildenden Systems, f = Brennweite, $\delta \leq \Delta f$ scharfe Abbildung (oben), $\delta > \Delta f$ unscharfe Abbildung (unten)...	26
Abbildung 8:	Abstrahlungscharakteristik von Elektronen auf einer Kreisbahn: links für $\vec{v} \ll \vec{c}$, rechts für $\vec{v} \rightarrow \vec{c}$	29
Abbildung 9:	Charakteristisches Aussehen einer Synchrotronanlage, hier ANKA. Von den Ablenk-magneten (gelb) leiten die beamlines die Strahlung zu den Experimenten (türkis).....	30
Abbildung 10:	Schema eines Röntgenscanners. Am Ende des Strahlrohres enthält eine Druckkammer einen vertikal beweglichen Tisch.	30
Abbildung 11:	Beispiel einer beamline für die Röntgentiefenlithographie, ANKA Litho II.	31
Abbildung 12:	Darstellung der allg. Struktur von a) ring- und b) kettenförmigen Poly(organo)silanen)	34
Abbildung 13:	Bildung von Poly(carbosilanen) aus Poly(methylsilan) ($R_1 = CH_3$; $n > 2$).....	35
Abbildung 14:	Elektronegativität (nach Pauling) und resultierende Polarität der Si-H und C-H Bindung ^[FRI73]	35
Abbildung 15:	mögliche Mechanismen der Hydrosilylierungsreaktion.	41
Abbildung 16:	Mechanismus der Desaminierungsreaktion.	41
Abbildung 17:	Additionsreaktion zweier Vinylgruppen.	42
Abbildung 18:	Dehydrogenierung von X–H Bindungen.....	42
Abbildung 19:	Radikalischer Mechanismus zur Abstraktion von Methan.....	42
Abbildung 20:	Kopplung von thermogravimetrischer Analyse und Massenspektroskopie des quervernetzten Ceraset [®] -Polymers (s. Abschnitt 4.1.1) abhängig von der Vernetzungstemperatur. (a) TGA und DTA Kurven; (b) Ionenstrom für $m/e=2, 15, 16$ und 17	45
Abbildung 21:	Vorschlag des Materialentwicklers zur Struktur von Ceraset SN [®] bzw. SZ [®] , $R = H$ oder Vinyl, R_1 siehe Text ^[LAN96]	49
Abbildung 22:	Postulierte Verknüpfung der Silazanringe in den KiON Polymeren; $R = CH_3$, $R_1 = Vinyl$	52
Abbildung 23:	Strukturausschnitt des Polycarbosilazans NCP-200 der Firma Nichimen....	54
Abbildung 24:	idealisiertes Strukturelement des Precursors ABSE ^[MOT00]	56
Abbildung 25:	idealisiertes Strukturelement des Precursors ABSE-D.	56

Abbildung 26:	Aufbau des verwendeten UV-Reaktor-Systems und Spektrum des eingesetzten Quecksilberdampfstrahlers. Der Strahlungsanteil mit Wellenlängen kleiner 300 nm wird durch das Kühlwasser und den äußeren Borosilikatglasmantel absorbiert.....	58
Abbildung 27:	PMMA Formteil (links) und Negativform in Silikon (rechts).....	60
Abbildung 28:	Schematische Darstellung möglicher Deformationen von Mikrostrukturen während und nach der Entformung von Elastomeren wie Silikon.....	60
Abbildung 29:	Schematische Darstellung des modifizierten tape casting Verfahrens.	61
Abbildung 30:	Strahlengang des UV-Spektrophotometers Hitachi U-3010.....	64
Abbildung 31:	Skizze zum Aufbau einer Thermogravimetrischen Analysenwaage.	66
Abbildung 32:	Schematischer Aufbau eines mit dem eingesetzten UV/VIS-Spektrometer vergleichbaren Gerätes.....	67
Abbildung 33:	Spektren einiger verfügbarer Strahler für die UV-Lithographie ^[Hön96]	69
Abbildung 34:	Strahlengang der verwendeten UV-Belichtungsanlage ^[Hön96]	70
Abbildung 35:	Details der verwendeten Chrom auf Quarzglasmasken für die UV-Lithographie.	71
Abbildung 36:	Prinzip der Entstehung des Strahlprofils am Synchrotron.....	73
Abbildung 37:	Maskenhalter (links) mit eingebauter RTL-Maske (Gold auf Titan) und Blick in den Röntgenscanner (rechts) mit eingebautem Masken- und Substrathalter (Beamline CAMD XRLM2).....	75
Abbildung 38:	Muster der RTL-Maske, schwarze Bereiche sind transparent (lichtmikroskopische Aufnahme).	76
Abbildung 39:	Ablauf des angepassten Verfahrens zu Mikrolithographie von präkeramischen Polymeren.	80
Abbildung 40:	Änderung der Viskosität (rot) des reinen Ceraset SN durch wiederholtes aufheizen und abkühlen (Schubspannung = 1 Pa) und Vergleich mit der Scherrate (blau).	82
Abbildung 41:	Thermische Vernetzungsgeschwindigkeit bei unterschiedlichen Temperaturen anhand der Viskositätszunahme.	83
Abbildung 42:	Vergleich der Viskosität als Funktion der fotochemischen Vernetzungszeit von reinem und mit verschiedenen Anteilen an Fotostarter vermishtem Ceraset [®]	85
Abbildung 43:	Änderung der Molekulargewichtsverteilung im System ABSE / n-Oktan nach Belichtung im UV-Reaktor. Die untere Abbildung zeigt den Ausschnitt mit höherem Molekulargewicht (M_w) ab $600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ mit angepasster Skalierung.	87
Abbildung 44:	Scherratenabhängigkeit der Viskosität von Ceraset / n-Hexan / Si_3N_4 Suspensionen bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$	89
Abbildung 45:	Abhängigkeit der Schichtdicke beim spincoating von der Umdrehungszahl und dem Lösungsmittelgehalt.	91
Abbildung 46:	Vergleich der UV-Absorptionsspektren von NCP-200, ABSE und Ceraset [®]	93
Abbildung 47:	Verteilung der Lichtleistung abhängig vom Ort des Sensors (F-Strahler bei max. Leistung , Abstand von der Lampe 13 cm, Wellenlänge 365 nm, $[\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}]$).....	95

Abbildung 48:	UV-lithographisch übertragenes Bild der Heizwendelstruktur auf einen Resist aus Ceraset® und ABSE vor der Entwicklung.	96
Abbildung 49:	Aufbau des Bestrahlungspaketes zur Bestimmung des Kontrastes.....	98
Abbildung 50:	Kontrastbestimmung des ABSE Precursors.	100
Abbildung 51:	Abhängigkeit des Entwicklungsvorganges vom Lösungsmittel und der Entwicklungsdauer, Polymer NCP-200.....	102
Abbildung 52:	3d-Profil der Kante einer UV-lithographisch erzeugten Struktur aus NCP-200 nach der Entwicklung (rechts: lichtmikroskopische Aufnahme der Gesamtstruktur).	103
Abbildung 53:	UV-lithographisch im contact mode erzeugte Strukturen in reinem Ceraset®. Belichtungsleistung 60%, Belichtungszeit 5 min, Entwickler: Aceton, Entwicklungszeit 1.5 min.....	104
Abbildung 54:	Dreidimensionale Abbildung (oben links) einer Profilmessung (oben rechts), sowie Darstellung eines Querschnittes (unten) einer durch UV-Lithographie an Ceraset® erzeugten Struktur (vgl. Abbildung 53).....	105
Abbildung 55:	Entwickelte Struktur, deutlich erkennbar ist die durch nicht paralleles UV-Licht entstandene Doppelbelichtung (Material Ceraset® + ABSE, Entwickler n-Hexan, vgl. auch Abbildung 48).....	106
Abbildung 56:	Durch Bestrahlung von ABSE-Polymer abgebildete Struktur der RTL-Maske nach Entwicklung in Aceton durch abspülen (Tiefendosis $5 \text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$, Schichtdicke $20 \mu\text{m}$).	107
Abbildung 57:	Vergleich der Polymere NCP-200 (links, $12 \mu\text{m}$ Strukturhöhe) und ABSE (rechts, $50 \mu\text{m}$ Strukturhöhe).	107
Abbildung 58:	Bestimmung eines Aspektverhältnisses von ca. 5 aus Profildaten des FRT-Microglider-Systems, (ABSE-Polymer, Tiefendosis $5 \text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$, Schichtdicke ca. $50 \mu\text{m}$ aus Balkenstruktur).	108
Abbildung 59:	Vergleich zweier Detailstrukturen, links Si_3N_4 -gefülltes ABSE-Polymer, Strukturhöhe ca. $100\mu\text{m}$, rechts ungefülltes ABSE-Polymer, Strukturhöhe ca. $50 \mu\text{m}$	109
Abbildung 60:	Sternstruktur, Strukturhöhe $100\mu\text{m}$, Material: Si_3N_4 gefülltes ABSE Polymer, Bestrahlungsdosis $1590 \text{ mA}\cdot\text{min}$	109
Abbildung 61:	FTIR-Spektren der identifizierten gasförmigen Pyrolyseprodukte von Ceraset®.....	110
Abbildung 62:	3d-Darstellung der FTIR-Spektren der Gasphase bei TG-Untersuchung von reinem Ceraset (Heizrate $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, Argonatmosphäre).	112
Abbildung 63:	TGA und DSC-Kurve der Pyrolyse von Ceraset® unter Argon bis $1100 \text{ }^\circ\text{C}$	113
Abbildung 64:	Vergleich der DSC-Kurven von reinem und mit thermischem Starter versetztem ABSE, Heizrate $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$	114
Abbildung 65:	Fotografische Bilder einer durch Silikonabformung hergestellten Freiformstruktur und dreidimensionale Darstellung der Topografiemessungen.	115
Abbildung 66:	Darstellung einiger verwendeter Heizprogramme für die Pyrolyse von ABSE.....	116
Abbildung 67:	3d-Profil einer Strukturkante nach der Pyrolyse (vgl. Abbildung 52).....	116
Abbildung 68:	Lichtmikroskopische Aufnahmen von Stern- und Ringstrukturen nach der Pyrolyse (ABSE, $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ an Luft). Strukturhöhe bis zu $50 \mu\text{m}$	117

Abbildung 69:	Ablauf des Verfahrens zur Mikrostrukturierung präkeramischer Polymere mit Hilfe der Röntgentiefenlithographie.	120
Abbildung 70:	Herstellung mikrostrukturierter keramischer Bauteile durch Silikonabformung.	122
Abbildung 71:	Fließverhalten von dilatanten (DR), Newtonschen (N), strukturviskosen Flüssigkeiten (ST), Bingham'schen Medien (B) und plastischen Massen (P).	125
Abbildung 72:	Scherratenabhängigkeit der Viskosität einer newtonschen Polymerlösung mit zunehmendem Füllergehalt.	126
Abbildung 73:	Screenshots der Dosesim Software zur Berechnung des Bestrahlungsaufwandes mit angepasster Materialdatenbank.	129
Abbildung 74:	Protokoll des Litop-Programms zur Bestimmung des Bestrahlungsaufwandes.	130
Abbildung 75:	Protokoll des Dosesim-Programms zur Bestimmung des Bestrahlungsaufwandes (dose current).	131
Abbildung 76:	Balkenstrukturen nach der Pyrolyse von strukturierten ABSE Proben.	132
Abbildung 77:	Vergrößerte Abbildung der Balkenstruktur. Gemessene Breite des Balkens nach der Pyrolyse 5.7 µm, Länge 72 µm.	132
Abbildung 78:	3d-Darstellung der FTIR-Spektren der Gasphase bei TG-Untersuchung von reinem Ceraset (Heizrate 5K·min ⁻¹ , Argonatmosphäre).	133
Abbildung 79:	TGA und DSC-Kurve der Pyrolyse von Ceraset [®] unter Argon bis 1100 °C.	133
Abbildung 80:	3d-Darstellung der FTIR-Spektren der Gasphase bei TG-Untersuchung von Ceraset + 0.5 Gew.% DCP (Heizrate 5K·min ⁻¹ , Argonatmosphäre).	134
Abbildung 81:	TGA und DSC-Kurve der Pyrolyse von Ceraset [®] mit 0.5 Gew.% DCP unter Argon bis 1100 °C.	134
Abbildung 82:	3d-Darstellung der FTIR-Spektren der Gasphase bei TG-Untersuchung von reinem ABSE (Heizrate 5K·min ⁻¹ , Stickstoffatmosphäre).	135
Abbildung 83:	TGA und DSC-Kurve der Pyrolyse von ABSE unter Stickstoff bis 1100 °C.	135
Abbildung 84:	3d-Darstellung der FTIR-Spektren der Gasphase bei TG-Untersuchung von ABSE + 0.5 Gew.% DCP (Heizrate 5K·min ⁻¹ , Stickstoffatmosphäre).	136
Abbildung 85:	TGA und DSC-Kurve der Pyrolyse von ABSE mit 0.5 Gew.% DCP unter Stickstoff bis 1100 °C.	136
Abbildung 86:	FTIR-Referenzspektren für NH ₃ (unten) und CH ₄ (oben).	137
Abbildung 87:	UV-Absorptionsspektrum von reinem NCP-200 Polymer (PMMA Küvette).	138
Abbildung 88:	UV / VIS-Absorptionsspektrum von reinem Ceraset [®] -Polymer (Quarz-Küvette).	138
Abbildung 89:	UV / VIS-Absorptionsspektrum von reinem ABSE-Polymer (Quarz-Küvette).	139
Abbildung 90:	UV / VIS-Absorptionsspektrum von ABSE-Polymer, gelöst in n-Oktan (Quarz-Küvette).	139
Abbildung 91:	UV / VIS-Absorptionsspektrum von reinem n-Oktan Polymer (Quarz-Küvette).	140
Abbildung 92:	UV-Absorptionsspektrum der verwendeten Quarz-Küvette.	140
Abbildung 93:	UV-Absorptionsspektrum der verwendeten PMMA-Küvette.	141

Abbildung 94:	Extinktionsspektrum von DCP in n-Hexan.	141
Abbildung 95:	DSC-Messung zur Heizratenabhängigkeit des Schmelzpunktes von reinem ABSE.....	142
Abbildung 96:	Heizratenabhängigkeit der DSC-Messungen von reinem Ceraset®.....	142
Abbildung 97:	Heizratenabhängigkeit der DSC-Messungen von reinem KiON VL-20 Polymer.	143
Abbildung 98:	Chargenabhängigkeit auf die DSC-Messung des KiON VS-20 Polymers.	143
Abbildung 99:	FT-IR Spektrum von Ceraset® im Ausgangszustand und nach Vernetzung bei 230, 250 und 270 °C.	145
Abbildung 100:	TGA-MS Analyse des Ceraset® Polymers. Vernetzungstemperatur 260 °C (durchgezogene Linie) bzw. 400 °C (gestrichelte Linie), Heizrate 5K/min, Atmosphäre Argon.	146
Abbildung 101:	²⁹ Si-SSNMR Spektrum der Pyrolyse unter NH ₃ bis 1000 °C, und unter Ar bis 1600 °C.....	147
Abbildung 102:	²⁹ Si-SSNMR Spektrum der Pyrolyse unter Argon bis 1600 °C.	148
Abbildung 103:	Röntgendiffraktometrische Aufnahme von Ceraset®, pyrolysiert unter Ammoniak bis 1000°C und unter Argon bis 1600°C.	149
Abbildung 104:	XRD Spektren von Proben, die a) unter Stickstoff und b) unter Argon pyrolysiert wurden.	149

Abkürzungsindex

<i>A</i>	Absorption
<i>d</i>	Abstand Optik – Substrat
ABSE	ammonolysiertes Bis(dichlormethylsilyl)ethan
ANKA	Ångströmquelle Karlsruhe
x_{\min}	Auflösungsvermögen des Systems
@	bei
\vec{a}	Beschleunigung
<i>f</i>	Brennweite
CAMD	Centre for Advanced Microsystem Devices
CIM	ceramic injection moulding
DUV	deep UV
ε	Dekadischer Absorptionskoeffizient
ρ	Dichte
DCP	Dicumylperoxid
DSC	Differential Scanning Calorimetrie
\vec{E}	Elektrisches Feld
ELSA	Elektron-Stretcher Anlage
<i>E</i>	Energie
Δ	Energiezufuhr
EVA	Ethylen / Vinylacetat-Copolymer
EUV	extremes UV
FTIR	Fouriertransformations-Infrarot-(Spektroskopie)
\vec{v}	Geschwindigkeit
Gew.%	Gewichtsprozent
I_0	Intensität des eingestrahnten Lichts
I_t	Intensität des transmittierten Lichts
γ	Kontrast eines Resists
<i>C</i>	Konzentration
λ_c	Kritische Wellenlänge
ccm	Kubikzentimeter
<i>l</i>	Länge der Absorptionsstrecke

\vec{c}	Lichtgeschwindigkeit
LIGA	Lithographie, Galvanoformung und Abformung
\vec{B}	Magnetisches Feld
m	Masse
m_e	Masse des Elektrons
σ	Massenabsorptionskoeffizient
D_{100}	Maximale Bestrahlungsdosis
MEMS	Mikro elektromechanische Systeme
MST	Mikrosystemtechnik
D_0	Minimale Bestrahlungsdosis
Mw	Molekulargewicht
α, ψ	Öffnungswinkel
Z	Ordnungszahl
R_n	Organischer Rest
pm	Picometer
PMMA	Poly(methyl)methacrylat
r	Radius
RTL	Röntgentiefenlithographie
Δf	Schärfentiefe
τ	Scherrate
S	Spektrum
P	Strahlleistung
k	Technischer Parameter, Konstante
TGA	Thermogravimetrische Analyse
T	Transmission
UV	Ultraviolett
U/min	Umdrehungen pro Minute
Vol.%	Volumenprozent
λ	Wellenlänge
$c(\lambda)$	Wellenlängenabhängige Konstante
$\bar{\nu}$	Wellenzahl

Schlagwortregister

A	
ABSE	55
ABSE-D	56
Absorption	19, 36, 63, 111, 145
Aspektverhältnis	7, 12, 17, 106
C	
casting	21, 90, 106
Ceraset	47
CIM	12
contact printing	23, 26
crosslinking	16, 40, 41, 43, 45, 56, 85, 92, 94, 100, 145
F	
Fotoresist	13, 16
K	
KiON VL-20	52
KiON VS-20	53
L	
LIGA Verfahren	11
M	
Mikrosystemtechnik	7, 17
Müller-Rochow-Synthese	33
N	
NCP-200	54
Negativresist	16
newtonsches Verhalten	20
P	
Positivresist	16
Precursor	8
projection printing	23
proximity printing	23
Q	
Quecksilberdampflampe	14
R	
Resist	16
S	
scannende Verfahren	15, 23
spincoating	20
Synchrotron	15
T	
tape casting	22, 61, 90, 92
U	
UV-Strahlung	14
W	
Wafer	26

Veröffentlichungen

Folgende Veröffentlichungen wurden im Zusammenhang mit den in dieser Arbeit beschriebenen Ergebnissen durchgeführt:

- [HAN02b] *'Microstructuring of Preceramic Polymers'*; T. Hanemann, M. Ade, M. Börner, J. Haußelt, G. Motz, M. Schulz; *Advanced Engineering Materials*, 11, (869) **2002**.
- [SCH02a] *'UV- and Deep X-Ray Lithography on Preceramic Polymers'*; M. Schulz, T. Hanemann, J.H. Haußelt und G. Motz ; *Werkstoffwoche 2002*; München 30.09.-02.10.**2002**
- [SCH02] *'New Resist Materials for Deep X-ray Lithography'*; M. Schulz, M.Börner, J. Göttert, T. Hanemann, J. Haußelt; 1st ANKA users meeting; Karlsruhe, 16./17 Sept. **2002**.
- [SCH02b] *'Preceramic Polymers in UV- and X-ray Lithography'*; M. Schulz, T. Hanemann, J. Haußelt, G.Motz; *Junior Euromat 2002*; Lausanne, Schweiz 02.-05. Sept. **2002**
- [HAN02c] *'Mikrostrukturierung von präkeramischen Polymeren'*; T. Hanemann, M. Schulz, M. Ade; *Arbeitskreistreffen Polymerkeramik 2002*; Dübendorf, Schweiz, 22.05.**2002**
- [HAN02d] *'Controlled Crosslinking of Polyureasilazane'*; T. Hanemann, M. Schulz, M. Ade; *Tagungsband Werkstoffwoche 2001*; München 01.-04.10.**2001**
- [HAN99] *'Preceramic Polymers as Negative Resist Materials (A New Route to Ceramic Micro Components)'*; T. Hanemann, M. Schulz, J.H. Hausselt; *Tagungsband Bayreuth Polymer & Materials Symposium (BPS '99)*; Bayreuth,11.-13.04.**1999**
- [HAN97] *'UV- and Deep X-ray Lithography on Preceramic Polymers'*; T. Hanemann, J. Haußelt, M.Schulz; *American Chemical Society*; Aug. **1998**

Literaturverzeichnis

- [IVA02] Internetseite der IVAM; www.ivam.de; November **2002**
- [VDI02] mst news, Heft 2/2002, Seite 43. Hrsg.: VDI/VDE-TZ, Teltow
- [BEN01] ‚Pulverspritzgießen in der Mikrotechnik‘; Tobias Benzler; Dissertation Uni Freiburg; **2001**
- [BEN99] ‚MicroMIM und MicroCIM‘; Benzler, T., Plotter, V.; Ingenieur-Werkstoffe (**1999**) 8, S. 16-17
- [STA96] ‚Abformung keramischer Mikrostrukturen durch die LIGA-Technik‘; M. Stadel, H. Freimuth; Keramische Zeitschrift 12.**1996**.
- [BEC86] ‚Fabrication of microstructures with high aspect ratios and great structural heights by synchrotron radiation lithography, galvanofarming, and plastic moulding (LIGA process).‘; E.W. Becker, W. Ehrfeld, D. Münchmeyer; P. Hagmann, A. Manner; Microelectronic Engineering, 4(**1986**) S.35-56
- [WEH02] ‚Was ist »Mikrosystemtechnik«?‘; Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Wehl; FH Heilbronn <http://www.mm.fh-heilbronn.de/wehl/mst/mst-def2.htm> ; November **2002**
- [BLE91] ‚Stand und Entwicklungsziele des LIGA-Verfahrens zur Herstellung von Mikrostrukturen‘; Peter Bley; KfK-Nachrichten 2-3/**91**.
- [HAN97] ‚UV- and deep X-ray Lithography on preceramic polymers‘; T. Hanemann, J. Haußelt; Polymer Preprints, 39(2), 659 (**1998**).
- [RAI97] ‚Handbook of Microlithography, Micromachining and Microfabrication‘; P. Rai-Choudhury (Ed.); SPIE Press; **1997**
- [LEE01] ‚Optical Lithography‘; Jeong-Bong Lee; CAMD Summer School **2001**
- [STI02] ‚Prozessorgeflüster‘; A. Stiller; c’T Magazin für Computertechnik; Heinz Heise GmbH&Co.KG;18/**2002**
- [KIR98] ‚Photolithography Simulation‘; Heinrich Kirchauer; Dissertation TU Wien, **1998**
- [SCH00] Persönliche Korrespondenz mit Andreas Schubauer, Productmanager ACS Coatingsystems; Firma Süss Microtec AG; **2000**
- [EMS58] ‚Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk‘; A.G. Emslie et al.; Journal of Applied Physics V29 (**1958**) Nr. 5, S. 858 – 862

- [ACR60] ,*On the Flow of a Non-Newtonian Liquid on a Rotating Disk*'; A. Acrivos et al.; Journal of Applied Physics V31 (1960) Nr. 6, S. 963 – 968
- [MEY78] ,*Characteristics of resist films produced by spinning*'; Dietrich Meyerhofer, Journal of Applied Physics V49 (1978) Nr. 7, S. 3993 – 3997
- [JUD02] ,*Introduction to Micromachining and MEMS*'; Jack W. Judy; University of California, Herbst **2002**
- [HAU00] ,*Keramische Werkstoffe der Mikrotechnik*'; Vorlesung Prof. J.H. Hausselt, IMTEK Freiburg; WS **2000/2001**
- [CAM96] ,*The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication*'; S.A. Campbell; Oxford University Press **1996**;
- [MEN01] ,*Microsystem Technologies*'; W. Menz, J. Mohr, O. Paul; Wiley-VCH, **2001**
- [GER93] ,*Physik*'; Ch. Gerthsen, H. Vogel; Springer Verlag; 17. Aufl. **1993**
- [LAR97] Larmor, J.; Phil. Mag. 44, 503; **1897**
- [GOE01] ,*Micromachining using deep and ultra-deep X-ray Lithography*'; Jost Goettert; CAMD; Summer School **2001**
- [WIN94] ,*Synchrotron Radiation Sources*'; Herman Winick (Editor); World Scientific Publishing Company Pte. Ltd., Singapur (**1994**).
- [MOH00] ,*Röntgentiefenlithographie an ANKA*'; J. Mohr, S. Achenbach, M. Börner, F.J. Pantenburg, V. Saile; FZK Nachrichten; 4/**2000**
- [KRI96] ,*Silicon in Polymer Synthesis*', H.R. Kricheldorf (Ed.), Springer-Verlag **1996**, Kapitel 4, P.Kochs (Autor)
- [ALL61] A.L. Allred, Journal of Inorganic Nucleus Chemistry 117, (**1961**) 215
- [HOP02] <http://www.periodensystem.info/>; November **2002**
- [FRI73] ,*Zur Chemie der Carbosilane*'; Gerhard Fritz; Chemiker Zeitung, 97 Jg. (**1973**) Nr. 3
- [GON95] ,*Manufacture of Monolithic Ceramic Bodies from Polysilazane Precursor*'; M.F. Gonon, G. Fantozzi, M. Murat, J.P. Disson; Journal of the European Ceramic Society, 15 (**1995**) 591
- [BAY95] ,*Hochleistungskeramiken aus polymeren Precursoren*'; Produktbeschreibung; Bayer AG; **06.95**.
- [KLI86] ,*Acyclische und cyclische Silazane*'; Dissertation Dipl. Chem. U. Kliebisch, Göttingen **1986**
-

-
- [JAF64] ,*Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*'; H.H. Jaffé, Milton Orchin; John Wiley and Sons, Inc.; **1964**
- [BIL95] ,*Precursor-Derived Covalent Ceramics*'; J. Bill, F. Aldinger; *Advanced Materials* **1995**, 7, No.9
- [BAY97] ,*Industrielle Anwendungen für SiBN[®]- Keramik aus Präkeramischen Polymeren*'; Forschungsberichte der DKG; Bayer AG, CFI GmbH&Co.KG; S. 117-131; **1997**
- [LI01] ,*Thermal cross-linking and pyrolytic conversion of poly(ureamethylvinyl)silazanes to silicon-based ceramics*'; Ya-Li Li, Erwin Kroke,; *Applied Organometallic Chemistry* **2001**, 15
- [HAR00] ,*Preparation of Si(B)CN Coatings on Carbon-Carbon Composite Material by dip-coating and Polymer Pyrolysis*'; Rahul Harshe; Indian Institute of Technology; **2000**
- [MAT00] Persönliche Korrespondenz mit Roger Matsumoto; AlliedSignal; **2000**
- [LAN96] ,*CERASETTM Inorganic Polymers*'; Technical Bulletin; Lanxide Performance Materials, Inc.; **1996**
- [SCH97] ,*Fabrication of CMCs and MMCs using Novel Processes*'; Schiroky, Miller, Aghajanian, Fareed; *Key Engineering Materials*, Vols. 127 –131, **1997**
- [SCH91] ,*Silicon nitride ceramics from isocyanate- and isothiocyanate-modified polysilazanes*'; J. M. Schwark; US Patent 5,001,090; **1991**
- [SCH92] ,*Isocyanate-modified polysilazanes: conversion to ceramic materials*'; J.M. Schwark, M.J. Sullivan; *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Vol. 271, **1992**
- [KIO01] ,*KiONTM Polysilazanes*'; KiON Corp.; 04.**2001**
- [LUK01] Persönliche Korrespondenz mit Alex Lukacs; KiON Corp.; **2001**
- [NIC95] Produktinformation ,NCP-200'; Nichimen Europe plc; **1995**
- [RIE95] ,*Polymer-Derived Si-Based Bulk Ceramics, Part I...*'; R.Riedel, M.Seher, J.Mayer, V.Szabo; *Journal of the European Ceramic Society*, 15 (**1995**) 703
- [MOT00] ,*Synthese und Charakterisierung von Si-C-N-Modellpolymeren zur Herstellung neuer Precursorkeramiken*'; S. Traßl, J. Hacker, W. Weibelzahl, IMA Bayreuth; **2000**
- [MOT02] ,*Synthese und Charakterisierung von Si-C-N-Modellpolymeren zur Herstellung neuer Precursorkeramiken*'; G. Motz, IMA Bayreuth; **2002**
-

- [PES01] ,*UV-Labortauchlampen und Reaktorsysteme*'; UV-Consulting Peschl, Mainz; Produktbeschreibung und Betriebsanleitung; **2001**
- [HAN02a] ,*Laser micromachining and light induced reaction injection molding as suitable process sequence for the rapid fabrication of microcomponents*'; T. Hanemann, W. Pfleging, J. Haußelt, K.-H. Zum Gahr; *Microsystem Technologies*, 7, 209 (**2002**)
- [PFL02] ,*Laser micromachining of polymeric mold inserts for rapid prototyping of PMMA-devices via photomolding*'; W. Pfleging, T. Hanemann, W. Bernauer, M. Torge; *Laser Applications in Microelectronic and Optoelectronic Manufacturing VII, Proc. SPIE, 4637, Photon Processing in Microelectronics and Photonics*, Editors: M.C. Gower, K. Sugioka, J. J. Dubowski, **2002**, 318-329.
- [MET89] ,*Thermosystem FP900*'; Bedienungsanleitung; Mettler Toledo AG, Greifensee - Schweiz; **1989**.
- [HES95] ,*Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*'; Hesse, Meier, Zeeh; Thieme Verlag, 5. Auflage, **1995**
- [HÖN96] ,*UV-Technologie, Geräte und Anwendungen*'; Produktbeschreibung; Dr. Hönle AG, München; **1996**.
- [ZAN98] ,*Das Entwicklungsverhalten komplexer LIGA-Mikrostrukturen*'; J. Zanghellini, A.El-Kholi, J. Mohr; *Wissenschaftlicher Bericht FZKA 6114*; **1998**
- [MER01] ,*ChemDAT* Die Merck Chemie Datenbank; Merck KgaA; Version 2.2.5; April **2001**
- [ROE95] CD Römpp Chemie Lexikon – Version 1.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag **1995**
- [HAN02b] ,*Microstructuring of Preceramic Polymers*'; T. Hanemann, M. Boerner, G. Motz, M. Schulz; *Advanced Engineering Materials*, 4(11), 869-873 (**2002**)
- [MOT02a] Persönliche Korrespondenz mit G. Motz; IMA Bayreuth; **2002**
- [WIC02] ,*Principle investigations of sub- μ Al_2O_3 -particeles filled SU-8 X-ray resist for patterning microstructures*'; Diplomarbeit G.Wiche betreut durch J.Götttert, C.Müller, T.Hanemann, W.Menz; IMTEK Freiburg, CAMD Louisiana, USA; **2002**
- [SCH02a] ,*UV- and Deep X-Ray Lithography on Preceramic Polymers*'; M. Schulz, T. Hanemann, J.H. Haußelt und G. Motz ; *Werkstoffwoche 2002*; München 30.09.-02.10.**2002**
- [SCH02] ,*New Resist Materials for Deep X-ray Lithography*'; M. Schulz, M.Börner, J. Götttert, T. Hanemann, J. Haußelt; 1st ANKA users meeting; Karlsruhe, 16./17. Sept. **2002**

- [HAN99] ,*Preceramic Polymers as Negative Resist Materials (A New Route to Ceramic Micro Components)*; T. Hanemann, M. Schulz, J.H. Hausselt; Tagungsband Bayreuth Polymer & Materials Symposium (BPS '99); Bayreuth, 11.-13.04. **1999**
- [LUE97] ,*Synthesis and Characterization of Silazane-Based Polymers as Precursors for Ceramic Matrix Composites*; Lücke, Hacker, Suttor, Ziegler; Applied Organometallic Chemistry, Vol. 11, 181-194, **1997**
- [NOR56] ,*The photochemical decomposition of dicumyl peroxide and cumene hydroperoxide in solution*'; R.G.W. Norrish, F.R.S. und M.H. Searby; Proceedings of the Royal Society of London; 237 (**1956**)
- [KRO00] ,*Silazane derived ceramics and related materials*'; Kroke, Li, Konetschny, Lecomte, Fasel, Riedel; Materials Science & Engineering; R26 Nos. 4-6, 3. April **2000**
- [RIE00] ,*Novel Transparent Polysilazane Glass: Synthesis and Properties*'; Li, Riedel, Steiger von Seggern; Advanced Engineering Materials **2000**, 2, No.5
- [??287] ,*On The Ultrastructure Processing of Ceramics: FT-IR Studies of Dimethylsilylene and Methylsilylene Si-N Polymers*'; Polymer Material Science Engineering Vol. 57, 97 – 100, **1987**
- [MAT90] ,*Crystallization of pyrolyzed polysilazanes*'; R. L. K. Matsumoto; Materials Research Society Symposium Proceedings Vol 180, **1990**
- [SCH02b] ,*Preceramic Polymers in UV- and X-ray Lithography*'; M. Schulz, T. Hanemann, J. Haußelt, G.Motz; Junior Euromat 2002; Lausanne, Schweiz 02.-05. Sept. **2002**
- [HAN02c] ,*Mikrostrukturierung von präkeramischen Polymeren*'; T. Hanemann, M. Schulz, M. Ade; Arbeitskreistreffen Polymerkeramik 2002; Dübendorf, Schweiz, 22.05. **2002**
- [HAN02d] ,*Controlled Crosslinking of Polyureasilazane*'; T. Hanemann, M. Schulz, M. Ade; Tagungsband Werkstoffwoche 2001; München 01.-04.10. **2001**