



Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6998

**Röntgenlithographie,
Vernetzungs- und
Pyrolyseverhalten des
präkeramischen Polymers
ABSE**

R. Heldele

Institut für Materialforschung

Juni 2004

Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6998

**Röntgenlithographie, Vernetzungs- und
Pyrolyseverhalten des präkeramischen
Polymers ABSE**

Richard Heldele

Institut für Mikrosystemtechnik

Diplomarbeit

an der

Fakultät für Angewandte Wissenschaften,
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
2004

Impressum der Print-Ausgabe:

**Als Manuskript gedruckt
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

urn:nbn:de:0005-069988

Kurzfassung

Neben dem in der Industrie mittlerweile etablierten Hoch- und Niederdruck-Mikrospritzgießen keramischer Feedstocks existieren nur wenige Verfahren, wie die elektrophoretische Abscheidung, die Potential für die Fertigung keramischer Mikrostrukturen aufweisen. Durch die Nutzung lithographischer Strukturierungsverfahren, die die Grundlage für den Erfolg der Mikroelektronik und Mikrosystemtechnik darstellen, können keramische Mikrostrukturen mit einer geringen Linienbreite und einem hohen Aspektverhältnis im Nutzen hergestellt werden.

Die Strukturierbarkeit des keramischen Vorläuferpolymers ABSE konnte in früheren Arbeiten nachgewiesen werden. Zur Ermittlung der optimalen Lithographieparameter ist die Kenntnis des Vernetzungsverhaltens dieses neuartigen Negativ-Resists essentiell. Diverse spektroskopische Methoden wurden zur Untersuchung des photochemischen Vernetzungsmechanismus in der vorliegenden Diplomarbeit eingesetzt.

Die starke Schrumpfung des präkeramischen Polymers während der Pyrolyse führt häufig zur Zerstörung der Mikrostrukturen auf Wafern (Al_2O_3 , Si). Arteigene Substrate wurden durch verschiedene Gießverfahren hergestellt. Diese Substrate unterliegen der gleichen Schrumpfung während der Pyrolyse und gewährleisten so den Erhalt der Mikrostrukturen. Das Einbringen von Siliziumnitrid in die polymere Matrix ermöglicht die Verringerung des Pyrolyseschrumpfes. Es konnte gezeigt werden, dass die Art der Dispersionsaufbereitung großen Einfluss auf die Prozesseigenschaften hat.

X-ray lithography, crosslinking and pyrolysis behaviour of the preceramic polymer ABSE

Low- and high pressure micro ceramic injection molding is the only fabrication method established in the industrial process. There are only a few techniques, besides electrophoretic deposition, that offer the potential for manufacturing ceramic micro parts. The success of microelectronics and microsystem technologies are based on the development of various lithographic methods. These could be used to fabricate high aspect ratio ceramic components with minimal line width.

Former work demonstrated that the preceramic polymer ABSE is structurable through x-ray lithography. Since ABSE is a novel negative resist the knowledge of its crosslinking behaviour for optimization of lithographic parameters is essential. The photochemical crosslinking was investigated in this present diploma thesis by various spectroscopic methods.

Ceramic precursors often show massive shrinkage during pyrolysis. This leads to the destruction of microstructures on wafers (Al_2O_3 , Si). Hence, to guarantee dimensional reproducibility, new substrates out of the same material were manufactured through several casting processes. Adding silicon nitride to the polymeric matrix leads to lower shrinkage in the pyrolysis step. It was shown that the way of conditioning the dispersions is of important influence to the process.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Röntgentiefenlithographie.....	3
2.2	Spektroskopie.....	4
2.2.1	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR).....	4
2.2.2	Raman-Spektroskopie.....	5
2.2.3	Kernresonanz-Spektroskopie (NMR).....	5
2.3	Rheologie.....	7
2.4	Sedimentation von Partikeln in laminaren Strömungen.....	9
2.5	Foliengießen.....	11
3	Materialien	13
3.1	Präkeramische Polymere.....	13
3.1.1	ABSE.....	13
3.1.2	Ceraset.....	14
3.2	Dicumylperoxid.....	15
3.3	Siliziumnitrid.....	16
4	Experimentelle Vorgehensweise	17
4.1	Aufklärung der photochemischen Quervernetzung von ABSE.....	17
4.1.1	Probenherstellung.....	17
4.1.2	Bestrahlung.....	18
4.1.3	Spektroskopische Analyse.....	19
4.2	Substratherstellung.....	19
4.2.1	Gießverfahren.....	20
4.2.2	Foliengießen.....	22

4.3	Nachbehandlung der Proben.....	25
4.4	Mikrostrukturierung durch Synchrotronstrahlung.....	26
4.4.1	Herstellung röntgentiefenlithographisch strukturierbarer Schichten	26
4.4.2	Röntgentiefenlithographie	27
4.4.3	Entwicklung der Mikrostrukturen	28
4.5	Pyrolyse	28
4.6	Charakterisierung der Proben	29
4.6.1	Oberflächenbeschaffenheit.....	29
4.6.2	Mikrohärte	29
4.6.3	Dichte und Porosität	30
4.6.4	Rheologie.....	30
4.6.5	Partikelgrößenanalyse.....	30
5	Ergebnisse	32
5.1	Photochemischer Quervernetzungsmechanismus.....	32
5.1.1	FTIR	33
5.1.2	FTIR Raman	35
5.1.3	NMR	36
5.2	Substratherstellung	38
5.2.1	Charakterisierung der Dispersionen	38
5.2.2	Charakterisierung der hergestellten Substrate	45
5.3	Mikrostrukturierung durch Synchrotronstrahlung.....	56
5.3.1	Ermittlung der notwendigen Strahlungsdosis.....	56
5.3.2	Berechnung des Strahlungsaufwandes bei pulvergefüllten Schichten	57
5.4	Charakterisierung der Mikrostrukturen	59
5.4.1	Lichtmikroskopische Aufnahmen	59
5.4.2	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen.....	60
6	Diskussion	63
6.1	Spektroskopische Untersuchungen.....	63
6.2	Substratherstellung	64

6.2.1	Einfluss der eingesetzten Materialien	64
6.2.2	Einfluss der Sedimentation auf das Pyrolyseverhalten.....	66
6.2.3	Einfluss der US-Dispergierung auf die Partikelgrößenverteilung des Si ₃ N ₄ -Pulvers.....	68
6.2.4	Gießverfahren	69
6.2.5	Foliengießen	72
6.2.6	Schrumpfungsverhalten während der Pyrolyse	77
6.3	Mikrostrukturierung und Entwicklung	80
6.3.1	Beurteilung der Mikrostrukturen	80
7	Zusammenfassung und Ausblick	82
8	Anhang	86
8.1	Mess- und Analysemethoden.....	86
8.2	Schlittengeschwindigkeit in Abhängigkeit der Versorgungsspannung ...	89
8.3	Diagramme zur Quecksilberporosimetrie	90
8.4	Berechnung der stöchiometrischen Anteile	91
8.5	Oberflächentopographie.....	92
8.6	Datenblatt UBE-Si ₃ N ₄ -Pulver.....	93
9	Literaturverzeichnis	94
10	Abbildungsverzeichnis	97

Nomenklatur

Lateinische Buchstaben

Variable	Bedeutung
A	Querschnittsfläche [m ²]
B ₀	Magnetfeld [T]
d	Durchmesser [m]
d ₅₀	Medianwert der Partikelgrößenverteilung [m]
D _M	Dosisablagerung in der Mitte der Probe [J·cm ⁻³]
E _a	Aktivierungsenergie [J·mol ⁻¹]
F	Kraft [N]
g	Erdbeschleunigung [m·s ⁻²]
h	Höhe [m]
HV	Vickershärte [N·m ⁻²]
I	Kernspin-Quantenzahl
K _{IC}	Bruchzähigkeit [MPa·m ^{1/2}]
M	Molmasse [g·mol ⁻¹]
p	Spin
P	Druck [N·m ⁻²]
r	Radius [m]
v	Geschwindigkeit [m·s ⁻¹]
V	Volumen [m ³]

Griechische Buchstaben

Variable	Bedeutung
α	Öffnungswinkel [°]
α_{th}	thermischer Ausdehnungskoeffizient [K ⁻¹]
β	Schrumpfungsfaktor
γ_{g}	gyromagnetisches Verhältnis [s ⁻¹ ·T ⁻¹]
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit [s ⁻¹]
ε	Gesamtporosität [%]
η	dynamische Viskosität [Pa·s]
λ_{th}	Thermische Leitfähigkeit [W · m ⁻¹ · K ⁻¹]
ν	Wellenzahl [cm ⁻¹]
ρ	Rohdichte [g·cm ⁻³]
ρ_{M}	Mischungsdichte [g·cm ⁻³]
σ_{B}	Bruchspannung [MPa]
τ	Schubspannung [N · m ⁻²]

Indizes

Index	Bedeutung
auf	Auftrieb
Blade	Blade
F	Fluid
feucht	feucht
G	Gravitation
H ₂ O	Wasser (H ₂ O)
offen	offen
R	Reibung
Rakel	Rakel
rel	relativ
S	Sedimentation
T	tangential
th	thermisch
theo	theoretisch
tr	trocken
x	x-Richtung
y	y-Richtung

Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
ABSE	ammonolysiertes Bis(dichlorsilyl)ethan
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
ANKA	Angströmquelle Karlsruhe
DCP	Dicumylperoxid
FTIR	Fourier Transformations Infrarot Spektroskopie
Gew%	Gewichtsprozent
IR	Infrarot
LIGA	Lithographie-Galvanik-Abformung
LITHO II	Strahlrohr Lithographie II
Me	Methyl
MEMS	Micro Electro Mechanical Systems
MST	Mikrosystemtechnik
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
ppm	Parts Per Million
PSD	Particle Size Distribution
rpm	Rotations Per Minute
RTL	Röntgentiefenlithographie
Si ₃ N ₄	Siliziumnitrid
US	Ultraschall
Vi	Vinyl
Vol%	Volumenprozent

1 Einleitung

Die Mikrosystemtechnik (MST) wird weltweit als eine der bedeutendsten Technologien des 21. Jahrhunderts angesehen. Grundlage für den Erfolg der MST sowie der Mikroelektronik ist die Fertigung von Bauelementen im Nutzen durch lithographische Verfahren. Dies ermöglicht eine kostengünstige und hoch präzise Entwicklung funktioneller Baugruppen. Die überwiegend eingesetzten Mikrostrukturierungsverfahren sind die Silizium-Mikromechanik und die Silizium-Oberflächenmikromechanik. Die Ausnutzung einer großen Anzahl physikalischer Phänomene zur Entwicklung mikrotechnisch hergestellter Sensoren und Aktoren als auch ihre mechanische Auslegung verlangen eine Erweiterung der Materialpalette über Silizium hinaus auf Kunststoffe, Metalle und Keramiken. Hierzu wurden neue Fertigungstechniken, wie die Laserbearbeitung, die Funkenerosion und das Fräsen mit Diamantwerkzeugen entwickelt bzw. auf die MST optimiert.

Oxid- und Nitridkeramiken bieten sich aufgrund ihrer hervorragenden physikalischen und chemischen Eigenschaften für die Herstellung mikromechanischer Baugruppen, wie Fluidkanäle, Mikroreaktoren und optische Bänke für die Mikrooptik an. Weiterhin lassen sich funktionelle Keramiken, wie beispielsweise PZT¹, für sensorische und aktorische Zwecke im Bereich der Strahlungsdetektion, der Positioniersysteme und der Strömungssensorik einsetzen.

Seit Anfang des 20. Jahrhunderts wurden in der Polymerchemie Verbindungen synthetisiert, die längere Ketten aus Siliziumatomen beinhalten. Diese Polymere lassen sich durch eine Pyrolyse bei hohen Temperaturen zu Keramiken umwandeln. Aufgrund ihrer Eigenschaften werden sie als präkeramische Polymere oder keramische Precursoren bezeichnet. Ihr Einsatzbereich liegt derzeit in der

¹ PZT: Blei-Zirkonat-Titanat

Herstellung keramischer Fasern, in der Verwendung als low-loss Binder und als Beschichtungsmaterial für Fasern und Oberflächen.

Im Rahmen des LIGA-Verfahrens wird die Röntgentiefenlithographie (RTL) an kohlenstoffbasierenden Polymeren wie PMMA durchgeführt, um Urformen für die spätere Galvanik zu erhalten. Die RTL erlaubt es, im Gegensatz zur UV-Lithographie, minimale Strukturdetails in millimeterdicke Resistschichten zu übertragen.

In vorangegangenen Arbeiten wurde die Nutzbarkeit des keramischen Vorläuferpolymers ABSE² als Negativresist in der Röntgentiefenlithographie nachgewiesen [SCH03]. Es wurden Schichten des präkeramischen Polymers auf handelsüblichen Aluminiumoxidwafern aufgebracht, strukturiert, entwickelt und anschließend pyrolysiert. Da ABSE während der Pyrolyse allerdings eine Volumenschrumpfung von ca. 50 % erfährt, kam es auf den nicht schrumpfungsbehafteten Substraten zu einer Zerstörung der Mikrostrukturen.

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit war es, Substrate aus arteigenen Materialien herzustellen, um den Erhalt der strukturierten Schichten gewährleisten zu können. Weiterhin sollte eine Minimierung der Schrumpfung über die Zugabe von keramischen Füllstoffen erzielt werden und das Bauteilverhalten der röntgentiefenlithographisch strukturierten Schichten und Substrate vor und nach der Pyrolyse untersucht und charakterisiert werden.

Die thermische Quervernetzung des ABSE-Materials wurde ausführlich am Lehrstuhl für Keramik und Verbundwerkstoffe der Universität Bayreuth mit Hilfe diverser spektroskopischer Methoden untersucht. Da ABSE ein neuartiger Resist auf Basis einer neuen Materialklasse darstellt, erfordert dies eine Aufklärung des photochemischen Vernetzungsverhaltens durch Röntgenstrahlung. Diese Aufgabe sollte ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Diplomarbeit bearbeitet werden.

² ABSE: ammonolysiertes Bis(dichlorsilyl)ethan, IMA Bayreuth

2 Grundlagen

2.1 Röntgentiefenlithographie

Die Röntgentiefenlithographie wird in der Mikrosystemtechnik im Rahmen des LIGA (Li = Lithographie, G = Galvanik, A = Abformung) Verfahrens eingesetzt. Grundlage für die RTL ist die Synchrotronstrahlung. Sie wird durch relativistische Elektronen erzeugt, die in einem Magnetfeld eines Elektronen-Synchrotrons bzw. Elektronen-Speicherrings abgelenkt werden und damit eine Zentripetalbeschleunigung erfahren. Die Synchrotronstrahlung wird deshalb auch magnetische Bremsstrahlung genannt. Sie umfasst einen kontinuierlichen Spektralbereich vom Infraroten mit einer Photonenenergie von wenigen meV bis zur harten Röntgenstrahlung mit einer Photonenenergie bis zu 100 keV [MEN01].

Weitere Eigenschaften wie ihre hohe Parallelität und Brillianz und ihre exakte Berechenbarkeit machen sie für lithographische Anwendungen interessant. Die charakteristische Wellenlänge³ (λ_c) der Synchrotronstrahlung liegt, je nach Elektronen-Speicherring, im Bereich von 0.2 nm bis 2 nm. Da Beugungseffekte vernachlässigt werden können, ist es im Gegensatz zur UV-Lithographie möglich, selbst minimale Linienbreiten in Resistdicken bis 3 nm zu übertragen [ZEN02]. Da die Strahlung vertikal stark kollimiert ist, muss ein Substrat mitsamt der RTL-Maske mit Hilfe eines Röntgenscanners durch den Strahlengang bewegt werden, um eine flächige Belichtung des Resists zu ermöglichen.

Als Synchrotronstrahlungsquelle stand im Verlauf der Arbeit das Strahlrohr (eng. beamline) Lithographie II (LITHO II) der Angströmquelle Karlsruhe (ANKA) zur Verfügung. LITHO II liefert ein Strahlungsspektrum zwischen 1.6 Å und 4.1 Å.

³ Die Hälfte der abgestrahlten Energie wird unterhalb, die andere Hälfte oberhalb der charakteristischen Wellenlänge λ_c abgestrahlt [ZEN02].

Dies lässt sich durch das Einbringen unterschiedlicher Filter in den Strahlengang zusätzlich beeinflussen.

Die Berechnung der absorbierten Strahlungsdosis im Resist wurde mit dem Simulationsprogramm DoseSim [MEY03] durchgeführt. Das Programm berechnet auf der Basis der Beamline- und Resistparameter die absorbierte Strahlungsdosis in Abhängigkeit der Resistdicke.

2.2 Spektroskopie

2.2.1 Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)

Molekülschwingungen und –rotationen werden durch Absorption von Strahlung im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums nach den Regeln der Quantenmechanik diskret angeregt. Durch die direkte Messung der Absorption lassen sich Absorptions- bzw. Transmissionsspektren ermitteln. Außer von Quantenbedingungen hängen Auftreten und Intensität von Absorptionsbanden noch von dem Dipolmoment eines Moleküls ab. Infrarotes Licht wird nur dann absorbiert, wenn das Dipolmoment mit dem elektrischen Vektor des Lichtes in Wechselwirkung tritt [HES95]. Somit sind mit der Infrarotspektroskopie nur Moleküle oder Molekülgruppen detektierbar, die ein Dipolmoment aufweisen.

Viele funktionelle Gruppen von organischen Molekülen zeigen charakteristische Schwingungen, denen Absorptionsbanden in definierten Bereichen des IR-Spektrums entsprechen. Diese Molekülschwingungen sind weitgehend auf die funktionelle Gruppe lokalisiert und erfassen nicht den Rest des Moleküls [HES95].

Im Rahmen dieser Diplomarbeit kam für die Probenaufbereitung die Kaliumbromid⁴- (KBr) Presstechnik zum Einsatz. Ein FTIR-Spektrometer ermöglicht während einer polychromatischen Anregung der Probe mit Hilfe eines Michelson-Interferometers und eines gekühlten Halbleiterdetektors, die Absorption über das ganze IR-Spektrum schnell zu erfassen und die Daten nach einer Fourier-Transformation digital auf einem Rechner auszugeben. Die Absorption bzw. Transmission wird üblicherweise

⁴ KBr hat den Vorteil, dass keine zusätzlichen IR-Banden erzeugt werden. KBr ist allerdings hygroskopisch, sodass in den Spektren meist eine schwache OH-Bande bei 3450 cm^{-1} auftritt.

über das Reziproke der Wellenlänge, die so genannte Wellenzahl ν [cm^{-1}], aufgetragen.

2.2.2 Raman-Spektroskopie

Während bei der IR-Spektroskopie die Molekülschwingungen oder -rotationen direkt als Absorption im IR-Spektrum gemessen werden, erfasst die Raman-Spektroskopie diese indirekt als Streustrahlung.

Die Probe wird mit monochromatischem Licht eines Lasers angeregt. Der größte Teil der Strahlung tritt ungehindert durch die Probe. Ein geringerer Teil (Faktor ca. 10^{-4}) wird in alle Raumrichtungen gestreut (Rayleigh-Streuung), besitzt aber weiterhin die Frequenz des eingestrahnten Lichtes. Ein noch geringerer Anteil (Faktor ca. 10^{-8}) tritt ebenfalls als Streustrahlung in alle Raumrichtungen aus, besitzt jedoch eine Frequenzverteilung, die durch Absorption und Re-Emission der anregenden Strahlung mit funktionellen Gruppen herrührt. Diese Streustrahlung lässt sich nun mit Hilfe des interferometrischen Prinzips und einer Fourier-Transformation in ihre Spektralanteile zerlegen und an einem Rechner auswerten.

Vorraussetzung für das Entstehen eines solchen Emissionsspektrums ist die Änderung der Polarisierbarkeit des Moleküls, welche ein Maß für die Deformierbarkeit der Elektronenwolke um ein Atom oder Molekül darstellt [HES95]. Folglich sind mit der Raman-Spektroskopie Schwingungen von funktionellen Gruppen detektierbar, die symmetrisch zu einem Symmetriezentrum erfolgen, jedoch sind keine Schwingungen erfassbar, die aus einer Dipolmomentänderung des Moleküls resultieren.

2.2.3 Kernresonanz-Spektroskopie (NMR)

Die NMR (**n**uclear **m**agnetic **r**esonance) basiert auf einem Resonanzphänomen, welches bei Atomkernen auftritt, die eine ungerade Masse- und/oder Kernladungszahl aufweisen. Das magnetische Moment (μ) berechnet sich unter Kenntnis des Spins (p) zu:

$$\mu = \gamma_g \cdot p \quad (2.1).$$

Hierbei ist γ_g , das gyromagnetische Verhältnis, eine Stoffkonstante für jeden einzelnen Kern. Ein Atomkern kann dadurch mit einem starken äußeren Magnetfeld wechselwirken. In einem solchen Magnetfeld mit der magnetischen Flussdichte B_0 [T] präzessiert die Drehimpulsachse des Atomkerns um den Vektor des äußeren Magnetfelds mit einer Frequenz ν_L (Larmorfrequenz), welche um so größer ist, je größer der Betrag von B_0 ist [MUE04].

$$\nu_L = \frac{\gamma_g}{2 \cdot \pi} \cdot B_0 \quad (2.2)$$

Die Anzahl der möglichen Präzessionsarten wird durch die magnetische Quantenzahl (m) beschrieben und beträgt:

$$m = 2 \cdot I + 1 \quad (2.3).$$

I ist hierbei die Kernspin-Quantenzahl des betreffenden Atomkerns und kann ganz- oder halbzahlige Werte haben [HES95]. Im thermischen Gleichgewicht wird die Besetzungswahrscheinlichkeit durch eine Boltzmann-Verteilung beschrieben, wobei der energieärmere Zustand geringfügig bevorzugt wird [HOR04].

Da verschiedene Kerne einer Kernsorte nicht alle dieselbe Resonanzfrequenz aufweisen, sondern in Abhängigkeit von ihrer chemischen Umgebung eine Verschiebung (Abschirmung oder Entschirmung) erfahren, eignet sich die NMR-Spektroskopie zur Strukturanalyse von Verbindungen [MUE04]. Dabei gibt es prinzipiell zwei verschiedene Aufnahmeverfahren:

- Durch die kontinuierliche Änderung der Hochfrequenz oder der magnetischen Flussdichte des angelegten Feldes wird der interessierende Bereich abgetastet bis jeweils eine nach der anderen Resonanz eintritt (Continuous-Wave-NMR-Spektroskopie).
- Alle Kerne werden zugleich angeregt und das Abklingen der Resonanzen wird in der Zeitdömäne aufgezeichnet und mit Hilfe einer Fourier-Transformation in den Frequenzbereich überführt (Puls-Fourier-Transform-NMR-Spektroskopie).

2.3 Rheologie

Unter Rheologie versteht man die Wissenschaft von der Deformation und dem Fließen der Stoffe. Zentrale Aufgabe der Rheologie ist das Messen, Beschreiben und Erklären des Stoffverhaltens der Materie unter der Einwirkung von äußeren Kräften und Verformungen [PRA91].

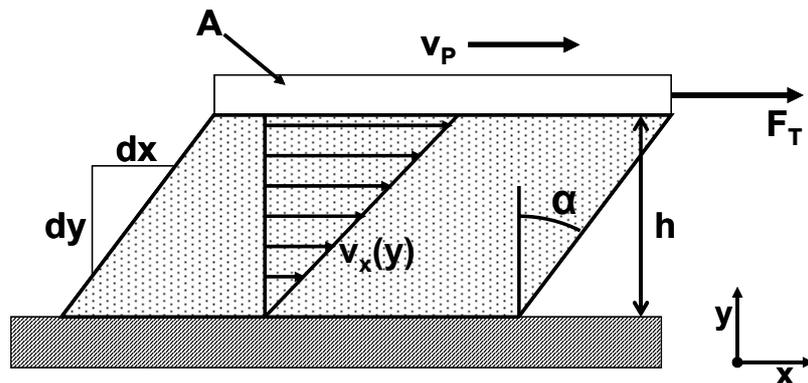


Abbildung 2.1: Nomenklatur zur Definition der Grundgrößen im Scherversuch.

Zur Definition der rheologischen Grundgrößen (Abbildung 2.1) wird ein Volumenelement zwischen zwei Platten betrachtet. Die eine Platte sei fest eingespannt, die andere werde durch die Tangentialkraft F_T belastet. Die Berührungsfläche zwischen Platten und Volumenelement sei A , der Plattenabstand h . Wirken keine weiteren Kräfte, so entsteht in dem Volumenelement eine über die Höhe h konstante Schubspannung τ [N/m^2].

$$\tau = \frac{F_T}{A} \quad (2.4)$$

Die Schubspannung bewirkt eine Verformung des Volumenelementes. Die Scherung γ berechnet sich zu:

$$\gamma = \frac{dx}{dy} = \tan(\alpha) \quad (2.5)$$

Besteht das Volumenelement aus einer homogenen Flüssigkeit und wird als Randbedingung angenommen, dass die Flüssigkeit an der Berührungsfläche der oberen Platte die Geschwindigkeit v_p und an der unteren Platte die Geschwindigkeit $0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ aufweist (Kontaktbedingung nach Prandtl), ergibt sich eine

Strömungsgeschwindigkeit v_x , die bei der ebenen Schichtenströmung linear mit der Höhe y zunimmt.

$$v_x(y) = v_p \cdot \frac{y}{h} \quad (2.6)$$

Der Gradient der Strömungsgeschwindigkeit wird als Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ [s^{-1}] bezeichnet und ergibt sich zu:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv_x}{dy} = \frac{v_p}{h} = \text{const.} \quad (2.7).$$

Bei Flüssigkeiten ist die Schubspannung über die dynamische Viskosität η [$\text{Pa}\cdot\text{s}$] mit der Schergeschwindigkeit verknüpft:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (2.8).$$

Medien, bei denen die Viskosität konstant ist, werden als newtonsche Medien bezeichnet. Die Viskosität ist im Allgemeinen jedoch nicht konstant, sondern hängt von der Schergeschwindigkeit (= Scherrate) bzw. von der Schubspannung ab. In Abbildung 2.2 sind mögliche Verhalten und Bezeichnungen von nicht-newtonischen Medien aufgetragen.

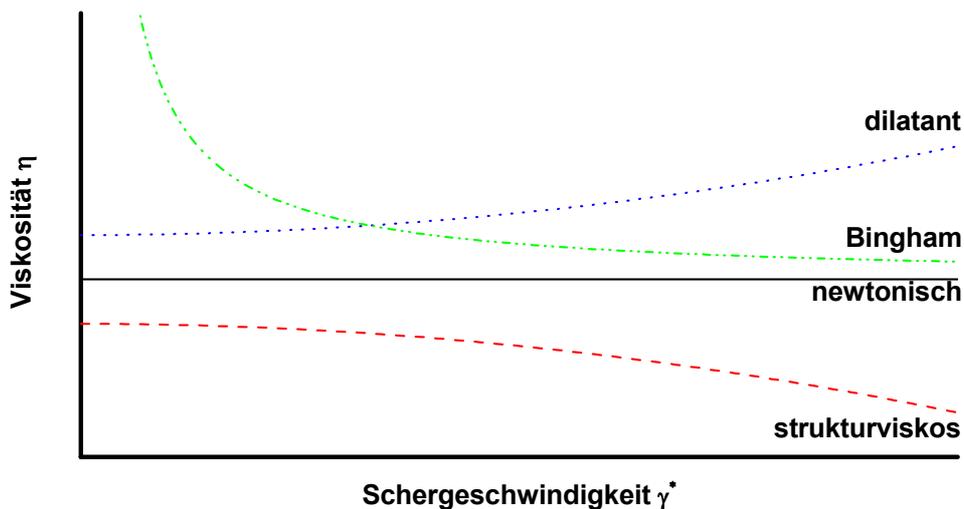


Abbildung 2.2: Viskositätskurven und Bezeichnungen verschiedener Medien.

Die Viskosität von Flüssigkeiten nimmt mit steigender Temperatur ab. Für viele Flüssigkeiten gilt in guter Näherung:

$$\eta(T) = \eta_0 \cdot e^{b/T} \quad (2.9).$$

Dieses Verhalten lässt sich über die Theorie der Platzwechselfvorgänge erklären. Die Scherung eines Flüssigkeitsvolumens ist nur möglich, wenn Molekülschichten übereinander weggleiten. Flüssigkeitsmoleküle sind zwar nicht an Ruhelagen fixiert wie die Moleküle im Festkörper, aber die Verzahnung benachbarter Schichten bedingt Potentialwälle, die nach Boltzmann um so leichter zu überwinden sind, je höher die Temperatur ist. Somit beschreibt b in Gleichung 2.9 die Aktivierungsenergie des Platzwechsels [GER02].

Die rheologischen Grundgrößen und das Verhalten von Medien lassen sich mit Rheometern bestimmen. Im Rahmen dieser Diplomarbeit kam ein Torsionsrheometer mit einem Kegel-Platte-Aufbau zum Einsatz. Die wesentlichen Vorteile dieses Rheometertyps sind homogene Schergeschwindigkeiten im gesamten Scherspalt, Durchführbarkeit fast aller rheometrischen Grundversuche und Messbarkeit des Normalspannungsverhaltens [PRA91].

2.4 Sedimentation von Partikeln in laminaren Strömungen

Die Sinkgeschwindigkeit eines Partikels in einem Fluid kann mit Hilfe der Stokes-Reibung berechnet werden. Hierfür wird eine laminare oder schlichte Strömung, deren Verhalten nur durch die innere Reibung bestimmt wird, vorausgesetzt [GER02]. Ein theoretisches Kriterium, wann eine Strömung als laminar gilt, liefert die Reynolds-Zahl.

Wird ein kugelförmiges Teilchen in einer unendlich ausgedehnten Flüssigkeit betrachtet, so wirken auf das Teilchen die Schwerkraft (F_G), die Stokes-Reibung (F_R) und die Auftriebskraft (F_{auf}). (Abbildung 2.3)

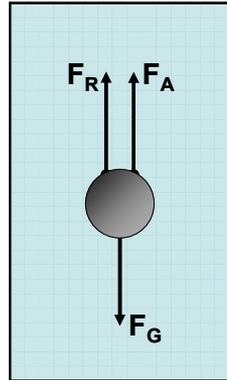


Abbildung 2.3: Kräfte auf ein Teilchen in einer laminaren Strömung.

Die Kräfte werden durch folgende Gleichungen beschrieben.

Schwerkraft
$$F_G = m \cdot g = \rho_M \cdot V \cdot g = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho_M \cdot g \quad (2.10)$$

Stokes-Reibung
$$F_R = -6 \cdot \pi \cdot \eta_F \cdot r \cdot v_S \quad (2.11)$$

Auftriebskraft
$$F_{auf} = -\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho_F \cdot g \quad (2.12)$$

r: Partikelradius [m] g: Erdbeschleunigung [$\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$]

m: Masse der Kugel [kg] V: Volumen [m^3]

ρ_M : Dichte des Teilchens [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$] ρ_F : Dichte des Fluids [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]

v_S : Sedimentationsgeschwindigkeit [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]

η_F : dynamische Viskosität des Dispergiermediums [$\text{Pa} \cdot \text{s}$]

Im Gleichgewichtszustand ergibt sich für die Sedimentationsgeschwindigkeit des Teilchens Gleichung 2.13.

$$v_S = \frac{2 \cdot r^2 \cdot (\rho_M - \rho_F) \cdot g}{9 \cdot \eta_F} \quad (2.13)$$

Gleichung 2.13 beschreibt das Sedimentationsverhalten von Partikeln in Dispersionen nur näherungsweise, da die Wechselwirkung von Partikeln untereinander vernachlässigt wird. Weiterhin wird davon ausgegangen, dass ein newtonsches Dispergiermedium vorliegt. Da Materialien mit hohen

Feststoffkonzentrationen meist ein nicht-newtonsches Verhalten aufweisen, sollten für die Sedimentation typische Scherraten von 10^{-1} - 10^{-3} s^{-1} angenommen werden [BOH95]. Für Partikelgrößen unterhalb von $1 \text{ }\mu\text{m}$ wirkt der Sedimentation die ungerichtete Brownsche Molekularbewegung entgegen, die den Einfluss der Sedimentation stark vermindern kann [HAU02].

2.5 Foliengießen

Beim Foliengießen handelt es sich um ein etabliertes Verfahren, dass in der Industrie zur Herstellung keramischer Folien eingesetzt wird. Anwendungsbereiche finden sich unter anderem bei der Herstellung von Multi-Layer-Substraten für Hybridschaltungen, Ein- und Vielschichtkondensatoren, piezoelektrischen Membranen und Stapelaktoren und Komponenten für die Mikrotechnik [HAU02].

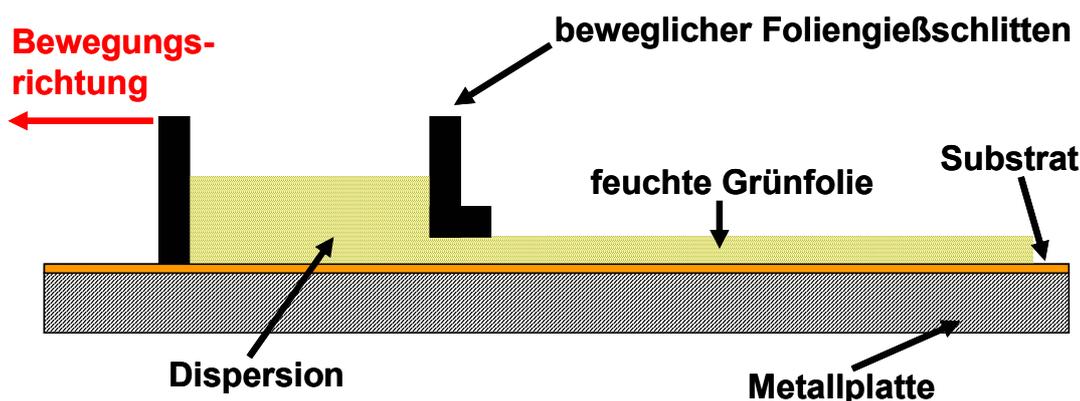


Abbildung 2.4: Prinzipieller Aufbau einer Foliengießbank.

Der Schlicker befindet sich in einem Vorratsbehälter, dessen Boden von einem Substrat hoher Oberflächengüte (Glasplatten, hochglanzpolierte Metallbänder, Kunststofffolien) gebildet wird. Der Vorratsbehälter sitzt auf drei Seiten bündig auf dem Substrat auf und hat auf der vierten Seite eine scharfe Kante (= Blade), die sich in definierter Höhe über dem Substrat befindet. Der Foliengießschlitten (= Rakel) wird nun mit konstanter Geschwindigkeit relativ zum Substrat bewegt, so dass der Schlicker zwischen Substrat und Blade ausfließt und eine homogene, dünne Schicht bildet (Abbildung 2.4). Nach der Trocknung des Schlickerfilms kann die resultierende Folie vom Substrat entfernt werden. In der industriellen Praxis wird im

Allgemeinen nicht der Vorratsbehälter bewegt, sondern das Kunststoffsubstrat, das anschließend eine Trockenstrecke durchläuft und mitsamt der getrockneten Folie aufgespult wird [HAU02].

Die Dicke d der getrockneten Grünfolie hängt von mehreren Parametern ab und kann durch die empirisch bestimmte Gleichung 2.14 [OTS86] beschrieben werden:

$$d = \beta \cdot \frac{h_{Blade}}{2} \left(1 + \frac{h_{Blade}^2 \cdot \Delta p}{6 \cdot \eta_F \cdot l_{Blade} \cdot v_{Rakel}} \right) \quad (2.14).$$

l_{Blade} : Länge des Rakelspalts

h_{Blade} : Höhe des Rakelspalts

v_{Rakel} : Abzugsgeschwindigkeit des Rakels

η_F : Viskosität des Schlickers

Δp : hydrostatische Druckdifferenz am Boden β : Schrumpfungsfaktor

Somit haben sowohl die Form als auch die geometrischen Abmessungen des Blades einen Einfluss auf die Schichtdicke nach der Trocknung. Ein weiterer Einflussfaktor ist der hydrostatische Druck am Boden des Vorratsgefäßes. Dieses Problem lässt sich über eine Aneinanderreihung von zwei Blades beheben. Das erste Blade stellt die Schlickerhöhe und somit den hydrostatischen Druck auf einen nahezu konstanten Wert ein, so dass mit dieser Anordnung Folien mit geringen Dickentoleranzen hergestellt werden können. Eine weitere Möglichkeit es ist den Füllstand im Vorratsbehälter konstant zu halten. Die Viskosität hat ebenso einen großen Einfluss auf die resultierende Schichtdicke. Schlicker, die für das Foliengießen eingesetzt werden, haben im Allgemeinen strukturviskoses Verhalten, da im Bereich des Rakelspalts die höchsten Scherraten auftreten und die Viskosität dort am geringsten sein sollte. Nach dem Verlassen des Rakelspalts sollte die Viskosität hoch sein, um ein Zerfließen des Schlickerfilms zu vermeiden. Eine Abschätzung der auftretenden Schergeschwindigkeiten im Rakelspalt lässt sich durch Gleichung 2.15 treffen [UCC98].

$$\dot{\gamma} = \frac{v_{Rakel}}{h_{Blade}} \quad (2.15)$$

3 Materialien

3.1 Präkeramische Polymere

3.1.1 ABSE

Das präkeramische Polymer ABSE (ammonolysiertes Bis(dichlorsilyl)ethan) wurde im Rahmen eines DFG-Schwerpunktprogrammes am Lehrstuhl für Keramik und Verbundwerkstoffe [IMA03] der Universität Bayreuth entwickelt.

Durch die Hydrosilylierung von Dichlormethylvinylsilan mit Dichlormethylsilan unter der Verwendung von H_2PtCl_6 als Katalysator erhält man in quantitativer Ausbeute das β -Additionsprodukt Bis(dichlormethylsilyl)ethan. Durch eine anschließende Ammonolyse dieses ethylenverbrückten Chlorsilans ergibt sich in 75%-iger Ausbeute der feste, bei ca. 90 °C erweichende ABSE-Precursor (Abbildung 3.1) [MOT00].

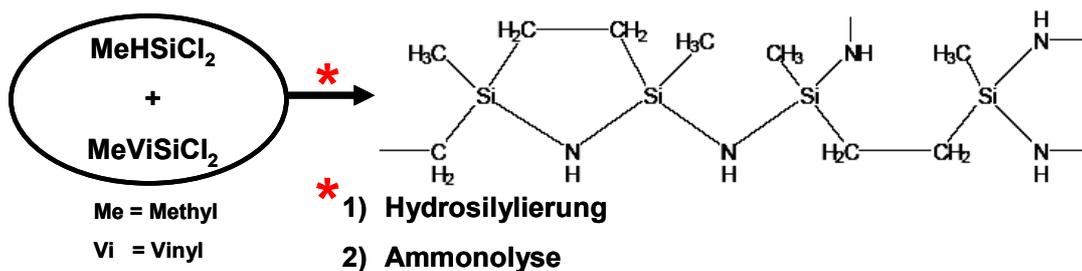


Abbildung 3.1: Herstellungsschritte und theoretische Struktureinheit (SiNC_2H_6) des ABSE Precursors.

Da bei der Herstellung des ABSE-Polymers eine vollständige Hydrosilylierung abläuft, besitzt der Precursor keine reaktiven Si-H- und Si-Vinyl-Gruppen (Si-CH=CH_2). Somit erfolgt eine sehr langsame thermische Quervernetzung erst bei Temperaturen oberhalb von 150 °C durch die Abspaltung geringer Mengen

Das flüssige Polymer lässt sich bei Temperaturen von 180 °C bis 200 °C quervernetzen. Durch die Zugabe von Radikalstartern kann der hierfür benötigte Temperaturbereich auf 90 °C bis 190 °C gesenkt werden. Nach der Polymerisation schrumpft das Polymer um 1-3 %, daraus resultiert ein Duroplast, der unlöslich in aprotischen Lösungsmitteln, Wasser und schwachen Basen und Säuren ist.

Die Pyrolyse von Cereset bewirkt eine fortschreitende Umwandlung des Polymers in eine amorphe und später kristalline Keramik. Eine Pyrolyse bis 1400 °C resultiert in einer amorphen Keramik. Bei höheren Temperaturen beginnt das Material zu kristallisieren. Die Zusammensetzung des Pyrolysats ist abhängig von der Pyrolyseatmosphäre und von der Anwesenheit keramischer Füllstoffe, die als Keim für die Bildung lokaler keramischer Phasen wirken können. Unter Inertgasatmosphäre erhält man eine SiC Keramik, während die Pyrolyse unter Ammoniak zu einer Siliziumnitridkeramik führt. Eine Pyrolyse unter Luft resultiert in einer Si-C-N-O-Keramik bzw. in SiO₂ [KIO03].

3.2 Dicumylperoxid

Bei Dicumylperoxid (DCP, Bis(1-methyl-1-phenylethyl)peroxid) handelt es sich um ein farbloses bis gelbes Pulver. DCP stellt einen radikalischen Starter da, der sich bei Temperaturen oberhalb von 70 °C langsam zersetzt. Bei höheren Temperaturen zerfällt der Starter sehr schnell und die Reaktion kann stark exotherm sein [KIO03]. Weiterhin weist DCP eine starke UV Absorption zwischen 240 und 280 nm auf und zersetzt sich bei Bestrahlung, was es auch als Photostarter geeignet macht [NOR56].

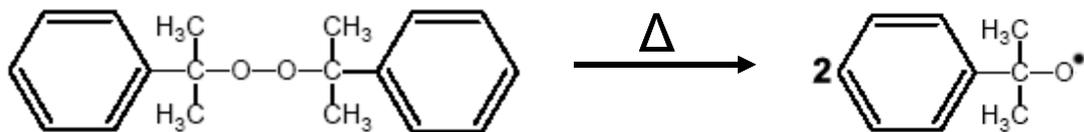


Abbildung 3.3: Struktureinheit von DCP (C₁₈H₂₂O₂) und einstufige Zerfallsreaktion.

Die Radikalbildungsreaktion besteht aus einem Einstufenzerfall (Abbildung 3.3) in zwei Radikale, die zur Quervernetzung zur Verfügung stehen [COW91].

3.3 Siliziumnitrid

Siliziumnitrid (Si_3N_4) zeichnet sich durch hohe Bruchfestigkeit, gute Bruchzähigkeit, extrem hohe elektrische Durchschlagsfestigkeit, Oxidationsbeständigkeit bis 1200 °C und gute tribologische Eigenschaften aus. Aufgrund dieser Eigenschaften findet Siliziumnitrid Anwendung als Hochtemperaturkonstruktionswerkstoff und wird auch als verschleißfestes Material im Maschinen- oder Motorenbau oder als Schneidwerkzeug eingesetzt [HAU02]. In der Mikroelektronik dient Si_3N_4 zur Passivierung und Isolierung von elektronischen Bauelementen [ETH03]. Typische Materialparameter für heiß gepresstes Si_3N_4 wurden der Literatur entnommen und in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Dichte ρ [g · cm ⁻³]	E-Modul [GPa]	K_{IC} [MPa · m ^{1/2}]	σ_B [MPa]	Härte [HV]	α_{th} [K ⁻¹]	λ_{th} [W · m ⁻¹ · K ⁻¹]
3,2	300	7	900	1500	3,1	25

Tabelle 3.1: Kennzahlen für HotPressed Si_3N_4 [ETH03].

Siliziumnitrid tritt in einer metastabilen α -Phase und einer stabilen β -Modifikation auf, die sich in der Stapelfolge ihrer Atome unterscheiden.

Im Rahmen dieser Diplomarbeit kam ein Si_3N_4 Pulver (SN-E10) der Firma UBE Industries, LTD. zum Einsatz [8.6]. Diesem wurden die Sinterhilfsmittel Aluminiumisopropylat und Yttriumacetat zugegeben. Das Pulver wurde über die Silizium-Diimid-Route hergestellt und besitzt einen α -Phasenanteil von über 95 %. Vor einer weiteren Verarbeitung wurde das Pulver bei 500 °C für 8 Stunden kalziniert. Nach Herstellerangaben beträgt der d_{50} -Wert im nicht kalzinierten Zustand $0,5\text{ }\mu\text{m}$.

4 Experimentelle Vorgehensweise

4.1 Aufklärung der photochemischen Quervernetzung von ABSE

Um den Mechanismus der photochemischen Vernetzung von ABSE durch Einwirkung von Röntgenstrahlung zu untersuchen, wurden mehrere spektroskopische Verfahren genutzt. Ziel war es, die Quervernetzung in Abhängigkeit der absorbierten Strahlungsdosis im Probenmaterial zu untersuchen. Hierzu ist es notwendig, im Probenmaterial eine möglichst homogene absorbierte Strahlungsdosis einzustellen.

4.1.1 Probenherstellung

Die groben ABSE Kristalle wurden in einem Achatmörser fein vermahlen. Anschließend wurde das Pulver mit einer Presse der Firma „Weber Pressen“ bei Raumtemperatur verdichtet. Die geeignete Höhe und die Haltezeit des Pressdrucks wurde in Vorversuchen ermittelt. Die Pressstempel wurden mit einem dünnen Film aus Stearinsäure, gelöst in Diethylether, benetzt, um eine zerstörungsfreie Entformung nach dem Pressvorgang zu gewährleisten. Um Presslinge mit einer geeigneten Probendicke von ca. 300 μm für die Infrarotspektroskopie zu erhalten, wurden die in Tabelle 4.1 angegebenen Parameter gewählt.

Einwaage [mg]	25
Pressdruck [MPa]	400
Haltezeit [min]	4
Matrizendurchmesser [mm]	10

Tabelle 4.1: Pressparameter.

Um Verschmutzungen der Beamline an ANKA zu vermeiden, wurden die Proben in eine 50 μm dünne Kapton⁵ Folie verpackt (Abbildung 4.1).



Abbildung 4.1: Presslinge verpackt in Kaptonfolie.

4.1.2 Bestrahlung

Die verpackten ABSE Presslinge wurden an einem Substrathalter befestigt und in den Röntgenscanner eingebaut. Eine Messingblende (Abbildung 4.2) schützte das zur Befestigung verwendete Greentape vor der Strahlung.

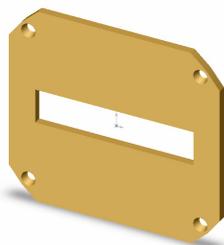


Abbildung 4.2: Messingblende.

⁵ Kapton[®] ist ein Polyimid der Firma Du Pont, das über einen weiten Temperaturbereich (-260 °C bis 400 °C) eingesetzt werden kann. Es besitzt keinen Schmelzpunkt und ist nicht entflammbar. Weiterhin zeichnet sich das Material durch eine hohe Strahlungs- und Chemikalienresistenz aus. Kapton eignet sich als Trägermaterial für die Röntgentiefenlithographie, da es eine geringe Absorption im eingesetzten Strahlungsspektrum besitzt [ROE95], [MEN01].

Anschließend wurden die Proben beidseitig mit identischem Strahlungsaufwand ohne Maske flächig bestrahlt. Das Strahlungsprofil wurde vorher mit dem Simulationsprogramm DoseSim berechnet. In die Beamline wurden mehrere Graphit-Filter mit einer Gesamtdicke von 710 μm eingebracht, um die absorbierte Strahlungsdosis auf der Oberfläche der Proben (top dose) möglichst gering zu halten. Der Bestrahlungsaufwand wurde so eingestellt, dass in der Mitte der Probe nach einer beidseitigen Bestrahlung die Dosen 200, 500, 1000, 1500 und 2000 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-3}$ absorbiert wurden.

4.1.3 Spektroskopische Analyse

Für die Infrarot- und Ramanspektroskopie wurden die bestrahlten Presslinge im Achatmörser mit KBr im Verhältnis 1:100 gemahlen. Zur weiteren Homogenisierung wurde das Pulver für 15 Minuten in eine Vibrations-Kugel-Mühle gegeben und anschließend zu einem KBr-Pressling verpresst. Der Pressdruck betrug 750 MPa, die Haltezeit 2 Minuten. Die Proben wurden in beiden Fällen mit Geräten der Firma Bruker (IFS 66 v Fourier Spectrometer) vermessen.

Für die Kernresonanzspektroskopie wurde der bestrahlte Pressling gemörsert und mit einem NMR Spektrometer der Firma Bruker (AvanceTM 400 MHz WB) vermessen. Im Rahmen der Untersuchungen wurde eine ^{13}C - und eine ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektroskopie durchgeführt.

4.2 Substratherstellung

In früheren Arbeiten wurden reine bzw. pulvergefüllte ABSE Schichten auf kommerziell erhältliche Al_2O_3 aufgebracht und strukturiert [SCH03]. Hierbei kam es bei einer späteren Pyrolyse zur Zerstörung der strukturierten Schichten, da das gesinterte Substrat im Gegensatz zu den polymeren Mikrostrukturen keine Schrumpfung aufweist. Um dies zu verhindern, sollten mögliche Verfahren zur Herstellung arteigener Substrate untersucht werden, die während der Pyrolyse ebenfalls einer Schrumpfung unterliegen, um den Strukturhalt zu gewährleisten.

4.2.1 Gießverfahren

Zur Substratherstellung wurde ein Gießverfahren eingesetzt. Hierbei wird eine Dispersion aus dem flüssigen Polymer Ceraset und Si_3N_4 Pulver in eine Silikonkautschukform gegossen und anschließend im Ofen bei Temperaturen bis $150\text{ }^\circ\text{C}$ polymerisiert.

Herstellung der Silikonkautschukformen

Ziel des Gießverfahrens ist es, möglichst plane polymere Substrate zu erzeugen, die eine glatte Oberfläche und eine definierte Dicke aufweisen. Geeignete Urformen müssen somit diese Grundvoraussetzungen schon aufweisen. Aus diesem Grund wurden kommerziell erhältliche Al_2O_3 -Wafer sowie Objektträger, die in der Mikroskopie üblich sind, als Urform eingesetzt.

Zur Herstellung der Zwischenformen wurde ein Zweikomponenten-Silikonkautschuk der Firma Wacker Silicones (Elastosil[®] M 4370 A/B) verwendet. Dieser zeichnet sich durch eine hohe Fließfähigkeit, Selbstentlüftung und Hitzebeständigkeit aus. Im polymerisierten Zustand weist das Silikon eine hohe Quellungsbeständigkeit und Unempfindlichkeit gegenüber gebräuchlichen Lösungsmitteln und Gießbestandteilen auf [WAC00].

Die Urformen wurden mit Hilfe von doppelseitigem Klebeband auf dem Boden einer Kristallisierschale befestigt und anschließend mit dem Silikonkautschuk abgeformt. Im Anschluss wurde die Form im Exsikkator evakuiert, um Defekte durch eingeschlossene Luftblasen zu vermeiden. Die Polymerisationszeit bei Raumtemperatur beträgt ca. 8 Stunden. Danach konnte das Silikon aus der Kristallisierschale herausgelöst werden.

Herstellung der Dispersionen

In einem Becherglas wurde die benötigte Ansatzmenge Ceraset vorgegeben und darin mit einem Magnet-Rührkern 0.5 Gew% DCP, bezogen auf die Masse des Polymers, bis zur vollständigen Lösung eingerührt. Anschließend wurde mit Hilfe eines Dissolverrührers das kalzinierte und direkt vor der Verarbeitung für eine

Stunde bei 200 °C getrocknete Si_3N_4 Pulver eingebracht und im Anschluss für eine Stunde bei einer Drehrate von 1000 rpm homogenisiert. Im Anschluss wurde die Suspension für 15 Minuten in ein Ultraschallbad gegeben, um erste Luftblasen zu entfernen. Im Anschluss wurde die Dispersion im Exsikkator auf ca. 10 mbar evakuiert, bis keine Blasenbildung mehr zu erkennen war.

Substratherstellung

In Vorversuchen wurde gezeigt, dass bei der thermischen Quervernetzung des präkeramischen Polymers, aufgrund der chemischen Ähnlichkeit zwischen Poly(siloxanen) und Poly(silazanen), Ceraset mit der Silikonkautschukform an den Kontaktflächen vernetzt, was eine spätere zerstörungsfreie Entformung unmöglich macht. Aus diesem Grund wurde das Silikonöl Sil180 der Firma Haake als Trennmittel dünn auf der Kautschukform aufgebracht.

Für eine einfachere Entformung der späteren Substrate, die Silikonformen teilweise ringförmig ausgeschnitten und in die Vertiefung ein Keramikwafer eingelegt (Abbildung 4.4). Somit war es möglich, die polymeren Substrate nach der Vernetzung ohne größere mechanische Beanspruchung mitsamt dem Wafer zu entformen.

Des Weiteren wurden, um eine spätere Nachbearbeitung der Substrate an einer automatischen Schleif- und Poliermaschine zu ermöglichen, Proben mit einem Durchmesser von ca. 2,5 cm hergestellt. Hierzu wurden Metallringe aus Aluminium auf einem Al_2O_3 Wafer positioniert. Die Ränder wurden mit Silikonfett abgedichtet.

Die Dispersion wurde nach der Herstellung in die Formen gegossen. Anschließend wurde das Polymer im Ofen mit dem in Abbildung 4.3 dargestellten Temperaturprogramm polymerisiert. Eine stufenweise, langsame Erhöhung der Temperatur über 120 °C bewirkt eine reduzierte Zerfallsrate des thermische Starters DCP. Eine zu schnelle Bildung von Radikalen, die eine Polymerisation von Ceraset bewirken, führt ansonsten zu einem spröden Duroplast, der anschließend nicht zerstörungsfrei aus der Silikonform entformt werden kann.

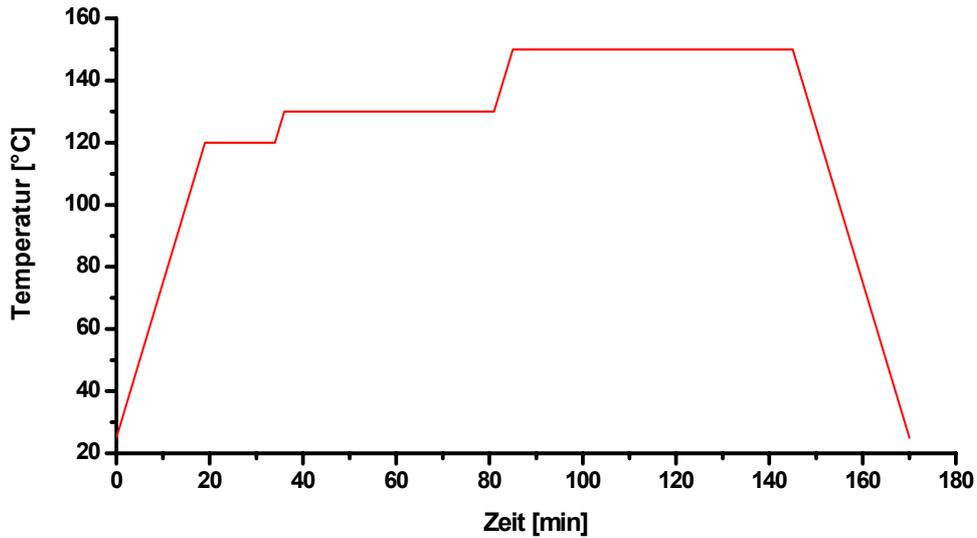


Abbildung 4.3: Temperaturprogramm für Polymerisation während des Gießverfahrens.

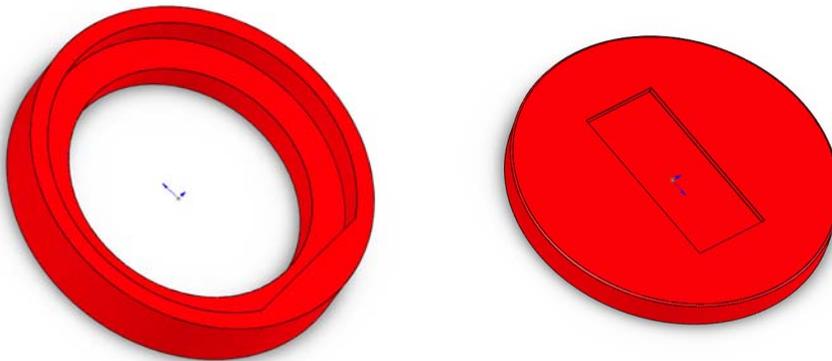


Abbildung 4.4: Skizze der Silikonformen.

4.2.2 Foliengießen

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde das Foliengießverfahren als etabliertes Standardverfahren zur Substratherstellung eingesetzt.

Herstellung der Dispersionen

In einem geeigneten Gefäß wurde die benötigte Menge n-Oktan vorgelegt und mit Hilfe eines Rührkerns 0,5 Gew% Dicumylperoxid bezogen auf den Feststoffgehalt ABSE gelöst. Anschließend wurde das präkeramische Polymer ABSE zugegeben

und bis zur vollständigen Lösung gerührt. Es wurden Lösungen mit variablem Anteil ABSE im Bereich zwischen 45 und 85 Gew% hergestellt.

Das kalzinierte Si_3N_4 Pulver wurde vor der Verarbeitung bei 200 °C im Ofen für mindestens eine Stunde getrocknet und im Anschluss entweder mit Hilfe eines DissolVERRührers oder eines Rührkerns, schrittweise in die ABSE Lösung dispergiert. Der Anteil Pulver wurde auf die Masse des präkeramischen Polymers bezogen und variierte im Bereich 30 bis 70 Gew%.

Die Pulveraufbereitung bestimmt in allen Herstellungsverfahren für keramische Bauteile wesentliche Eigenschaften, wie Dichte, Porosität und Sinterverhalten der Grünkörper. Durch hohe Scherkräfte können Pulveragglomerate aufgebrochen werden und somit eine Homogenisierung der Dispersionen bewirkt werden. Um den Einfluss der Dispersionaufbereitung auf die Folieneigenschaften zu untersuchen, wurde hierzu das Si_3N_4 -Pulver entweder nur mit einem DissolVERRührer in die ABSE-Lösung eingebracht oder anschließend zusätzlich mit Hilfe eines Ultraschall Desintegrators der Firma Branson (Sonifier II W-450) dispergiert. Die Dispersionen für das Foliengießen wurden einheitlich bei einer Amplitude von 100 % für 15 Minuten dem Ultraschall (US) ausgesetzt. Um eine zu starke Erwärmung der Dispersion während der Aufbereitung zu vermeiden, wurde das Becherglas in einem Wasserbad gekühlt.

Eingerührte Luftblasen ließen sich im Anschluss durch eine Evakuierung im Exsikkator entfernen.

Die einzelnen Schritte der Dispersionsherstellung sind in Abbildung 4.5 nochmals zusammengefasst.

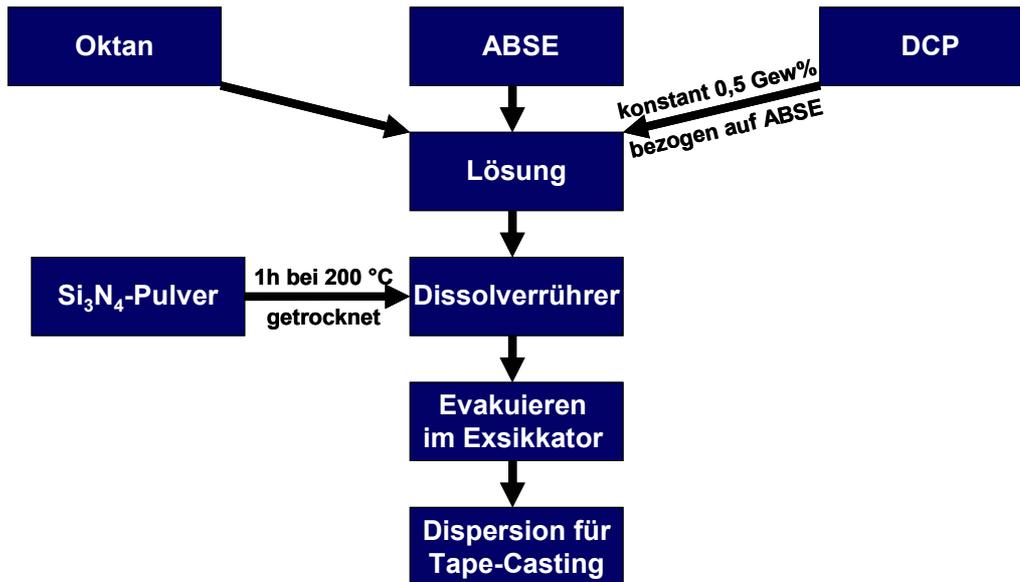


Abbildung 4.5: Ablauf der Dispersionsherstellung für das Foliengießen.

Herstellung der Substrate

Das Foliengießen wurde auf einer labortechnischen Foliengießbank durchgeführt. Die Anlage ist nicht nach dem Doctor Blade Prinzip aufgebaut, sondern besteht aus mehreren Metalleinsätzen, die jeweils zwei Aussparungen mit definierter Spalthöhe besitzen. Für die Versuche wurde eine konstante Spalthöhe von 800 µm gewählt.

Da die Dicke der resultierenden Folie von dem hydrostatischem Druck im Vorratsbehältnis abhängig ist, wurde die Füllstandhöhe der Dispersion während des Castings durch stetige Zugabe konstant auf ca. 6 mm gehalten.

Die Abzugsgeschwindigkeit des Schlittens wurde vor den Versuchen in Abhängigkeit der angelegten Spannung bestimmt und für die Versuche konstant auf $2 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ festgelegt (Kap. 8.2).

Als Substratmaterial diente eine plane Metallplatte, auf der PTFE-Folien⁶ aufgebracht und befestigt wurden. Vor dem Gießen wurden diese mit Aceton gründlich gereinigt.

Einige der auf diese Weise hergestellten Folien wurden, sobald sie eine genügend hohe mechanische Stabilität aufwiesen, mitsamt der Teflonsubstrate von der

⁶ Diese wurden von der Firma Du Pont als Muster zur Verfügung gestellt.

Metallplatte entfernt und in einem Ofen bei 50 °C ausgelagert, um den Trocknungsprozess zu beschleunigen.

4.3 Nachbehandlung der Proben

Damit die hergestellten Substrate auch in der Röntgentiefenlithographie genutzt werden konnten, mussten sie mechanisch nachbearbeitet werden, um eine ausreichende Planparallelität zu gewährleisten. Weiterhin mussten die Substrate, um ein Lösen bzw. Quellen während des späteren Entwicklungsvorgangs im Lösungsmittel zu vermeiden, thermisch quervernetzt werden.

Die Substrate, welche im Gießprozess hergestellt wurden, mussten nach der thermischen Vernetzung des Precursors planparallel geschliffen werden. Zum Einsatz kamen hierzu zwei Schleifgeräte der Firma Buehler (PHEONIX BETA, PHEONIX 4000). Zuerst wurden die Proben manuell auf eine Probendicke von ca. 0.5 – 1 mm abgeschliffen. Die Dicke der Proben wurde kontinuierlich mit einem Höhentaster kontrolliert, um möglichst plane Substrate zu erzeugen. Anschließend wurden die kleineren Proben mit einem Durchmesser von 2,5 cm in der automatischen Schleif- und Poliermaschine PHEONIX 4000 glatt poliert. Zum Einsatz kamen hierzu Schleifsuspensionen mit Diamantpartikeln verschiedenen Durchmessers. Nach jedem Bearbeitungsschritt wurde die Oberflächenbeschaffenheit der Proben mikroskopisch untersucht. Die entsprechenden Polierschritte sind der Tabelle 4.2 zu entnehmen.

Suspension	Dauer [min]
9 µm	10 – 20
6µm	10 – 20
3µm	10 – 20
Final [SiO ₂]	15
Final [Wasser]	5

Tabelle 4.2: Verfahrensschritte des Polierens.

Proben, die aus dem Foliengießprozess entstanden, mussten in einem ersten Schritt vereinzelt werden. Hierzu wurde ein, in der Zahntechnik üblicher, Gummipolierer eingesetzt. Im Anschluss wurden die Proben unter Last in einem Ofen bei 250 °C für eine Stunde polymerisiert. Um ein Anhaften der Proben zu vermeiden, wurden diese zwischen zwei Teflonfolien gelegt. Zum Abschluss wurden die Kanten der Substrate begradigt.

Um ein Verbiegen der Proben während der Pyrolyse zu vermeiden wurde der Einfluss einer modifizierten Kalandrierung⁷ untersucht. Hierzu wurden 2 x 2 cm² kleine Proben vereinzelt. Diese wurden im Ofen kurzfristig auf 200 °C erhitzt. Anschließend wurden die Proben mit Hilfe einer Presse einem Druck von 2,5, 5 bzw. 7,5 MPa ausgesetzt. Das Pressen fand bei einer Temperatur von 130 °C statt, da das unvernetzte ABSE Material bei ca. 90 °C einen Erweichungspunkt besitzt. Somit war es möglich, ein Fließen des Materials zu gewährleisten.

4.4 Mikrostrukturierung durch Synchrotronstrahlung

4.4.1 Herstellung röntgentiefenlithographisch strukturierbarer Schichten

Auf den polymerisierten arteigenen Substraten wurden Schichten aus ABSE bzw. ABSE-Si₃N₄-Dispersionen hergestellt, die im Anschluss mit Hilfe der Röntgentiefenlithographie strukturiert werden konnten. Hierzu kamen verschiedene Methoden zum Einsatz.

Die Herstellung der Lösungen bzw. Dispersionen wurde, wie im Abschnitt 4.2.2 erläutert, durchgeführt.

Spincoating

Die Oberfläche der Substrate wurde vor der Weiterverarbeitung mit Ethanol und Druckluft gereinigt. Im Anschluss fand die Beschichtung der Proben in einem

⁷ Kalandrierung ist per Definition das Aufbringen von hohem Druck auf eine flache Folie, indem die Folie zwischen zwei oder mehr sich entgegengesetzt bewegenden Rollen gebracht wird.

Der Prozess wird üblicherweise in der Papier- und Keramikindustrie eingesetzt. Er bewirkt eine Kompaktierung des Materials und erhöht somit die Gründichte von keramischen Folien. Weiterhin können Inhomogenitäten in der Folie beseitigt werden, die zu einer Verbiegung der Folie während eines Sinterschritts führen können [TAP00].

Spincoater der Firma Semitec statt. Hierzu wurden konstante Versuchsparameter gewählt (Tabelle 4.3).

Beschleunigungsrampe	5 s
Endgeschwindigkeit	1000 rpm
Dauer	30 s

Tabelle 4.3: Parameter für das Spincoating.

Mit diesen Parametern ergaben sich, abhängig von der Viskosität der Lösungen, Schichtdicken von ungefähr 20 μm (Kap. 8.5).

Gießverfahren

Um größere Schichtdicken bis 500 μm zu erzeugen, wurde aus den getrockneten Grünfolien ein Rahmen mit Hilfe eines Gummipolierers geschnitten, der im Anschluss auf ein Substrat gleicher Größe gelegt und im Ofen bei 250 °C gemeinsam polymerisiert wurde. Dabei bildet sich aufgrund des Erweichungspunktes von ABSE ab 90 °C ein fester Verbund aus, der auch nach der Pyrolyse bestehen bleibt.

In die gereinigte Vertiefung wurde eine ABSE/Si₃N₄ Dispersion gegossen und anschließend getrocknet. Um den Trocknungsvorgang zu beschleunigen, wurden die Proben teilweise im Exsikkator bei ca. 100 mbar gelagert.

4.4.2 Röntgentiefenlithographie

Die Bestrahlung der Dünnschichten erfolgte an dem Strahlrohr Lithographie II der Angströmquelle Karlsruhe. Zur Strukturierung kam eine Testmaske (Abbildung 4.6) für Negativresists des Instituts für Mikrostrukturtechnik (IMT) zum Einsatz (Nr. TM497AE1A02T). Die Testmaske besteht aus einer 2,3 μm dicken Titanfolie, die rückseitig mit einer 50 μm dicken Kaptonfolie verstärkt ist. Die Oberfläche der Titanfolie ist mit einer galvanisch hergestellten Goldabsorberschicht versehen, deren ausgesparte Flächen verschiedenen Geometrien mit Strukturdetails von 5 μm bis 400 μm aufweisen [SCH03].



Abbildung 4.6: Testmaske des IMT.

Die Substrate wurden auf einer Halterung fixiert und in die Beamline eingebaut. Die Berechnung des Strahlungsaufwandes ist mit Hilfe des Simulationsprogramms DoseSim in Abhängigkeit der Resistdicke und des Volumenanteils Si_3N_4 Pulver durchgeführt worden. Um eine ausreichende Kantenauflösung nach der Entwicklung zu garantieren, wurde nach einem Dosisscreening der notwendige Bestrahlungsaufwand so eingestellt, dass sich am Resistgrund eine Tiefendosis von 1000 bis $1500 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$ ablagert.

4.4.3 Entwicklung der Mikrostrukturen

Die strukturierten Dünnschichten wurden im Anschluss in geeigneten aprotischen Lösungsmitteln entwickelt. Zum Einsatz kamen hierfür Oktan, Hexan und Aceton. Die Dauer der Entwicklung wurde hierbei variiert.

4.5 Pyrolyse

Die Pyrolyse fand in einem Kammerofen der Firma Carbolite (CWF 1300) statt. Die Proben wurden entweder auf einem Al_2O_3 -Sinterbett gelagert oder zwischen zwei Al_2O_3 -Wafer gelegt und unter Last pyrolysiert. Der Vorgang wurde im stetigen Luft- bzw. Stickstoffstrom mit $10 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ durchgeführt. Die eingesetzten Temperaturführungen sind in Abbildung 4.7 dargestellt.

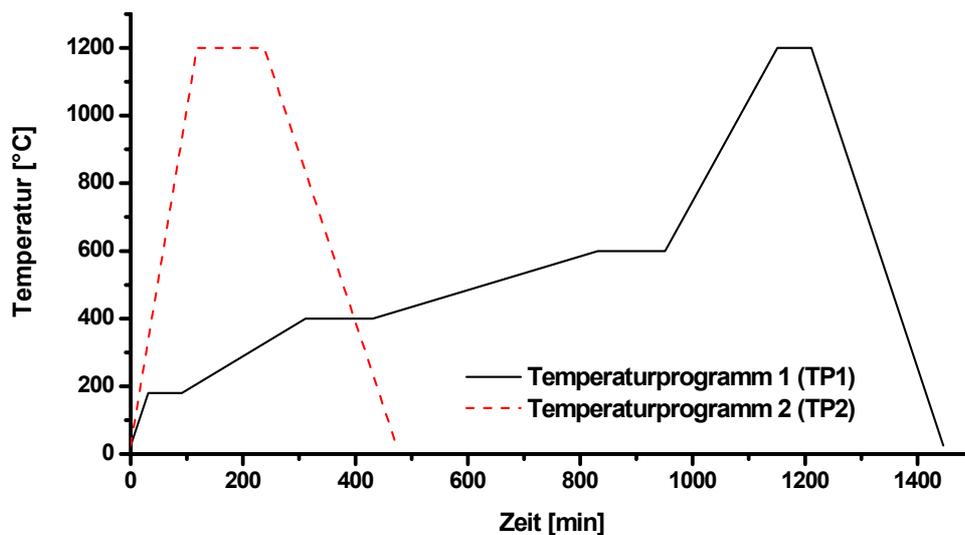


Abbildung 4.7: Temperaturprogramme für Pyrolyse.

4.6 Charakterisierung der Proben

4.6.1 Oberflächenbeschaffenheit

Die Mikrostrukturen wurden lichtmikroskopisch untersucht. Hierbei sollte die Strukturqualität nach der Entwicklung und der Strukturerhalt vor und nach der Pyrolyse beurteilt werden. Die hergestellten Folien wurden ebenso vor und nach der Pyrolyse untersucht. Hierbei stand die Beschaffenheit der Folienober- und Folienunterseiten im Vordergrund.

Um ein genaueres Bild der Folien zu erhalten, wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen am Institut für Materialforschung III (Abteilung KER) erstellt.

Um die Oberflächenrauigkeit der Substrate vor und nach der Pyrolyse zu vergleichen wurden an einem Microglider-System der Firma FRT Aufnahmen der Topologie erstellt.

4.6.2 Mikrohärtte

Die Härte ist der Widerstand, den ein Stoff dem Eindringen eines Körpers aus einem härteren Stoff entgegensetzt.

Die Härteprüfung wurde nach Vickers (DIN EN ISO 6507-1 b.-3) durchgeführt (Kap. 8.1).

Die Proben wurden sowohl im grünen als auch im pyrolisierten Zustand einer Mikrohärtemessung unterworfen. Zum Einsatz kam das Gerät MHT-10 der Firma Paar Physika.

4.6.3 Dichte und Porosität

Die Dichte und Porosität der Proben wurde im Grünzustand und im pyrolisierten Zustand mit Hilfe des archimedischen Auftriebsprinzips bestimmt. Nach der Bestimmung der Masse der getrockneten Proben wurde diese im Exsikkator unter vermindertem Druck für mindestens eine Stunde mit Wasser infiltriert. Danach wurde das Auftriebsgewicht (m_{auf}) in deionisiertem Wasser und die Feuchtmasse (m_{feucht}) bestimmt. Mit Hilfe der Dichte des Wassers ($\rho_{\text{H}_2\text{O}}$) bei entsprechender Messtemperatur ließen sich die offene Porosität und die Dichte bestimmen (Kap. 8.1).

4.6.4 Rheologie

Die rheologische Charakterisierung der Dispersionen wurde an einem Kegel-Platte-Viskosimeter der Firma Bohlin Instruments (CVO 50) durchgeführt. Zum Einsatz kam ein Standardmesskegel mit einem Durchmesser von 40 mm und einem Öffnungswinkel von 4 °. Die Messungen wurden isotherm bei 25 °C durchgeführt. Im scherratengesteuerten Betrieb wurde eine logarithmische Scherratentabelle zwischen 1 und 100 s⁻¹ durchfahren und die benötigte Schubspannung und daraus resultierende Viskosität bestimmt. Sowohl die Integrations- als auch die Verzögerungszeit betrug für jeden Messpunkt zwei Sekunden.

4.6.5 Partikelgrößenanalyse

Da die Größe der Partikel die rheologischen Eigenschaften bestimmt und diese einen wesentlichen Faktor bei der Substratherstellung darstellen, wurde das eingesetzte Si₃N₄ Pulver mit einem Partikelgrößenmessgerät untersucht (Kap. 8.1). Das Pulver wurde hierzu in Ethanol dispergiert und mit einem Ultraschall Desintegrator bei einer Amplitude von 100% für verschiedene Zeiten deagglomeriert. Anschließend wurde

die Suspension verdünnt und mit dem Gerät LS 230 der Firma Coulter⁸ vermessen. Vor jeder Messung fanden eine Hintergrundmessung und eine Offsetkompensation statt, um etwaige Verunreinigungen zu kompensieren. Die verwendeten optischen Parameter für die Messungen sind aus Tabelle 4.4 ersichtlich.

	Realteil	Imaginärteil
Ethanol	1,359	0
Si₃N₄	2,02	0,1

Tabelle 4.4: optische Modellparameter.

⁸ Das Gerät arbeitet nach dem Prinzip der Laserdiffraktometrie mit PIDS (Kap. 8.1).

5 Ergebnisse

5.1 Photochemischer Quervernetzungsmechanismus

Für eine Aufklärung der photochemischen Quervernetzung von ABSE ist es notwendig, eine möglichst homogene absorbierte Strahlungsdosis im Probenmaterial zu erzeugen. Hierfür ist es erforderlich dünne Proben herzustellen, um die abgelagerte Dosis an der Oberfläche möglichst gering zu halten. Durch eine beidseitige Bestrahlung der Proben kann der resultierende Dosisgradient im Material verringert werden. In Abbildung 5.1 ist das Dosisprofil über der Dicke der eingesetzten Presslinge dargestellt. Die Strahlungsdosis in der Mitte der Probe wird als Mittendosis (D_M) bezeichnet. Die mittlere absorbierte Dosis (MW) im Material liegt ca. 25 % über D_M . Man erkennt mit steigender Mittendosis einen stärker ausgeprägten Gradienten in der Probe.

Es hatte sich nach den ersten spektroskopischen Untersuchungen gezeigt, dass die absorbierten Strahlungsdosen zwar ausreichten, um die Löslichkeit von ABSE deutlich zu vermindern (Kap. 5.3.1), in den ermittelten Spektren waren allerdings keine eindeutigen Veränderungen zu erkennen. Aus diesem Grund wurden mehrere 500 μm dicke ABSE-Presslinge hergestellt, die einem hohen Bestrahlungsaufwand ausgesetzt wurden. Die Mittendosis betrug ca. $40 \text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$. Somit war der resultierende Dosisgradient stark ausgeprägt (Top-Dose ca. $3\cdot 10^5 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$).

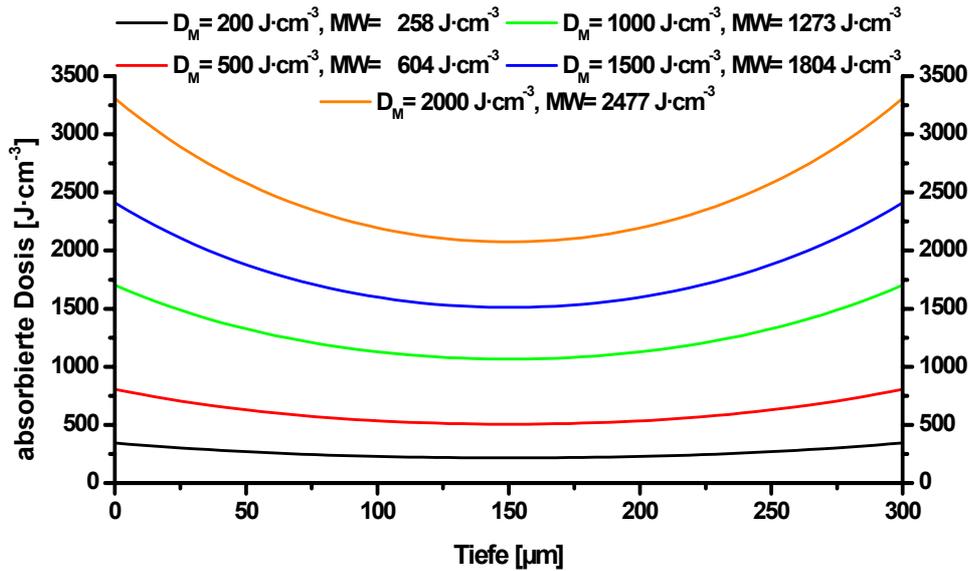


Abbildung 5.1: Dosisverteilung der bestrahlten ABSE-Presslinge

D_M : Mittendosis, MW : Mittelwert.

5.1.1 FTIR

Die zugeordneten Signale der FTIR-Spektren sind der Literatur entnommen und in Tabelle 5.1 zusammengefasst [MOT02]. Zusätzlich findet man in einigen Spektren eine Bande bei 2360 cm^{-1} , die charakteristisch für atmosphärisches CO_2 ist.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Schwingungsbande	Wellenzahl [cm^{-1}]	Schwingungsbande
3400, 3380	N-H, Valenz	1414, 1404	C=C, Valenz
3050, 3045	C(sp ²)-H, Valenz	1266, 1250	Si-CH ₃ , Valenz
2963, 2950	C(sp ³)-H, Valenz	1170, 1167	N-H
2905, 2870	C(sp ³)-H, Valenz	989	Si-CH ₂ -CH ₂ -Si
2160, 2090	Si-H, Valenz	912	Si-H, Deformation

Tabelle 5.1: Charakteristische Schwingungsbanden von Silazanen [MOT02].

In Abbildung 5.2 sind die Spektren der ABSE-Presslinge mit steigender Mittendosis übereinander aufgetragen. Herauszuheben sind die Banden bei 1414 cm^{-1} und

2107 cm^{-1} , die auf die Existenz von Si-Vinyl- und Si-H-Gruppen im Material hinweisen. Man erkennt mit steigendem Bestrahlungsaufwand keine signifikante Änderung der Bandenintensität und -lage. Es findet lediglich eine minimale Verschiebung der Banden zu höheren Wellenzahlen hin statt, mit Ausnahme der Si-H Deformationsschwingung, deren Bande geringfügig zu niedrigeren Wellenzahlen tendiert.

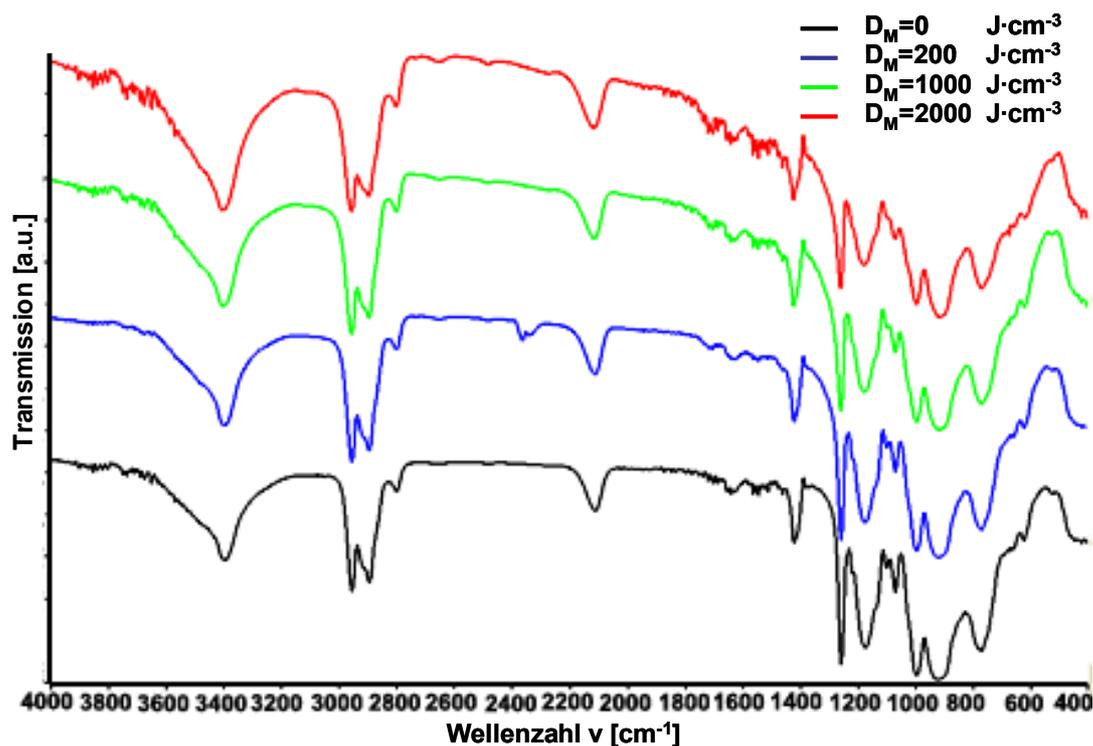


Abbildung 5.2: IR-Spektren der ABSE-Presslinge.

Erst bei einer hohen Mittendosis von $40 \text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$ (Abbildung 5.3) lassen sich deutliche Veränderungen im Spektrum ablesen. Es findet bei 3400 cm^{-1} eine Aufweitung der N-H Valenzschwingung statt. Die Intensität der Si-H Bande hat abgenommen und sie ist nach höheren Wellenzahlen verschoben. Die Lage der Vinyl-Bande hat sich nicht verändert, ihre Intensität hat im Verhältnis zur Si- CH_3 -Schwingung allerdings deutlich abgenommen. Im Bereich zwischen 1240 cm^{-1} und 670 cm^{-1} sind keine charakteristischen Transmissionsbanden mehr erkennbar.

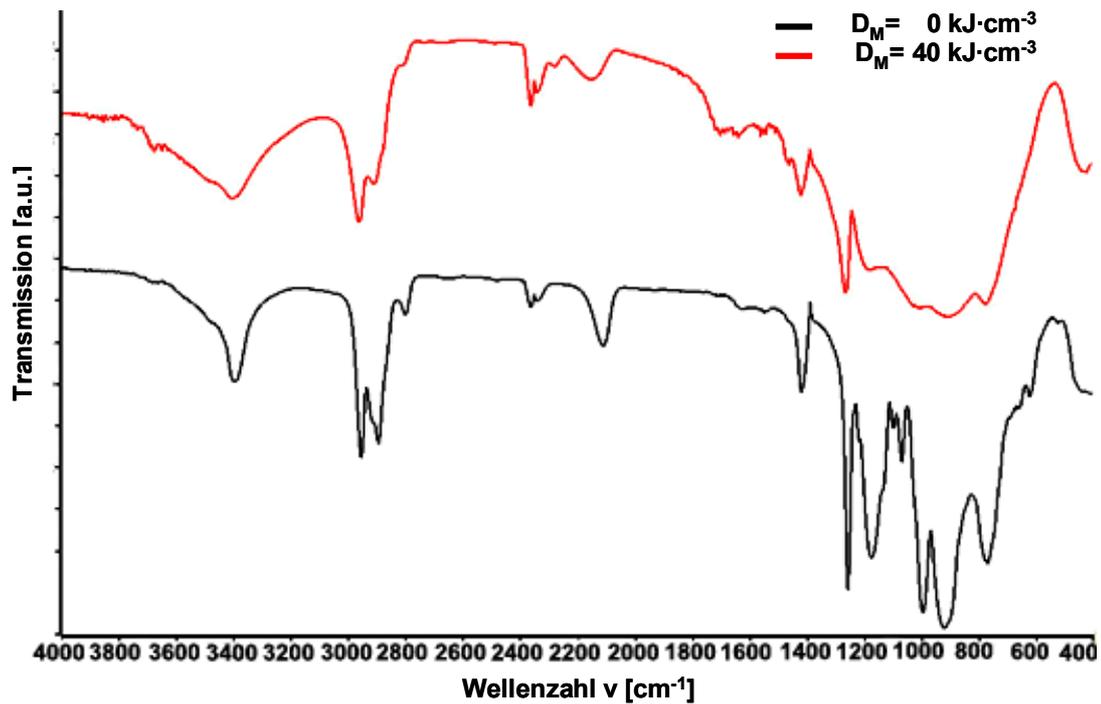


Abbildung 5.3: IR-Spektrum bei hohem Bestrahlungsaufwand ($D_M = 40 \text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$).

5.1.2 FTIR Raman

Die Aufnahme der Spektren wurde am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Freiburg durchgeführt. Die Raman-Spektren wurden nicht wie bei den übrigen Messungen an Presslingen aufgenommen, sondern es kamen Bruchstücke einer gegossenen ABSE-Folie zum Einsatz, die ebenso eine Dicke von ca. 300 μm aufwies. Aus zeitlichen Gründen konnten nur Proben bis zu einer Strahlungs-dosis von $2 \text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$ vermessen werden.

Abbildung 5.4 zeigt die Spektren der Proben mit steigendem Bestrahlungsaufwand. Es wurden, wie schon bei der IR-Spektroskopie, die Bandenlagen identifiziert. Sie entsprechen im Wesentlichen den in Tabelle 5.1 aufgeführten Werten. Wiederum zeigen die Spektren keine sichtbaren Veränderungen mit steigender absorbierte Strahlungs-dosis. Somit konnten aus den Raman-Spektren keine neuen Erkenntnisse gewonnen werden.

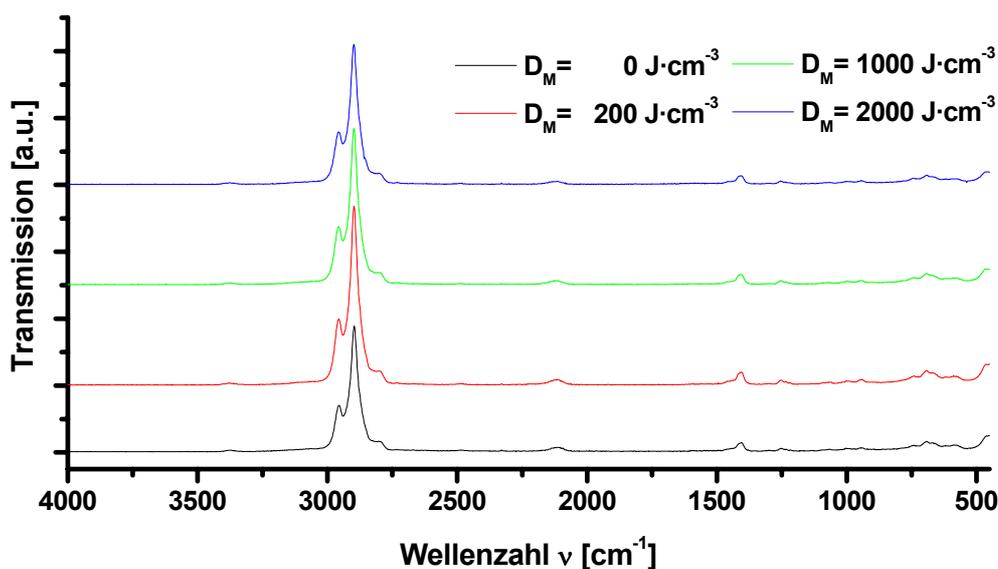


Abbildung 5.4: Raman-Spektren von ABSE-Folien mit DCP.

5.1.3 NMR

Die NMR-Spektren wurden mit der Magic-Angle-Spinning-Technik (MAS) aufgenommen, die keine quantitativen Aussagen über die Spektren erlaubt. Die Spektren wurden zu Vergleichszwecken auf die gleiche Intensität normiert.

In Abbildung 5.5 sind die ^{13}C -Spektren von Proben mit einer Mittendosis von $0 \text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$ und $2 \text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$ aufgetragen. Man erkennt die Signale für die Ethylenbrücke (um 11 ppm) und die Methylgruppen am Silizium (ca. 3 ppm). Die Lage der Signale verschiebt sich nach der Bestrahlung etwas, vor allem ändert sich das Intensitätsverhältnis der beiden Strukturgruppen. Die Intensität der Ethylenbrücken steigt relativ zu der der Methylgruppen an.

In Abbildung 5.6 sind die ^{29}Si -Spektren derselben Proben dargestellt. Im Bereich zwischen -15 ppm bis -25 ppm ist eine breite Bande erkennbar, die auf die Existenz von Si-H-Gruppen schließen lässt. Die beiden Banden bei +4 ppm und -4 ppm sind den Ethylen-Brücken zuzuordnen. Eine Aufspaltung des Signals findet statt, da sie sowohl in einem fünfgliedrigen Ring, als auch in einer linearen Einheit auftreten (siehe Kap. 3.1.1). Im Bereich von -5 ppm bis -40 ppm lässt sich nach der Bestrahlung eine Intensitätszunahme beobachten.

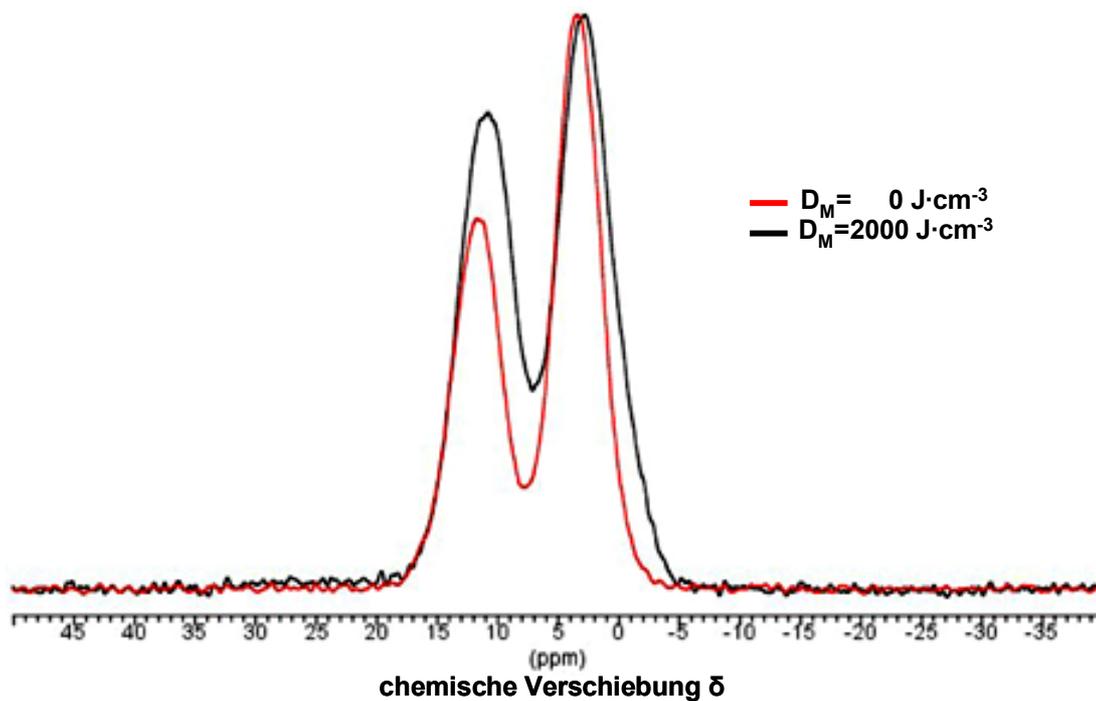


Abbildung 5.5: Vergleich der ^{13}C -NMR-Festkörper-Spektren von ABSE im bestrahlten Zustand mit dem Ausgangsmaterial.

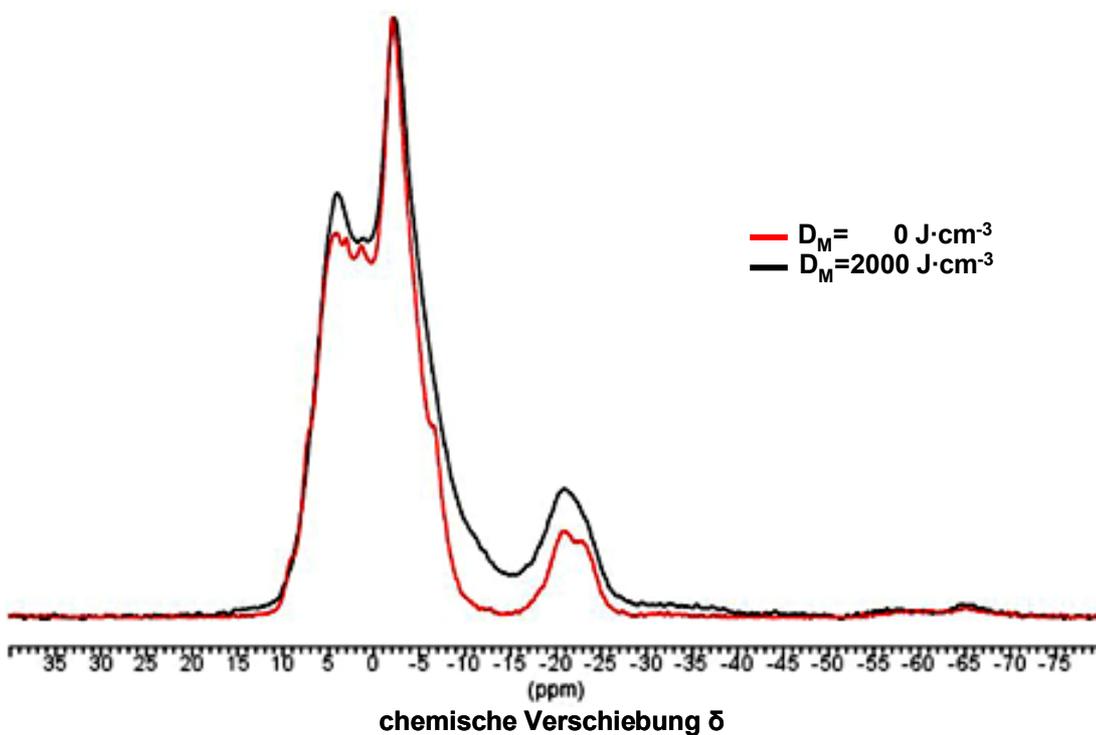


Abbildung 5.6: Vergleich der ^{29}Si -NMR-Festkörper-Spektren von ABSE im bestrahlten Zustand mit dem Ausgangsmaterial.

5.2 Substratherstellung

5.2.1 Charakterisierung der Dispersionen

Die Rheologie der Dispersionen hat einen wesentlichen Einfluss auf die genutzten Verfahren zur Substratherstellung. Die Viskosität bestimmt bei dem eingesetzten Gießverfahren, ob die Form vollständig und homogen befüllt werden kann. Beim Foliengießen hingegen hat die Viskosität einen wesentlichen Einfluss auf die Dicke der hergestellten Folien. Da die rheologischen Eigenschaften stark von der Form und Größe der eingesetzten Pulverpartikel beeinflusst werden, wurde die Partikelgrößenverteilung des Si_3N_4 Pulvers bestimmt.

Partikelgrößenanalyse

Im Rahmen der Versuche wurden die Dispersionen für das Foliengießen mit einem Ultraschall Desintegrator behandelt, um eine Homogenisierung der Dispersion zu erzielen. Um den Einfluss der Desagglomeration zu bewerten, wurden auf Basis ethanolischer Suspensionen Partikelgrößenanalysen mit dem verwendeten Si_3N_4 Pulver durchgeführt.

In Ethanol wurden 15 Vol% des Pulvers entweder mit einem Rührkern oder mit einem Dissolvrührer dispergiert. Abbildung 5.7 zeigt den Einfluss der Dispergierungsmethode auf die Partikelgrößenverteilung (PSD = **p**article **s**ize **d**istribution).

Es ist zu erkennen, dass das Pulver eine sehr breite Partikelgrößenverteilung aufweist. Es sind Agglomerate bis 60 μm Durchmesser in der Suspension vorhanden. Die Dispergierungsmethode hat nur einen unwesentlichen Einfluss auf die Verteilung. Der Medianwert (d_{50}) verringert sich durch die Dispergierung mit einem Dissolvrührer lediglich von 11,9 auf 9,8 μm .

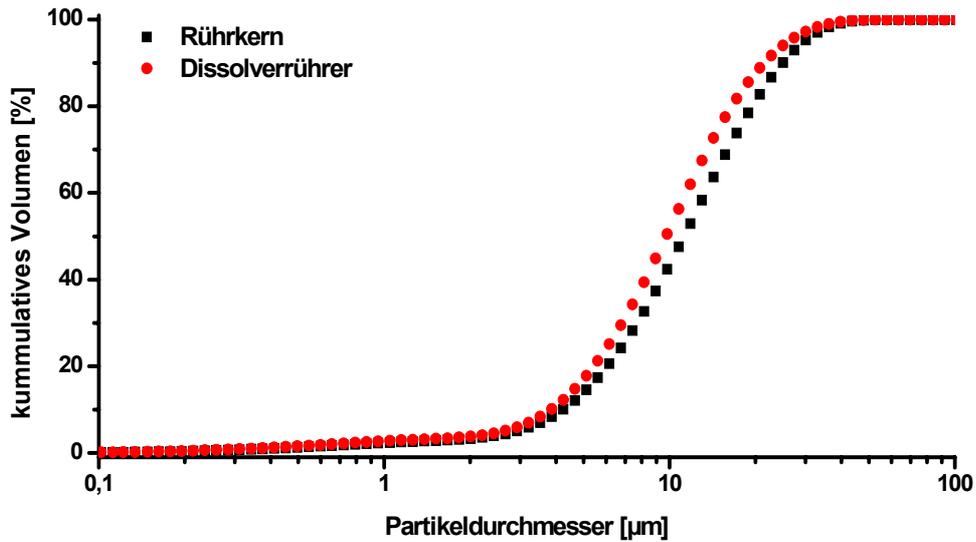


Abbildung 5.7: Einfluss der Dispergiermethode.

Abbildung 5.8 zeigt den Einfluss der Ultraschall dispergierung (US-Dispergierung) auf die PSD. Mit steigender Dispergierdauer ist eine deutliche Abnahme der Partikelgröße festzustellen.

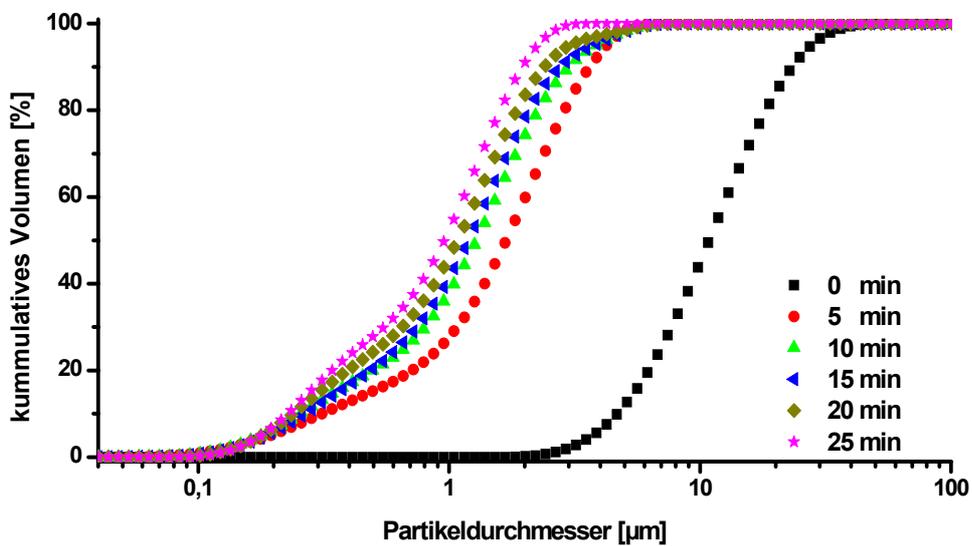


Abbildung 5.8: Einfluss der US-Dispergierung auf die PSD.

Tabelle 5.2 fasst die Verschiebung der d-Werte zusammen. Schon nach einer Dispergierdauer von 5 Minuten mittels US sinkt der Medianwert um den Faktor 6,45

ab. Nach 20 Minuten hat sich die mittlere Partikelgröße um eine Größenordnung verringert.

Dauer der US-Dispergation [min]	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]
0	5,13	11,94	25,63
5	0,34	1,85	4,00
10	0,28	1,41	3,31
15	0,29	1,30	3,05
20	0,26	1,19	2,63
25	0,25	1,05	2,16

Tabelle 5.2: Einfluss der US-Dispergierung auf die PSD.

Bei Betrachtung der differentiellen Auftragung der PSD (Abbildung 5.9) ist erkennbar, dass größere Agglomerate mit steigender Dispergierzeit aufgebrochen werden und sich eine weitere Größenfraktion bei ca. 0,3 μm ausprägt. Nach 25 Minuten sind keine Agglomerate größer 3 μm mehr vorhanden. Das Verhältnis der Medianwerte der beiden Hauptfraktionen der bimodalen Verteilungsfunktion nach 25 Minuten weist einen Faktor von 4,88 auf.

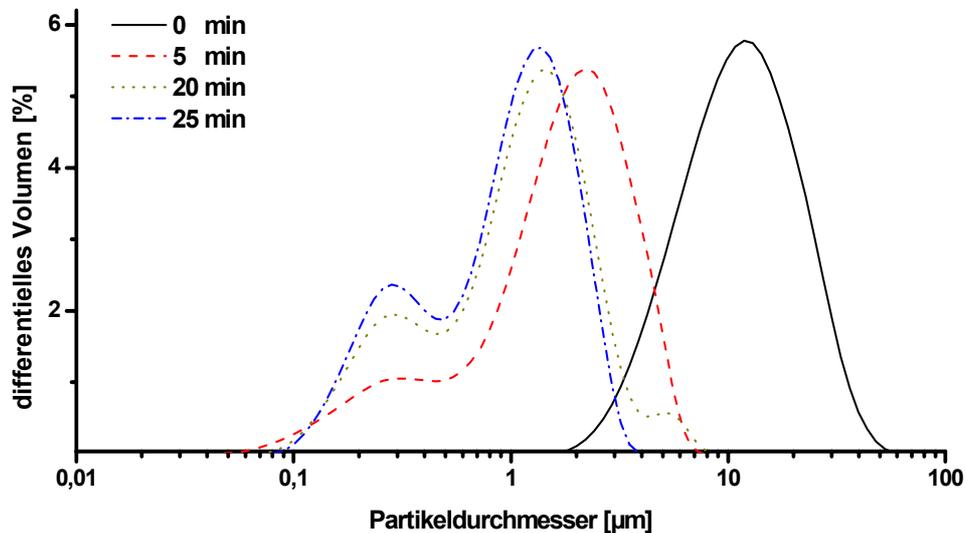


Abbildung 5.9: Differentielle Verteilungsfunktion.

Rheologie

Da das rheologische Verhalten der hergestellten Lösungen und Dispersionen einen großen Einfluss auf die späteren Herstellungsschritte hat, wurde die Viskosität und deren Einfluss auf die Verfahren untersucht.

Dispersionen für das Gießverfahren

Es wurden die rheologischen Eigenschaften der Ceraset/Si₃N₄ Dispersionen untersucht, um die Frage zu klären, bis zu welchen Massenanteilen Pulver sich die Dispersionen in einem Gießprozess verarbeiten lassen.

Es konnte gezeigt werden, dass bei niedrigen Scherraten von ca. 1 s⁻¹ die Dispersionen eine Viskosität kleiner 5 Pa·s aufweisen sollten, damit sich eine homogene Schicht in der Silikonform bildet. Ebenso erleichtert eine niedrigere Viskosität eine spätere Evakuierung im Exsikkator, um eingeschlossene Luftblasen zu entfernen. Dies spielt bei der Abformung von Mikrostrukturen eine wesentliche Rolle, um defektfreie Strukturen zu erhalten.

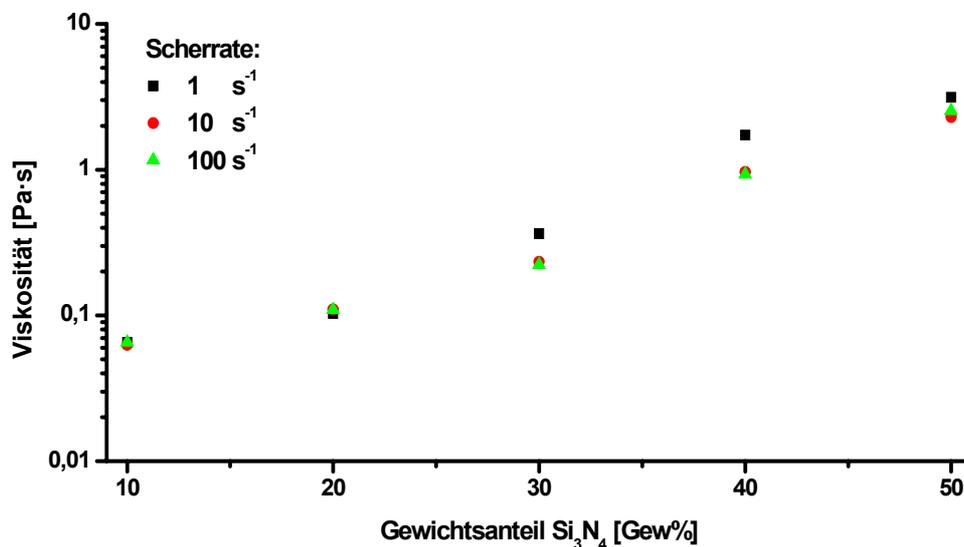


Abbildung 5.10: Einfluss der Füllstoffgehalts auf die Viskosität.

Abbildung 5.10 zeigt die Abhängigkeit der Viskosität vom Gewichtsanteil Si_3N_4 Pulver und von der Scherrate bei einer Temperatur von $30\text{ }^\circ\text{C}$. Zu erkennen ist eine deutliche Steigerung der Viskosität mit steigendem Füllstoffgehalt. Die Dispersionen weisen weiterhin ein strukturviskoses Verhalten auf, das sich mit steigendem Anteil Si_3N_4 stärker ausprägt.

Das Polymer Ceraset wird im Ofen bei Temperaturen bis $150\text{ }^\circ\text{C}$ vernetzt. Aus diesem Grund wurde die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur untersucht. In Abbildung 5.11 ist das rheologische Verhalten der Dispersionen bei einer konstanten Scherrate von 10 s^{-1} aufgezeigt. Zu erkennen ist, dass die Viskosität unabhängig vom Füllstoffgehalt bei allen Dispersionen mit steigender Temperatur sinkt.

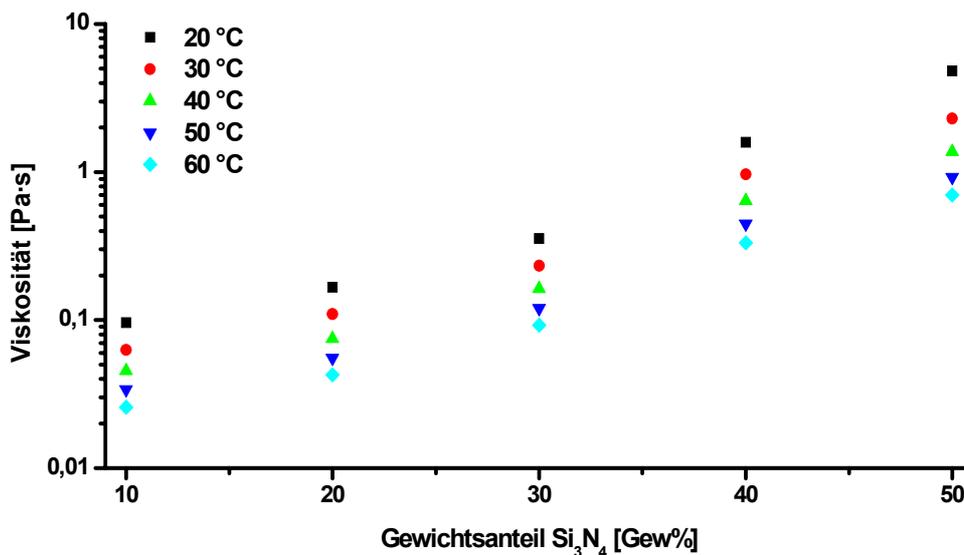


Abbildung 5.11: Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei konstanter Scherrate ($@10\text{ s}^{-1}$).

Dispersionen für das Foliengießen

Abbildung 5.12 zeigt den Einfluss des in Oktan gelösten Massenanteils an ABSE auf die Viskosität der Lösungen. In der Darstellung wurden die Messergebnisse auf die Viskosität von Oktan normiert. Oktan weist ein newtonsches Verhalten mit einer Viskosität von $1,68\text{ mPa}\cdot\text{s}$ auf. Es ist feststellbar, dass mit steigendem Gewichtsanteil

ABSE die relative Viskosität bis um drei Größenordnungen ansteigt. Weiterhin zeigt die Abbildung ein strukturviskoses Verhalten der ABSE-Lösungen. Bei einer Scherrate von 1 s^{-1} liegt die Viskosität deutlich höher als bei einer Scherrate von 100 s^{-1} . Eine Ausnahme bildet der Messpunkt der Lösung mit 50 Gew% ABSE. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das benutzte Rheometer bei niederen Scherraten und geringen Viskositäten im scherratengesteuerten Betrieb starke Messschwankungen aufweist.

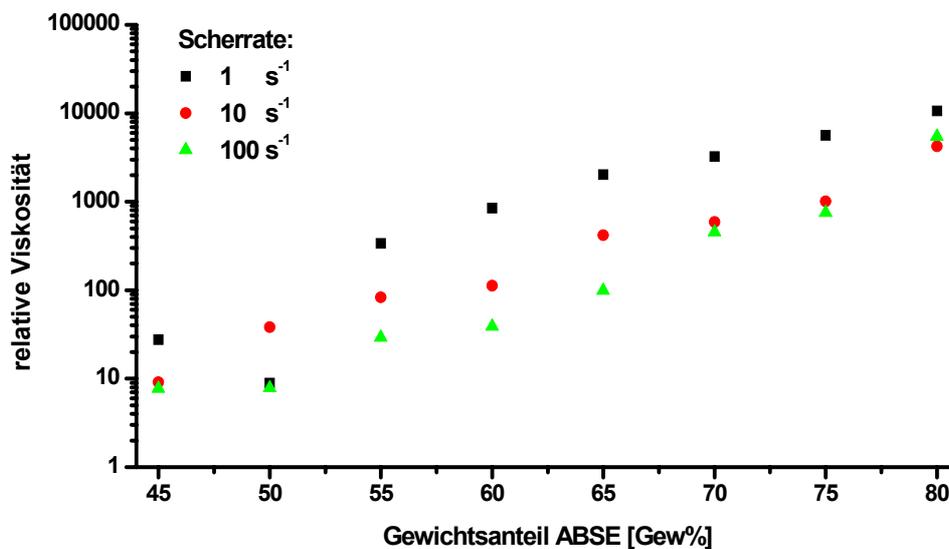


Abbildung 5.12: Einfluss des Gewichtsanteils von ABSE auf die Viskosität.

In Abbildung 5.13 wurde die Viskosität der Dispersionen, die für das Foliengießen verwendet wurden, in Abhängigkeit von der Scherrate, normiert auf die ABSE-Lösung aufgetragen. Da während der Ultraschall-Dispergierung ein Teil des Lösungsmittels verdampft und sich somit die Volumenanteile der Dispersion verändern, wurden nur die relativen Viskositäten vor der Desagglomeration aufgetragen. Die relative Viskosität steigt mit zunehmendem Füllstoffgehalt an. In dieser Abbildung ist nicht zu erkennen, dass auch die Dispersionen strukturviskoses Verhalten aufweisen. Dies liegt daran, dass mit steigender Scherrate die Viskosität der Ausgangslösungen proportional stärker absinkt, als die Viskosität der Dispersionen. Somit erkennt man ein leichtes Ansteigen der relativen Viskosität mit steigender Scherrate. Die Messung mit 70 Gew% Si_3N_4 , bezogen auf den

Massenanteil ABSE, musste abgebrochen werden, da die Dispersion den Messspalt des Rheometers nicht mehr vollständig füllte.

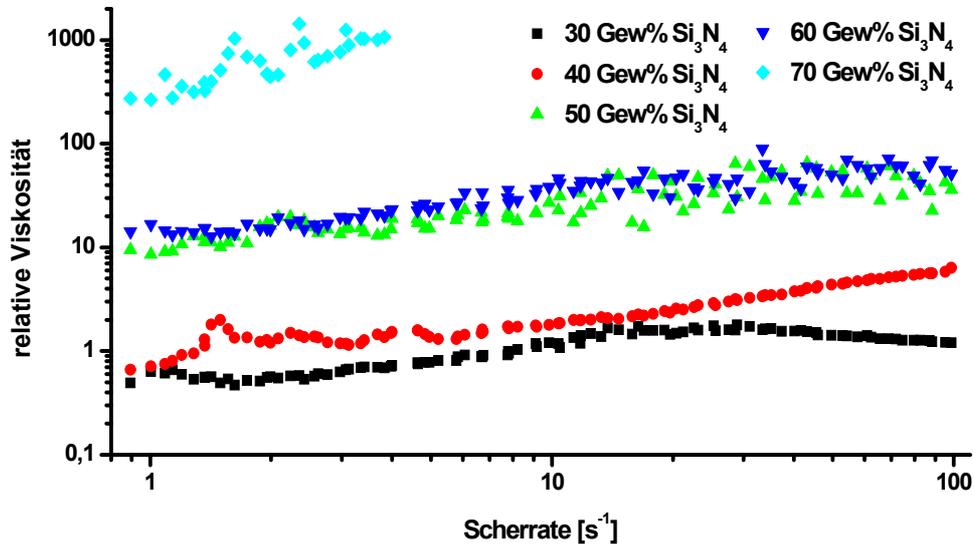


Abbildung 5.13: Relative Viskosität der Dispersionen für das Foliengießen ohne US-Aufbereitung.

Da im Laufe der Versuche festgestellt wurde, dass die US Aufbereitung bei hochgefüllten Dispersionen für das Foliengießen eine deutliche Absenkung der Viskosität bewirkte, sind, ausgehend von einer Lösung mit 50 Gew% ABSE, Dispersionen mit einem Füllstoffgehalt von 30, 40 und 50 Gew% Si_3N_4 bezogen auf die Menge ABSE hergestellt worden. Diese wurden 6 Minuten mit einem US-Desintegrator mit einer Amplitude von 100 % deagglomiert und vor und nach der Dispergierung rheologisch untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.14 dargestellt.

Bei nicht desagglomierten Dispersionen lässt sich bei höheren Scherraten dilatantes Verhalten erkennen, das nach der US-Dispergierung nicht mehr auftritt. Die Viskosität der desagglomierten Dispersionen sinkt im Vergleich zu den Dispersionen ohne US-Aufbereitung. Eine Ausnahme bildet die Dispersion mit einem Füllgrad von 30 Gew% Si_3N_4 bezogen auf den Massenanteil ABSE. Hier ist nach der Desagglomeration ein Anstieg der Viskosität ersichtlich.

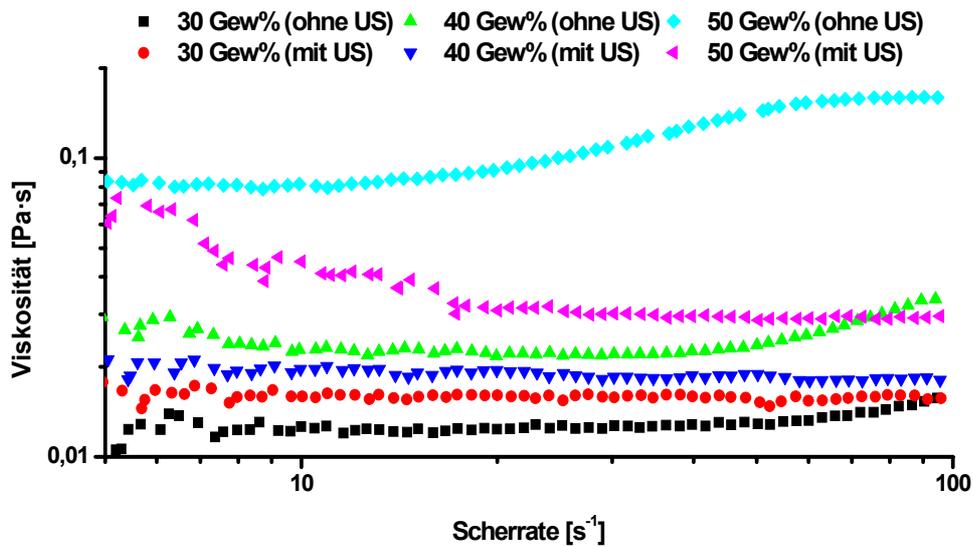


Abbildung 5.14: Einfluss der US-Aufbereitung auf die rheologischen Eigenschaften.

5.2.2 Charakterisierung der hergestellten Substrate

Einfluss der Pyrolyse auf die Porosität

In den Abbildungen 5.9 und 5.10 ist die nach dem archimedischen Auftriebsprinzip ermittelte offene Porosität in Abhängigkeit des Füllstoffgehalts vor und nach der Pyrolyse aufgetragen. Abbildung 5.15 zeigt, dass ohne eine US-Aufbereitung der Proben die Porosität schon im Grünzustand, abhängig von dem Volumenanteil Si_3N_4 , hohe Werte bis über 30 % erreichen kann. Die offene Porosität steigt nach der Pyrolyse an. Eine Ausnahme bildet die Folie mit einem Feststoffgehalt von 24,51 Vol% (50 Gew%). Dieser Messwert wurde mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie nachgemessen und konnte nicht verifiziert werden. Diese Messmethode lieferte eine offene Porosität von ca. 42 %.

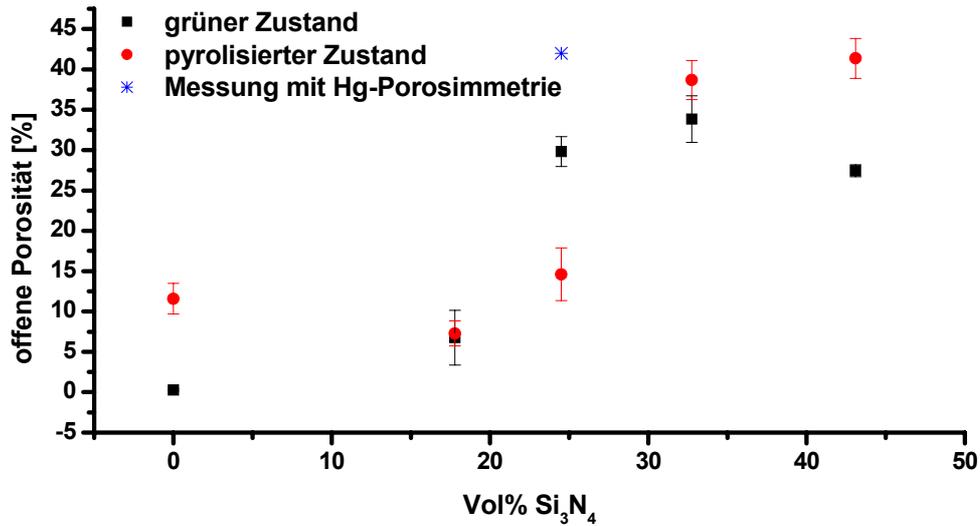


Abbildung 5.15: Einfluss der Pyrolyse auf die Porosität (ohne US-Aufbereitung).

Abbildung 5.16 zeigt den Verlauf der offenen Porosität von Proben, deren Dispersionen mit Ultraschall behandelt wurden. Zu erkennen ist, dass die Porosität der Grünfolien vernachlässigbar klein ist und mit 1 bis 3 % im Bereich des Messfehlers liegt. Erst bei hohen Füllgraden steigt die Porosität an. Während der Pyrolyse nimmt die Porosität aller Proben zu. Bei einem Feststoffgehalt von 24,49 Vol% (50 Gew%) Si₃N₄ ist ein Minimum der Porosität zu erkennen.

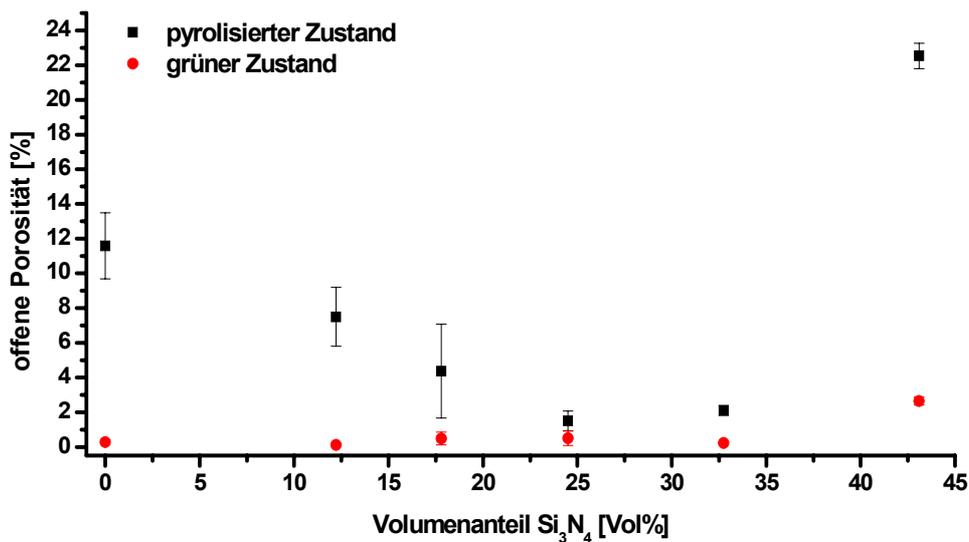


Abbildung 5.16: Einfluss der Pyrolyse auf die Porosität (mit US-Aufbereitung).

Zur Veranschaulichung werden die Messpunkte der pyrolysierten Proben in Abhängigkeit des Füllstoffgehalts und der Aufbereitung in Abbildung 5.17 dargestellt. Zu erkennen ist, dass die offene Porosität durch die Desagglomeration mit dem Ultraschall Desintegrator deutlich abgenommen hat.

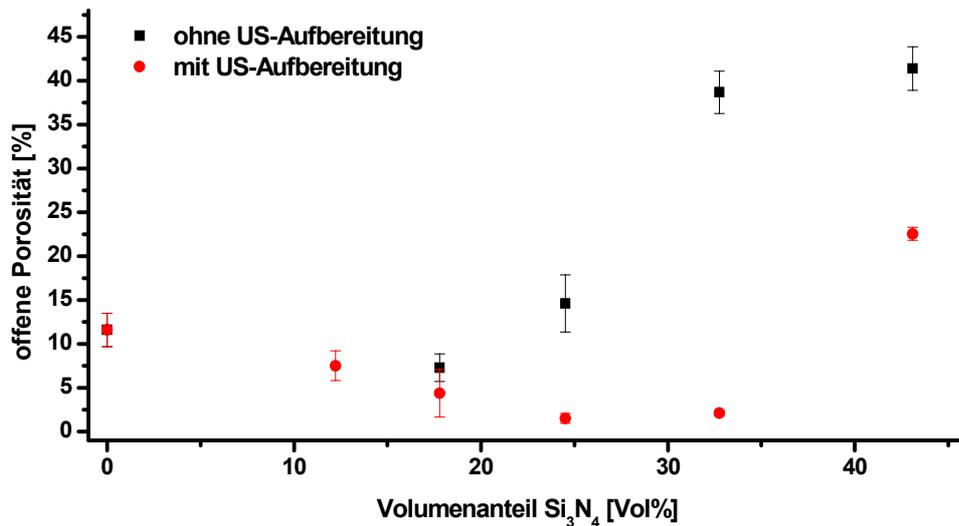


Abbildung 5.17: Vergleich der Porosität im pyrolysierten Zustand in Abhängigkeit der Aufbereitung.

Einfluss des Füllgrades auf die Dichte der pyrolysierten Proben

In Abbildung 5.18 ist die Rohdichte nach der Pyrolyse in Abhängigkeit des Füllstoffgehalts und der Aufbereitungsmethode dargestellt. Zu Vergleichszwecken ist die theoretische Dichte der Si-C-N/ Si_3N_4 -Keramik als Funktion der Volumenanteile in einem Diagramm angegeben. Zur Berechnung wurde eine theoretische Dichte der amorphen Si-C-N-Keramik von $2,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ und der kristallinen Si_3N_4 -Keramik von $3,2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ angenommen.

Bei fehlender US-Dispergierung ist ein Absinken der Rohdichte mit steigendem Füllgrad weit unterhalb die theoretisch berechnete Dichte zu erkennen. Wird die Dispersion hingegen mit Hilfe von US homogenisiert, bewirkt dies, dass nach der Pyrolyse die erzielten Dichten den theoretischen Werten nahezu entsprechen. Erst bei einem Pulveranteil von ca. 43 Vol% sinkt die Rohdichte stark ab.

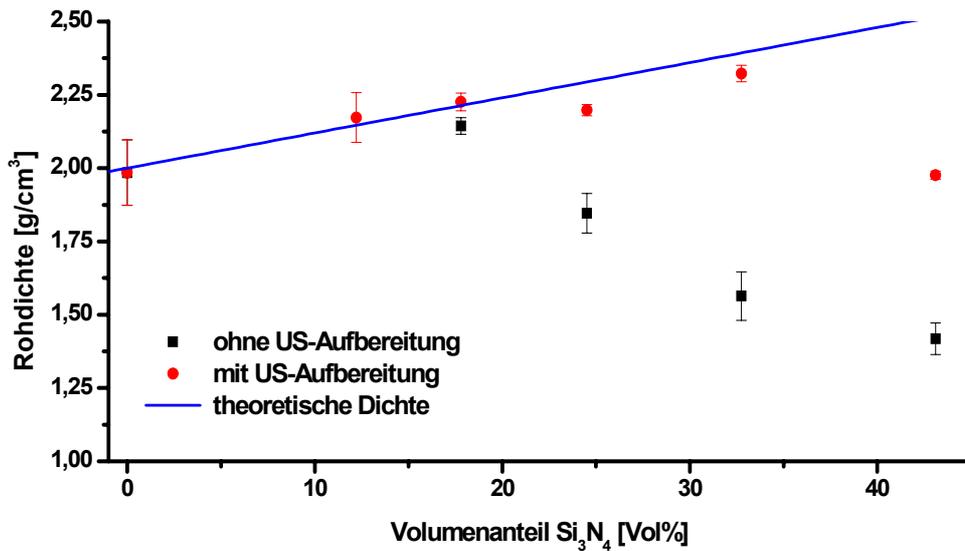


Abbildung 5.18: Rohdichte in Abhängigkeit des Füllgrads und der Aufbereitungsmethode.

Einfluss der Kalandrierung auf die Mikrohärt

Die Mikrohärt der Folien wurde sowohl im grünen als auch im pyrolysierten Zustand untersucht. Es wurden jeweils die Oberseite und die Unterseite der Folien vermessen und festgestellt, dass die Mikrohärt der Grünfolien auf beiden Seiten unterschiedliche Werte aufwies. Substrate, welche ohne Ultraschall-Dispergierung hergestellt wurden, wiesen eine sehr raue Folienoberseite auf. Die Härteeindrücke waren somit sehr undefiniert und die Messwerte lieferten eine sehr große Standardabweichung. In folgenden dargestellten Ergebnissen wurde daher nur die Härte auf der Folienunterseite ausgewertet.

Abbildung 5.19 zeigt die Abhängigkeit der relativen Härte vom Pressdruck während der Kalandrierung. In diesem Diagramm sind die Messwerte der ohne US aufbereiteten Folien dargestellt. Es wurden die Messwerte der polymerisierten und gepressten Proben auf die Härte im nicht polymerisierten Zustand normiert. Es ist ersichtlich, dass mit steigendem Pressdruck die Härte der Grünfolie geringfügig ansteigt.

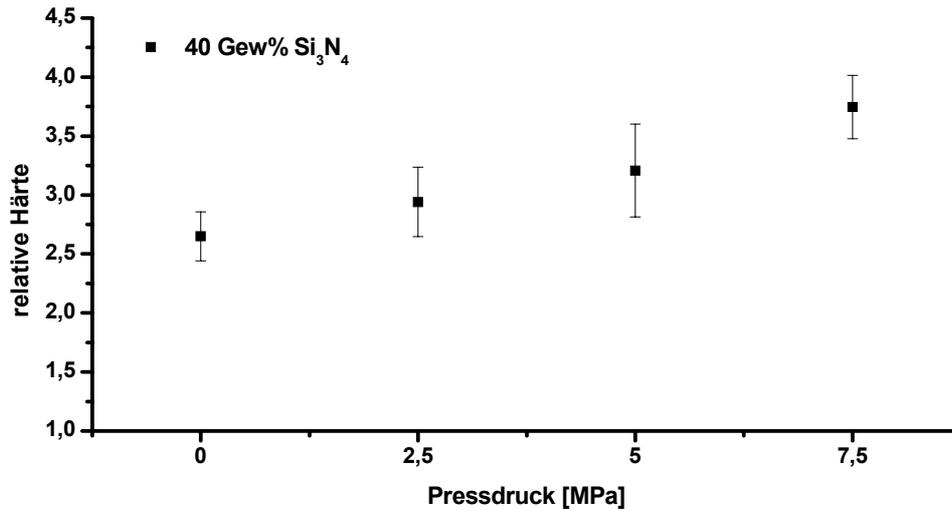


Abbildung 5.19: Einfluss der Kalandrierung auf die Härte der Grünfolien (ohne US-Aufbereitung).

In Abbildung 5.20 wurde die relative Mikrohärtigkeit der mit US aufbereiteten Grünfolien dargestellt. Hierbei wurden die Werte wiederum auf die Härte im unpolymersierten Zustand normiert. Erkennbar ist, dass die Mikrohärtigkeit der Proben nicht nachweisbar vom aufgetragenen Pressdruck abhängt.

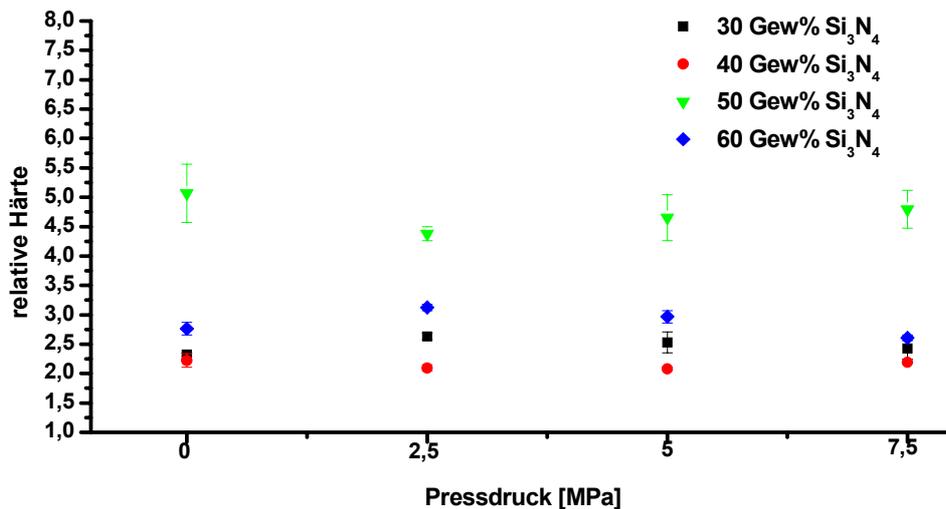


Abbildung 5.20: Einfluss der Kalandrierung auf die Härte der Grünfolien (mit US-Aufbereitung).

In Abbildung 5.21 ist die Abhängigkeit der Mikrohärtigkeit vom Füllstoffgehalt und der Aufbereitungsmethode im unpolymersierten Grünzustand dargestellt. Die fehlende US-Aufbereitung bewirkt mit steigendem Füllgrad eine deutliche Absenkung der Vickershärtigkeit. Im Gegensatz dazu führt die Desagglomeration der Dispersionen mit Ultraschall nach der Trocknung zu einer Steigerung der Härte mit zunehmendem Füllgrad von ca. 7,5 HV auf ca. 30 HV.

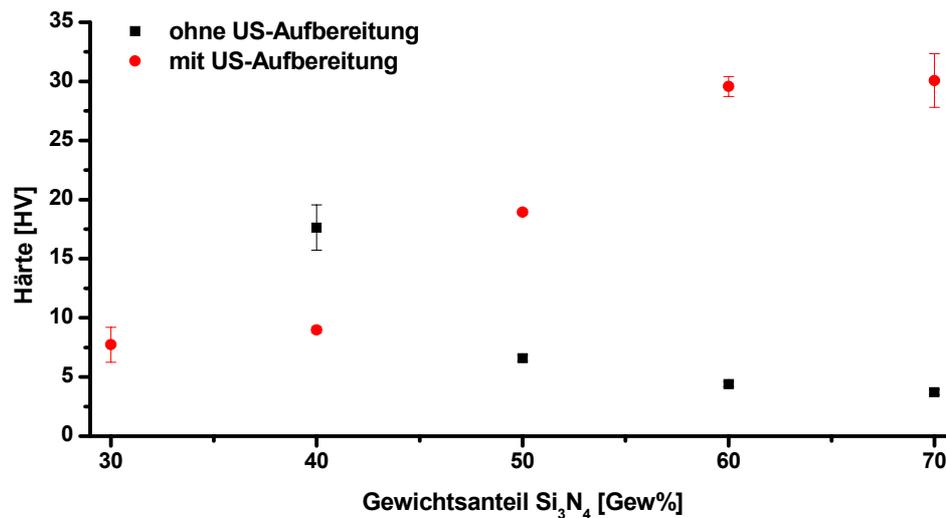


Abbildung 5.21: Einfluss des Füllgrads auf die Härte der Grünfolien.

Bei Untersuchung der pyrolysierten Proben zeigt sich (Abbildung 5.22), dass mit steigendem Füllgrad unabhängig von der Aufbereitungsmethode die Mikrohärtigkeit sinkt. Allerdings fällt die Härte bei fehlender US-Aufbereitung kontinuierlich stark, bis auf Werte unter 100 HV. Die mit US aufbereiteten Proben hingegen weisen bis zu einem Pulveranteil von 50 Gew% eine konstante Härte auf, die erst bei höheren Füllgraden leicht absinkt.

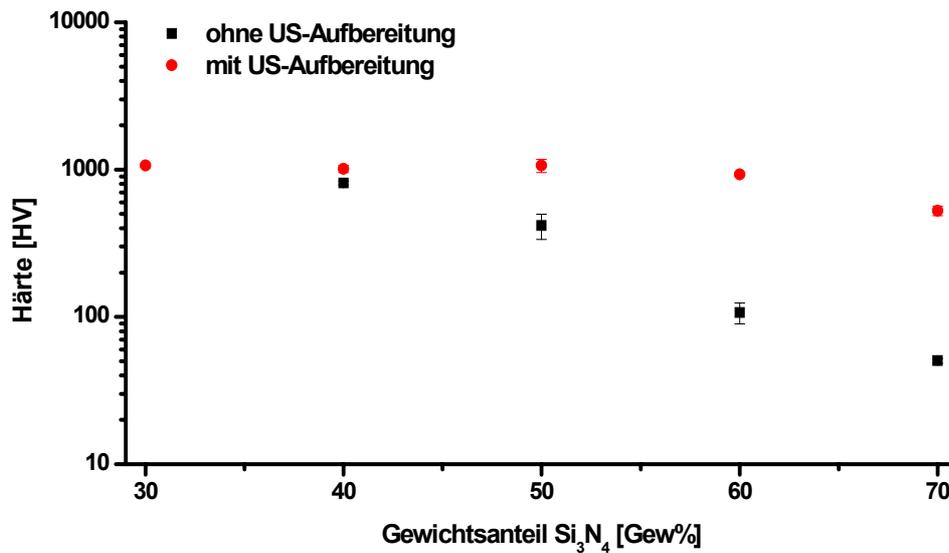


Abbildung 5.22: Einfluss des Füllgrads auf die Härte der pyrolysierten Folien.

Dickentoleranz der hergestellten Substrate

Für einen späteren Vergleich mit kommerziell erhältlichen Substraten wurde die Variation der Schichtdicke mit einem Heidenhain-Taster über die Fläche der Substrate bestimmt. Die Standardabweichung der Dickenmessungen wurde auf den Mittelwert der Dicke bezogen und in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Man erkennt, dass ohne eine Nachbearbeitung der Proben aus dem Gießprozess sehr große Toleranzen auftreten, die die Substrate für lithographische Anwendungen ungeeignet erscheinen lassen. Auch die Substrate aus dem Foliengießen weisen relativ hohe Toleranzen auf, die auf die Unebenheit der PTFE-Folien und eine leichte Schräglage der Foliengießbank zurückzuführen sind.

Herstellungsmethode	Dickentoleranz [%]
Gießverfahren ($\text{Ø} = 4''$)	22,13
Gießverfahren - plan geschliffen ($\text{Ø} = 1''$)	8,49
Foliengießen ($7 \times 8 \text{ cm}^2$)	8,89

Tabelle 5.3: Dickentoleranzen der hergestellten Substrate.

Einfluss der Pyrolyse auf die Oberflächenrauigkeit der Substrate

Um beurteilen zu können, ob sich nach der Pyrolyse die Rauigkeit der Substratoberfläche ändert, wurden an zwei Proben, deren Dispersionen mit US aufbereitet wurden, die Oberflächenrauigkeit vor und nach der Pyrolyse bestimmt.

Tabelle 5.4 fasst die ermittelte Rauhtiefe, die mit einem FRT Microglider gemäß DIN 4678 und ISO 4287 ermittelt wurde, zusammen. Die bestehende Rauigkeit im grünen Zustand entsteht durch Kratzer im verwendeten PTFE-Substratmaterial. Eine deutliche Erhöhung der Rauigkeit durch die Pyrolyse ist nicht erkennbar.

	Rauigkeitswerte [μm] grüner Zustand			Rauigkeitswerte [μm] pyrolysierter Zustand		
	R_a	R_q	R_z	R_a	R_q	R_z
30 Gew% Si_3N_4 Folienunterseite	0,56	0,71	4,2	0,52	0,56	5,4
60 Gew% Si_3N_4 Folienoberseite	0,15	0,22	1,97	0,17	0,18	1,7
60 Gew% Si_3N_4 Folienunterseite	0,12	0,39	2,9	0,13	0,16	1,2

Tabelle 5.4: Ergebnisse der Rauigkeitsmessungen.

Ergebnisse der Pyrolyse

Die Pyrolyse im Al_2O_3 -Sinterbett zeigte, dass sich Proben mit fehlender US-Aufbereitung während der Pyrolyse stark verbogen. Eine zusätzliche US-Dispergierung konnte diesen Effekt zwar vermindern, allerdings nicht vollständig beseitigen (Abbildung 5.23). Erst durch Pyrolyse unter Flächenlast⁹ konnten ab einem Füllstoffgehalt von 50 Gew% Si_3N_4 ebene Proben hergestellt werden. Unterhalb dieses Füllgrads kam es zum Bruch von großflächigen Substraten.

⁹ Das Sintern der Substrate unter Flächenlast ist ein in der keramischen Folienherstellung übliches Verfahren.

Wie in Kapitel 4.5 beschrieben, wurden für die Pyrolyse der Proben zwei unterschiedliche Temperaturprogramme eingesetzt. Es konnten mit beiden Programmen ebene Substrate hergestellt werden.

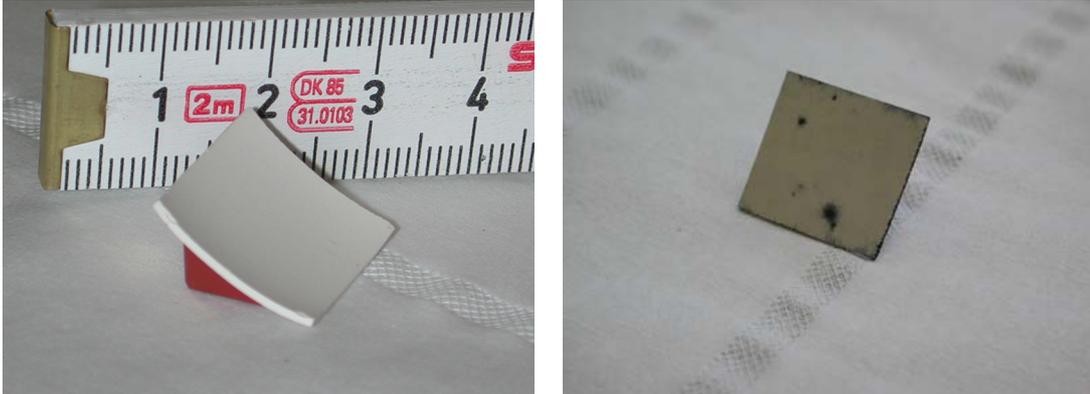


Abbildung 5.23: Pyrolysierte Proben ohne (links) und mit (rechts) US-Aufbereitung.

Modellierung der Verbiegung während der Pyrolyse

Eine mögliche Begründung für das Auftreten von Verbiegungen der hergestellten Substrate ist die Sedimentation von Pulverpartikeln während des Foliengießprozesses. Zur qualitativen Überprüfung und Veranschaulichung dieser These wurde eine Simulation mit ANSYS durchgeführt.

Die während der Pyrolyse auftretende Schrumpfung von ca. 16,67 % (linear isotrope Schrumpfung entspricht ca. einem Drittel der Volumenschrumpfung (50 Vol%) [HAU02]) des reinen ABSE-Materials wurde durch einen negativen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (α_{th}) modelliert. Ein möglicher Gradient des Volumenanteils Si_3N_4 über die Dicke des Bauteils wurde im einfachsten Fall durch die Stapelung zweier 300 μ m dicker Schichten simuliert, so dass sich ein abrupter Übergang der Ausdehnungskoeffizienten ergibt (Abbildung 5.24).

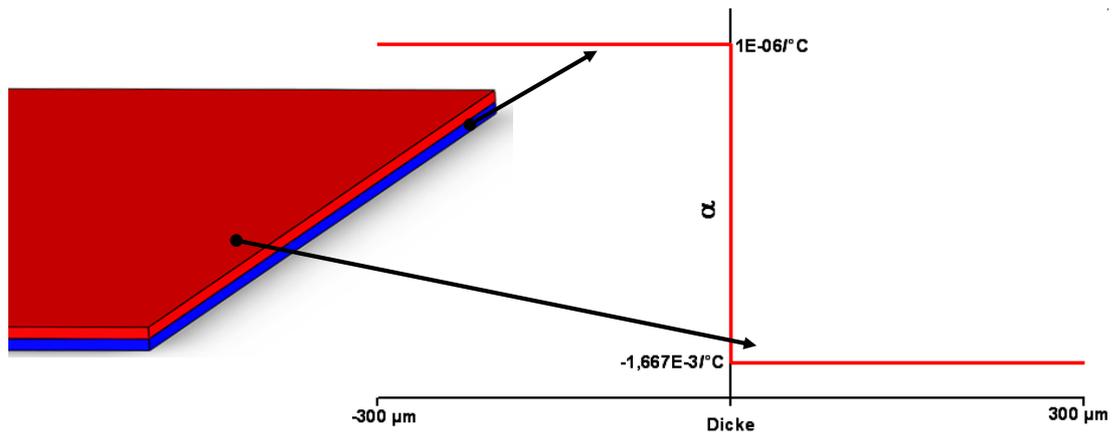


Abbildung 5.24: Modellierung eines Füllstoffgradienten.

Die untere Schicht entspricht dem Substratgrund. Es wurde angenommen, dass die Pulverpartikel hier dicht gepackt vorliegen und sich gegenseitig berühren. Somit kann dem Material ein typischer thermischer Ausdehnungskoeffizient mit $+10^{-6} \text{ [K}^{-1}\text{]}$ zugewiesen werden. Die obere Schicht sollte dem reinen ABSE-Material entsprechen. Somit wurde ein negativer α_{th} mit $-1,667 \cdot 10^{-3} \text{ [K}^{-1}\text{]}$ gewählt. Damit resultiert bei einer Temperaturdifferenz von $100 \text{ }^\circ\text{C}$ eine Schrumpfung der oberen Schicht um $16,67 \text{ \%}$. Als Randbedingungen für die Simulation wurde somit eine Temperaturerhöhung von $25 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $125 \text{ }^\circ\text{C}$ gewählt. Da keine mechanischen Materialparameter für ABSE oder ABSE/ Si_3N_4 -Komposite existieren und diese sich auch während der Pyrolyse verändern würden, wurden für die sonstigen Parameter die Werte von Poly(ethylen), aus der Materialdatenbank von ANSYS, gewählt.

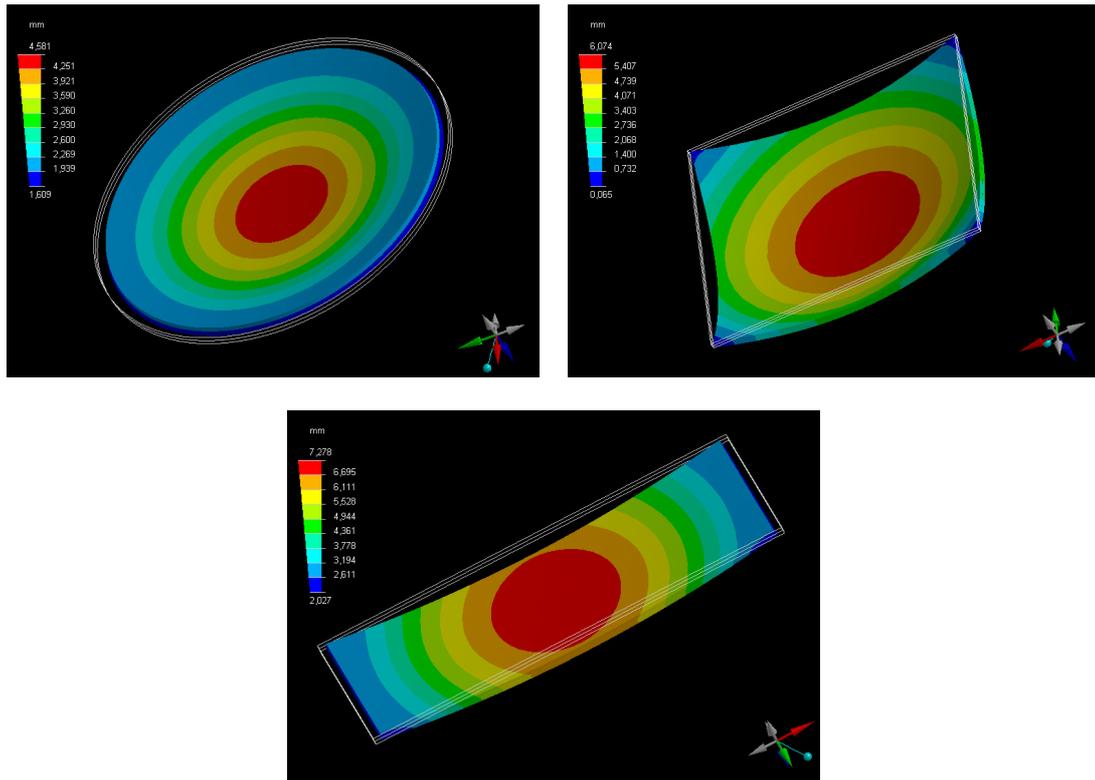


Abbildung 5.25: Simulationsergebnisse.

Die Simulationsergebnisse sind grafisch in Abbildung 5.25 dargestellt. Zu erkennen ist eine parabolische Verbiegung der quadratischen und kreisförmigen Strukturen. Die rechteckigen Strukturen weisen hingegen eine Verbiegung in ihrer Längsachse auf. Die Wölbung tritt zur Oberfläche hin auf. Die Form der Verbiegung entspricht den Versuchsbeobachtungen, lediglich der Betrag der Verbiegung weicht von den realen Werten ab. Dies ist angesichts der durchgeführten Näherungen auch zu erwarten gewesen.

Einfluss des Füllgrades auf die Schrumpfung der Substrate

In Abbildung 5.26 ist die lineare Schrumpfung der pyrolysierten Proben in Abhängigkeit des Füllgrads dargestellt. Um die ermittelten Werte einordnen zu können, ist in dem Graphen die theoretische Schrumpfung, unter der Annahme, dass das reine ABSE-Material während der Pyrolyse einen Volumenverlust von 50 % erfährt, eingetragen. Bei der Ermittlung der Werte wurde ein isotropes, von der Substratdicke unabhängiges Schrumpfungsverhalten vorausgesetzt. Die Messwerte

lassen sich nur bedingt mit der Theorie vereinbaren. Es existieren teilweise starke Standardabweichungen, die auf die mangelnde Genauigkeit der Messungen zurückzuführen sind. Die Proben ohne Ultraschall-Dispergierung waren nach der Pyrolyse stark verbogen, so dass die Messung der Probendicke mit Hilfe eines Heidenhain-Tasters erschwert war.

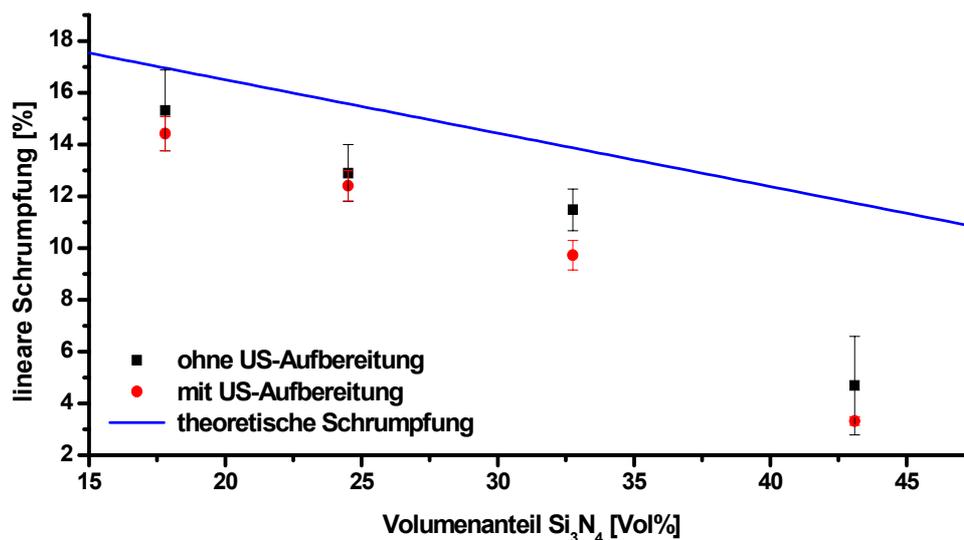


Abbildung 5.26: Schrupfung der pyrolysierten Proben in Abhängigkeit des Füllgrads.

5.3 Mikrostrukturierung durch Synchrotronstrahlung

5.3.1 Ermittlung der notwendigen Strahlungs dosis

Um den für eine vollständige und selektive Entwicklung von strukturierten ABSE-Schichten benötigten Bestrahlungsaufwand berechnen zu können, wurde ein grobes Dosisscreening an ABSE Presslingen durchgeführt. Ein Teil der bestrahlten Presslinge wurde für eine variable Zeitdauer in Hexan getaucht und die Massenabnahme protokolliert.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.27 dargestellt. Es ist ersichtlich, dass mit steigender absorbierte Dosis der Masseverlust abnimmt. Bei einer Mittendosis (D_M) von $1500 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$ ist nach 90 Sekunden nur eine leichte Massenabnahme von 0,9 % zu

erkennen. Auch nach längerer Entwicklungsdauer tritt kein weiterer Masseverlust ein.

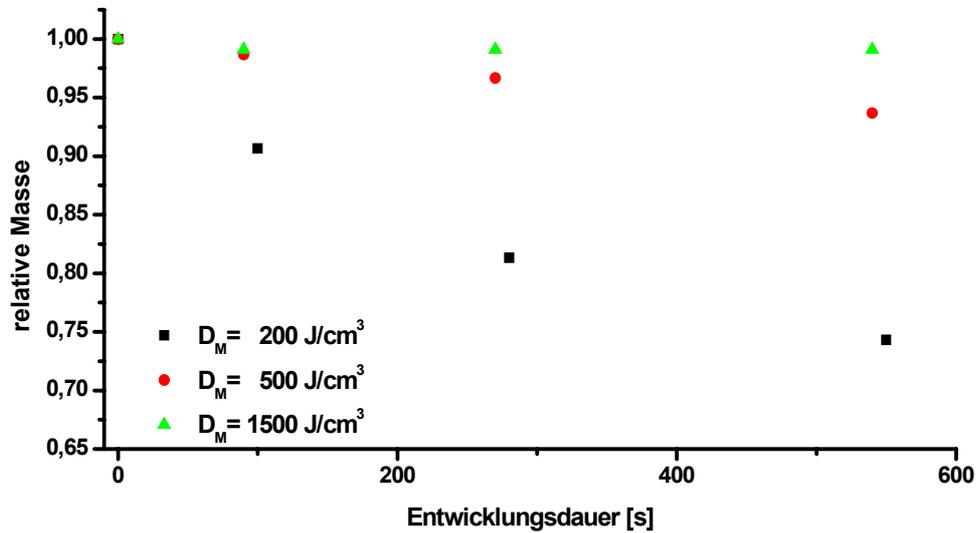


Abbildung 5.27: Löslichkeit von ABSE in Hexan in Abhängigkeit der mittleren Bestrahlungsdosis.

5.3.2 Berechnung des Strahlungsaufwandes bei pulvergefüllten Schichten

Durch die Zugabe von Si_3N_4 Pulver in die ABSE Matrix verändert sich das Verhältnis der unterschiedlichen Atomsorten und die Dichte des Materials. Diese Faktoren bestimmen den linearen Absorptionskoeffizienten und somit den Bestrahlungsaufwand für eine Resistschicht mit gegebener Dicke und Solldosis. Um die Berechnung des Bestrahlungsaufwandes mit DoseSim [MEY03] durchführen zu können, musste das stöchiometrische Verhältnis der vorkommenden Atomsorten Si, N, C und H in Abhängigkeit des Massenanteils Si_3N_4 bestimmt werden. Für die Berechnungen wurde für ABSE eine experimentell ermittelte Dichte von $1,118 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ und für Si_3N_4 $3,2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ angenommen. Der Einfluss von Dicumylperoxid wurde aufgrund seines geringen Massenanteils vernachlässigt. Die Berechnung ist im Anhang (Kap. 8.4) beschrieben. In Abbildung 5.28 ist das stöchiometrische Verhältnis in Abhängigkeit des Füllstoffgehalts dargestellt. Aus diesen Daten wurde die Materialdatenbank für DoseSim am IMT (Forschungszentrum Karlsruhe) erweitert. Die Berechnung des Bestrahlungsaufwandes mit DoseSim stellt nur eine

Näherung dar, da für die Berechnung der Absorption von Röntgenstrahlung eine homogene Resistschicht vorausgesetzt wird. Dies kann nicht gewährleistet werden, da Si_3N_4 nicht homogen im Material verteilt ist, sondern in diskreten Partikeln, dispergiert in der ABSE-Matrix, vorliegt.

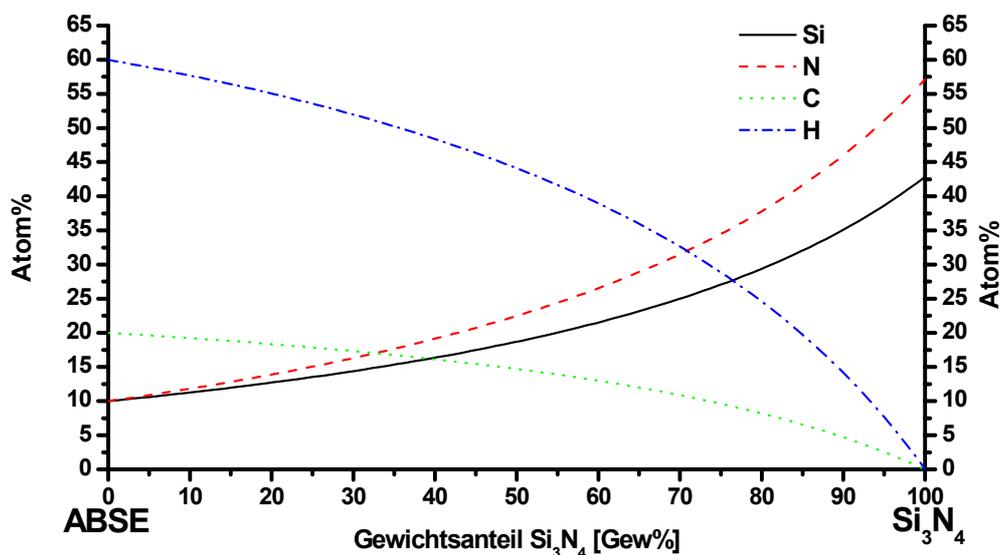


Abbildung 5.28: Atomverhältnisse von Si, N, C und H in Abhängigkeit des Füllgrads.

Abbildung 5.29 zeigt den Bestrahlungsaufwand, bezogen auf die Strahlungsdosis des reinen ABSE Materials, der bei einer 100 μm dicken Schicht, mit variablem Massenanteil Si_3N_4 , im Strahlrohr LITHO II an ANKA, für eine Tiefendosis von $1000 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$ eingestellt werden muss. Durch die Zunahme von Silizium und atomarem Stickstoff, die im Vergleich zu Kohlenstoff und Wasserstoff den höchsten linearen Absorptionskoeffizienten aufweisen, steigt der für eine Tiefendosis von $1000 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$ benötigte Bestrahlungsaufwand mit steigendem Gewichtsanteil Si_3N_4 stetig an. Bei kristallinem Si_3N_4 würde somit ein um den Faktor 3,5 höherer Bestrahlungsaufwand benötigt.

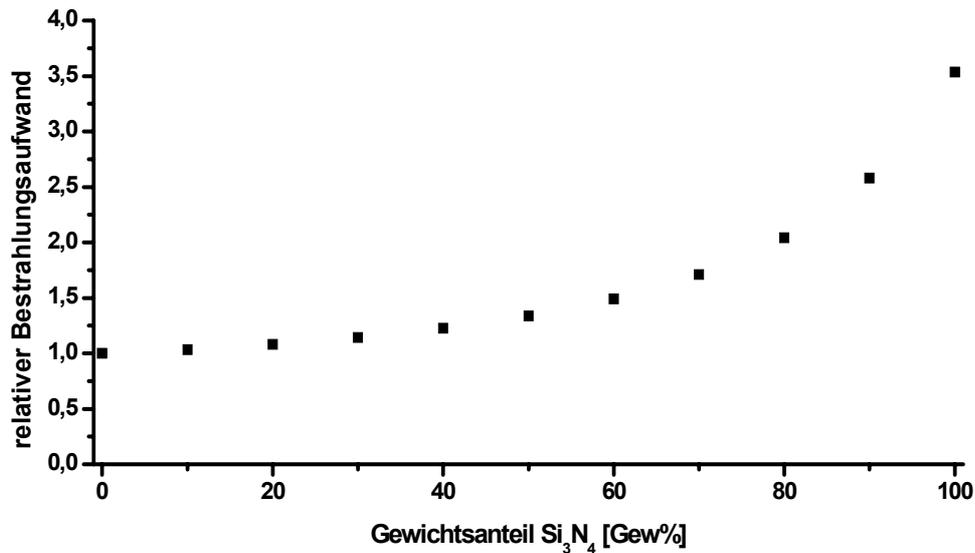


Abbildung 5.29: Relativer Bestrahlungsaufwand in Abhängigkeit des Füllgrads.

5.4 Charakterisierung der Mikrostrukturen

5.4.1 Lichtmikroskopische Aufnahmen

Es konnten plane keramische Substrate ab einem Pulverfüllgrad von 50 Gew% Si₃N₄ durch Pyrolyse unter Last hergestellt werden. Eine Beschädigung der Mikrostrukturen unter der flächigen Belastung während der Pyrolyse trat nicht auf. So konnte es erreicht werden, dass sowohl größere Strukturen mit lateralen Dimensionen von ca. 400 µm als auch feine Strukturen mit Strukturdetails bis 5 µm nach der Pyrolyse erhalten blieben.

Abbildung 5.30 zeigt ein Strukturfeld vor und nach der Pyrolyse des Substrats. Das Substrat wurde durch Foliengießen hergestellt und besaß einen Gewichtsanteil Si₃N₄ von 60 Gew%. Die Resistschicht wies einen Pulvergehalt von 50 Gew% Si₃N₄ auf. Es ist zu erkennen, dass alle Strukturen nach der Pyrolyse erhalten blieben. Die schwarzen Schatten zwischen den Strukturen stammen von Pulverresten, die während der Entwicklung nicht vollständig entfernt werden konnten.

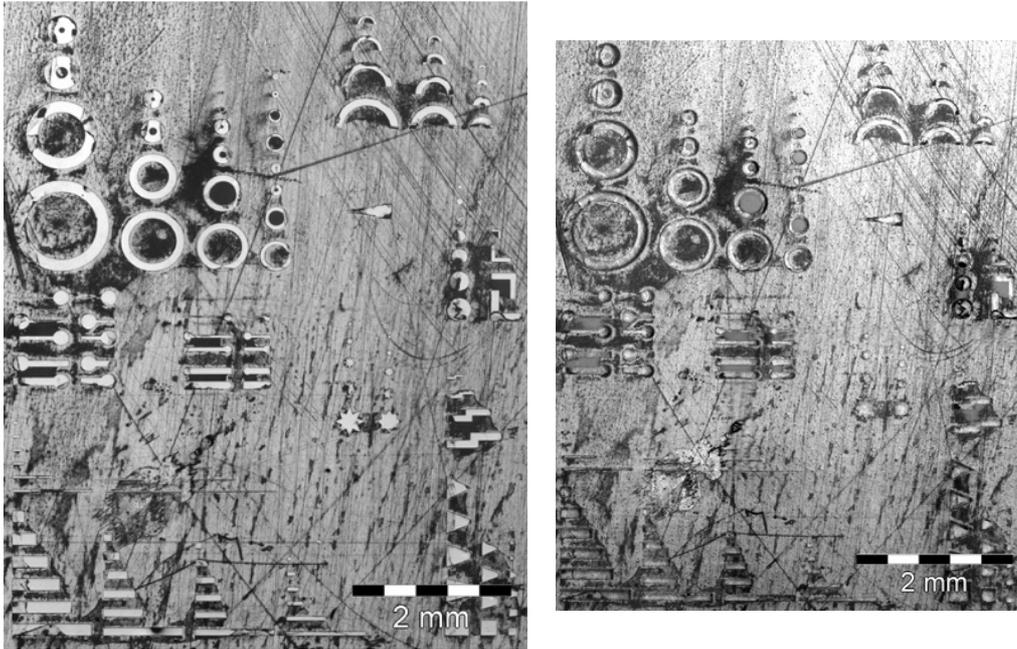


Abbildung 5.30: Strukturfeld vor (links) und nach (rechts) der Pyrolyse.

5.4.2 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen

Für eine Beurteilung der Mikrostrukturen vor und nach der Pyrolyse in Abhängigkeit des Füllstoffgehalts der Resistschicht wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von der Abteilung KER des Forschungszentrums Karlsruhe erstellt.

Abbildung 5.31 und Abbildung 5.32 zeigen jeweils zwei Ausschnitte von Strukturfeldern. Die Herstellung der Substrate erfolgte durch Foliengießen, sie besitzen einen Anteil Si_3N_4 von 40 Gew%. Die strukturierten Dünnschichten wurden per Spincoating aufgebracht.

Die Resistschichten in Abbildung 5.31 bestehen aus reinem ABSE ohne Pulverzugabe. Nach der Entwicklung sind auch die Strukturdetails der kleinen Sterne aufgelöst. Durch die unterschiedliche Schrumpfung der Resistschicht und des Substrats während der Pyrolyse kommt es zur Ausbildung von Rissen. Die Haftung der Strukturen auf dem Substrat bleibt dennoch erhalten. An den Rändern und Risskanten ist die Bildung einer weißen Schicht erkennbar. Vermutlich handelt es sich hierbei um SiO_2 . Eine Verschlechterung der Kantenschärfe ist nach der Pyrolyse nicht zu beobachten.

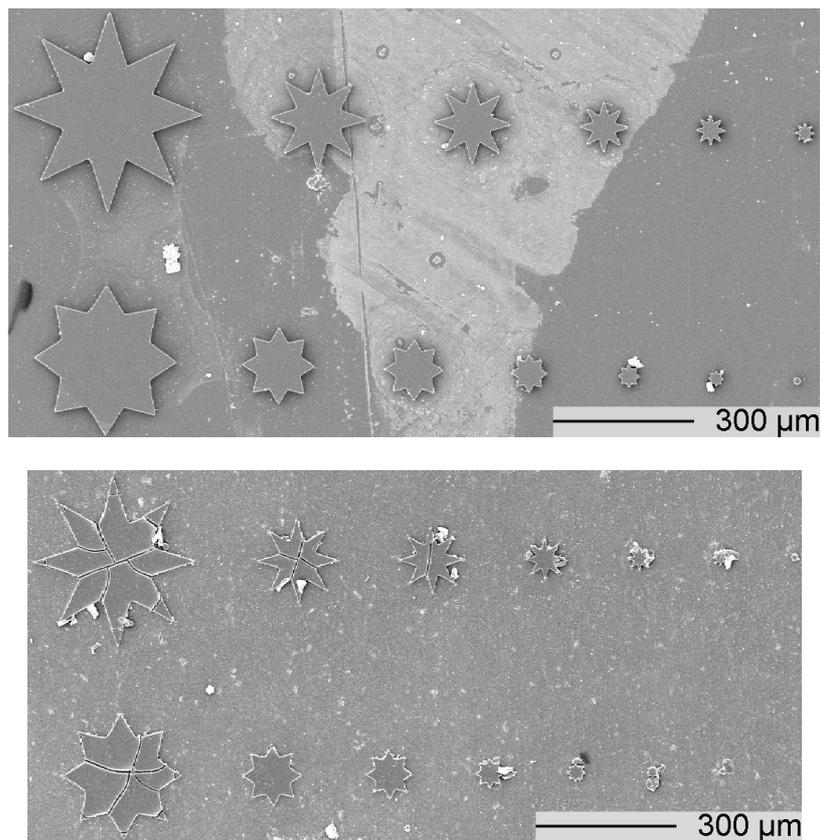


Abbildung 5.31: Ausschnitt von Strukturfeldern vor (oben) und nach (unten) der Pyrolyse; Die Resistschichten bestanden aus reinem ABSE, die Substrate wiesen einen Füllstoffgehalt von 40 Gew% Si_3N_4 auf.

Die strukturierten Dünnschichten in Abbildung 5.32 weisen einen Gewichtsanteil Si_3N_4 von 40 Gew% auf. Da das Pulver auch nach der Desagglomeration noch eine mittlere Partikelgröße von 1,3 µm aufweist, sind die Kanten der Strukturen rauher als die der reinen ABSE-Schichten. Nach der Pyrolyse erhält man rissfreie Mikrostrukturen, deren Kantenschärfe nicht beeinträchtigt wird. Die Bildung einer weißen Schicht an den Strukturrändern ist wiederum erkennbar.

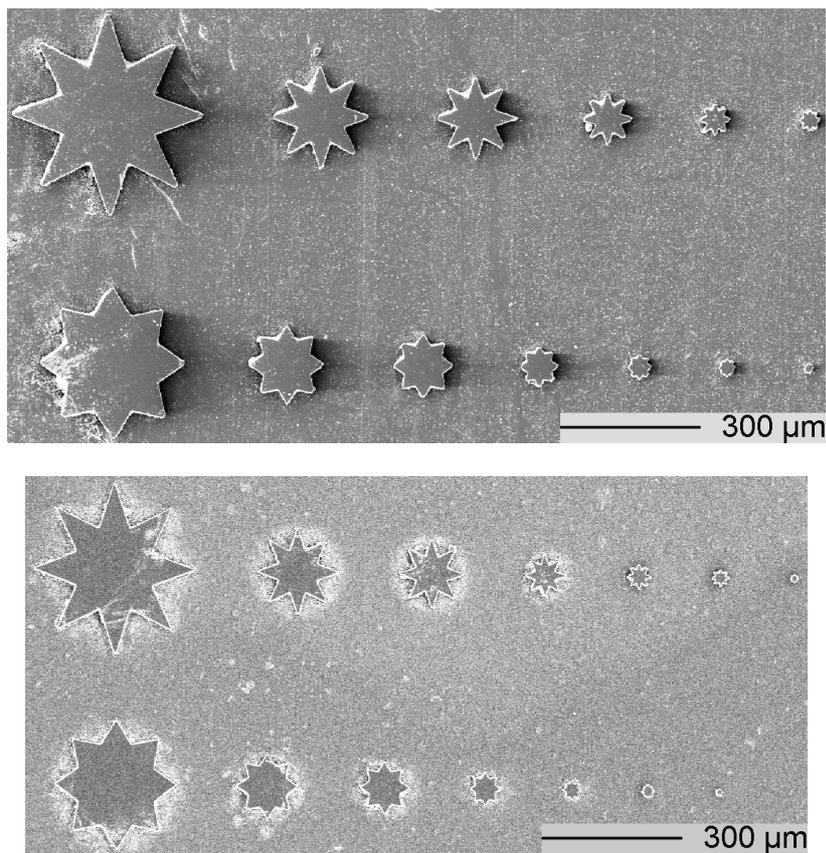


Abbildung 5.32: Ausschnitt von Strukturfeldern vor (oben) und nach (unten) der Pyrolyse; Sowohl die Resistschichten als auch die Substrate wiesen einen Füllstoffgehalt von 40 Gew% Si_3N_4 auf.

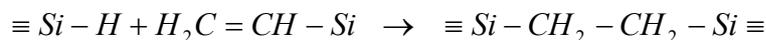
6 Diskussion

6.1 Spektroskopische Untersuchungen

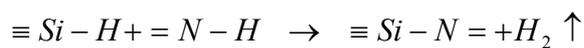
Die Ergebnisse der Bestrahlungen (Kap. 5.3.1) zeigten, dass schon eine geringe absorbierte Dosis im Resist ausreicht, um eine deutliche Verminderung der Löslichkeit in aprotischen Lösungsmitteln zu erzielen. In den spektroskopischen Untersuchungen, speziell der Infrarot- und der Raman-Spektroskopie (Abbildung 5.2 und Abbildung 5.4), hingegen ist bis $2 \text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$ keine deutliche Änderung der Lage bzw. der Intensität der Banden erkennbar. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass nur eine geringe Anzahl funktioneller Gruppen der multifunktionellen ABSE-Einheit reagieren müssen, um eine deutliche Eigenschaftsänderung hervorzurufen.

Mögliche Reaktionen, die zu einer thermischen Quervernetzung von ABSE führen können, wurden vom Lehrstuhl für Keramik und Verbundwerkstoffe in Bayreuth in einem Zwischenbericht [MOT02] zusammengefasst. Darunter befinden sich:

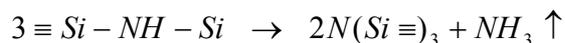
Hydrosilylierung



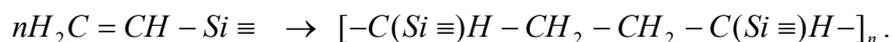
Dehydrokopplung



Transaminierung



Polymerisation



Die Additionsreaktionen (Hydrosilylierung und Polymerisation) und die Dehydrokopplung benötigen die Anwesenheit von Si-Vinyl- bzw. Si-H-Gruppen, die beide in der Struktureinheit von ABSE (Abbildung 3.1) nicht vorkommen. Sowohl in der FTIR- als auch in der NMR-Spektroskopie konnten hingegen beide Gruppen nachgewiesen werden, was auf eine unvollständig abgelaufene Hydrosilylierung während der Materialherstellung hinweist.

In dem ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 5.5) ist eine Intensitätserhöhung der Ethylen-Bande nach der Bestrahlung zu erkennen. Dies kann auf eine Hydrosilylierungs- und Polymerisationsreaktion während der Belichtung zurückgeführt werden. Ein weiterer Beleg hierfür ist die Abnahme der Vinyl- und Si-H-Bande, die durch die Infrarot-Spektroskopie in Abbildung 5.3 nachgewiesen wird. Der Intensitätsverlust der Si-H-Bande kann weiterhin auf eine photochemische Quervernetzung durch Dehydrokopplung hinweisen. Der Verlust der charakteristischen Banden im Bereich zwischen 1240 cm^{-1} und 670 cm^{-1} (Abbildung 5.3) kann möglicherweise auf eine Aufweitung der Banden durch Änderung der Bindungsumgebungen zurückgeführt werden. Für eine genauere Interpretation müssen weitere Untersuchungen durchgeführt werden. Hilfreich wäre hierbei eine ^{15}N -NMR-Spektroskopie. Sie liefert Informationen über den Erhalt der NH-Funktionen oder die weitere Ausbildung von Verknüpfungen.

Somit beruht die photochemische Quervernetzung auf den gleichen Reaktionsmechanismen, wie die thermische Vernetzung. Belege für weitere Reaktionen konnten nicht gefunden werden.

6.2 Substratherstellung

6.2.1 Einfluss der eingesetzten Materialien

Die Eigenschaften der hergestellten Substrate werden wesentlich von den eingesetzten Materialien beeinflusst. Somit haben die Vorgesichte und die Aufbereitung der präkeramischen Polymere und des verwendeten Si_3N_4 Pulvers einen großen Einfluss auf die Eigenschaften der Dispersionen und auch der getrockneten und später pyrolysierten Substrate.

Während die Eigenschaften des kommerziell erhältlichen Ceraset Precursors weitgehend chargenunabhängig sind, zeigten die Versuche, dass die Eigenschaften des ABSE Polymers wesentlich von der Vorgeschichte des Materials beeinflusst werden. Im Rahmen dieser Diplomarbeit kamen unterschiedliche ABSE-Chargen zu Einsatz, die sich in der Lagerungsdauer und den Lagerungsbedingungen unterschieden. Um eine Reaktion des Precursors mit Luftfeuchtigkeit auszuschließen [MOT02] wurde das Polymer unter Stickstoff gelagert. Allerdings konnte dies nicht für alle Chargen gewährleistet werden, da diese teilweise schon über ein Jahr in Schraubgläsern gelagert worden waren.

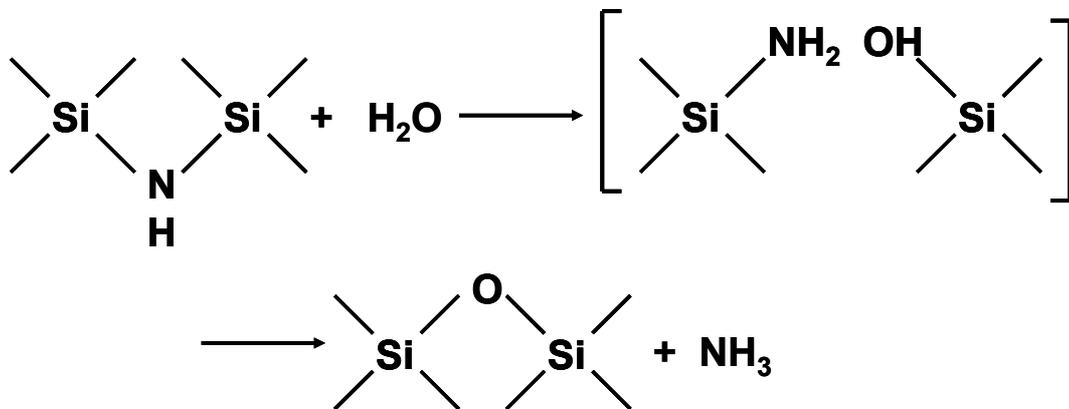


Abbildung 6.1: Formaler Reaktionsmechanismus von ABSE mit Feuchtigkeit [MOT02].

Da die Reaktion mit Feuchtigkeit eine Einlagerung von Sauerstoff und ein Quervernetzen bewirken kann, beeinflusst dies die rheologischen Eigenschaften, die Löslichkeit des Polymers und auch die Zusammensetzung des Pyrolysats. Ferner wurde eine Charge des ABSE Polymers genutzt, die nicht ausreichend nachkondensiert wurde. Daher besaß diese Charge einen hohen Anteil niedermolekularer Verbindungen. Dies hat wiederum Auswirkungen auf die rheologischen Eigenschaften der Dispersionen. Weiterhin führt dies zu einer niedrigeren Viskosität des Materials am Erweichungspunkt und bei der Pyrolyse zu einer geringeren keramischen Ausbeute.

Aus Gründen der Verfügbarkeit wurde für die Versuche ein Siliziumnitridpulver eingesetzt dem, wie in Kap. 3.3 beschrieben, Sinteradditive zugegeben waren. Da die Pyrolyse der Substrate bei Temperaturen bis 1200 °C stattfand, war, trotz der

Sinteradditive nicht zu erwarten, dass die Pulverpartikel einen Sinterprozess erfahren, da dieser Prozess erst ab ca. 1500 °C einsetzt. Somit hätte für die Versuche ebenso ein reines Si_3N_4 Pulver, ohne Sinteradditive, eingesetzt werden können. Allerdings zeigten erste Vorversuche, dass dies das rheologische Verhalten der Dispersionen verändert, da die Additive auf der Partikeloberfläche abgelagert sind und somit die Wechselwirkung der Partikel untereinander und mit der polymeren Matrix beeinflusst werden.

6.2.2 Einfluss der Sedimentation auf das Pyrolyseverhalten

Ein wesentliches Problem, das bei der Substratherstellung sowohl durch das Gießverfahren, als auch durch das Foliengießen auftrat, war die starke Verbiegung der Proben nach der Pyrolyse. Diese Verbiegung musste in einer Inhomogenität der hergestellten Substrate begründet sein (vgl. Kap. 5.2.2). Dies wurde experimentell nachgewiesen, indem Grünfolien nach dem Trocknen in einem Achatmörser gemahlen und das erhaltene grobe Pulver anschließend verpresst wurde. Nach der Pyrolyse der Presslinge konnte keine bzw. nur eine geringfügige Verbiegung der Proben festgestellt werden.

Eine mögliche Erklärung für die Verbiegung der Substrate während der Pyrolyse ist ein Füllstoffgradient der sich während der Trocknung im Substrat einstellt.

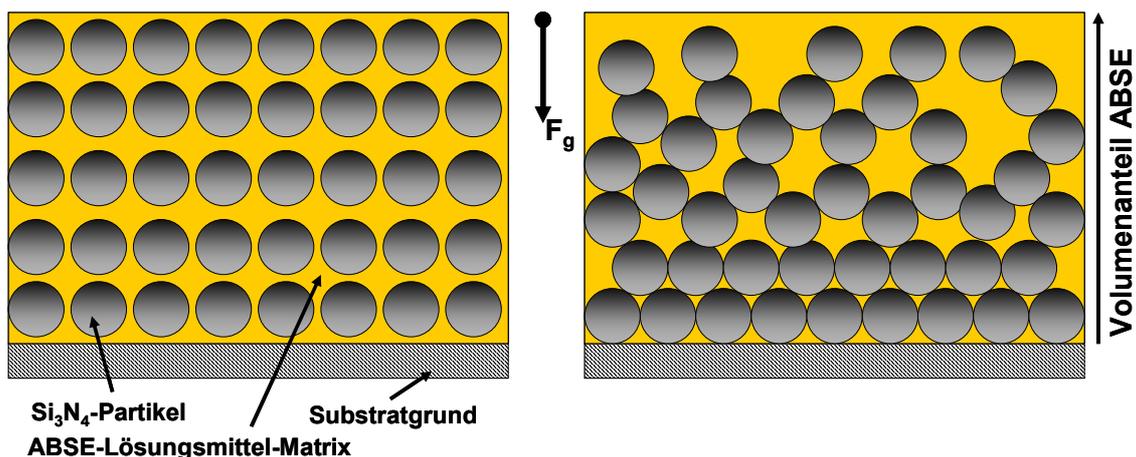


Abbildung 6.2: Einfluss der Sedimentation.

Im Idealfall sind die Si_3N_4 Partikel direkt nach der Herstellung der Dispersionen homogen in der Lösungsmittel-Polymer-Matrix verteilt (Abbildung 6.2 – links).

Nach dem Foliengießen können diese Partikel bedingt durch die Schwerkraft (F_g) auf den Substratgrund sedimentieren. Hierbei kommt es zu einer Ausbildung eines Si_3N_4 -Gradienten in der Grünfolie (Abbildung 6.2 - rechts). Die Folge ist, dass nach der Trocknung auf der Folienoberseite ein hoher Volumenanteil ABSE vorliegt, der nach unten hin immer geringer wird. Da die Si_3N_4 Partikel während der Pyrolyse nicht sintern, beruht die Schrumpfung auf der Umwandlung des ABSE Polymers in eine amorphe Si-C-N-Keramik. Da nun der Volumenanteil ABSE zur Substratoberfläche hin ansteigt, schrumpft die Oberseite stärker als die Substratunterseite. Daraus resultieren auf der Oberseite Zugspannungen und auf der Unterseite Druckspannungen, die zu einer Wölbung des Substrats führen.

Existiert in einer Dispersion keine Tendenz zur Sedimentation und zur Agglomeration, spricht man von einer stabilen Dispersion [LAG97]. Um den Einfluss der Sedimentation und die damit einhergehende Verbiegung der Substrate während der Pyrolyse zu vermindern existieren mehrere Möglichkeiten:

- I) elektrostatische Stabilisierung
- II) sterische Stabilisierung
- III) elektrosterische Stabilisierung

Eine elektrostatische oder auch elektrosterische Stabilisierung setzt ein protisches, polares Dispergiermedium voraus, da durch eine Anlagerung von Ionen eine Oberflächenladung auf den Partikeln erzeugt wird. Da für die eingesetzten präkeramischen Polymere nur aprotische Lösungsmittel in Frage kommen, konnten diese Stabilisierungsmethoden nicht angewandt werden.

Somit bleibt die Möglichkeit der sterischen Stabilisierung der Partikel in der Dispersion. Diese wird durch die Zugabe von Polymeren, vorwiegend amphipathische Block- oder Graftpolymere [LAG97], in die Dispersion erzielt. Voraussetzung für eine räumliche Stabilisierung ist eine Löslichkeit des Polymers im eingesetzten Lösungsmittel, ein möglichst großer Bedeckungsgrad der Partikeloberfläche, die eine ausreichende Wechselwirkung des Polymers mit der anorganischen Pulveroberfläche voraussetzt, und ein genügend großes Molekulargewicht, damit eine sterische Trennung der Partikel ermöglicht wird.

[HAU02]. Da für eine sterische Stabilisierung ein geeigneter Dispergator benötigt wird, wurde im Rahmen dieser Diplomarbeit auf diese Methode verzichtet.

Es bestehen allerdings weitere Möglichkeiten, wie der Einfluss der Sedimentation vermindert werden kann. Da die Sedimentationsgeschwindigkeit nach Gleichung 2.4 von der Viskosität und der Partikelgröße abhängig ist, kann durch eine gezielte Veränderung dieser Parameter die Sinkgeschwindigkeit der Pulverpartikel beeinflusst werden. Durch eine Erhöhung der Viskosität des umgebenden Dispergiermediums nimmt die Sedimentationsgeschwindigkeit ab. Da allerdings die Viskosität einen großen Einfluss auf die Homogenität und Dicke der Substrate während des Foliengießprozesses hat, kann sie nicht beliebig erhöht werden. Der Partikeldurchmesser hingegen hat einen großen Einfluss auf die Sedimentationsgeschwindigkeit. Er geht in Gleichung 2.13 quadratisch ein. Somit kann durch eine deutliche Verminderung der Partikelgröße die Sedimentation stark verlangsamt werden. Da nach dem Foliengießen das Lösungsmittel der Folie verdunstet, steigt mit zunehmender Trocknungszeit ebenso die Viskosität der gegossenen Folie an, so dass dies eine weitere Verminderung der Sedimentation bewirkt.

Somit wurde im Rahmen der Arbeit versucht, den Einfluss der Sedimentation durch eine Verringerung der Partikelgröße mittels einer Dispergierung des Pulvers mit einem Ultraschall Desintegrator zu vermindern. Aus diesem Grund wurden Partikelgrößenanalysen des eingesetzten Siliziumnitridpulvers durchgeführt.

6.2.3 Einfluss der US-Dispergierung auf die Partikelgrößenverteilung des Si_3N_4 -Pulvers

Die Versuche zeigen, dass das kalzinierte Si_3N_4 -Pulver stark agglomeriert ist und eine Dispergierung mit einem Rührkern oder einem Dissolverührer nicht ausreicht, um ein Aufbrechen der Agglomerate zu bewirken (Kap. 5.2.1).

Durch eine Dispergierung mit einem US Desintegrator für 20 Minuten bei maximaler Amplitude kann die mittlere Partikelgröße um einen Faktor 10 gesenkt werden (Kap. 5.2.1). Dies bewirkt nach Gleichung 2.4 eine Verminderung der Sedimentationsgeschwindigkeit um den Faktor 100. Nach Herstellerangaben liegt der d_{50} -Wert des Pulvers bei ca. $0,5 \mu\text{m}$ (Kap. 3.3). Dieser Wert konnte durch eine US-

Desagglomeration nicht erreicht werden. Allerdings war die Sedimentation, wie in Standversuchen nachgewiesen wurde, stark verlangsamt. Bei nicht desagglomerierten Suspensionen konnte schon nach wenigen Stunden eine deutliche Sedimentation der Partikel beobachtet werden, während die aufbereiteten Suspensionen über Tage stabil waren. Somit konnte davon ausgegangen werden, dass durch eine US-Dispergierung der Einfluss der Sedimentation auf gegossene Folien und die daraus resultierende Verbiegung der Substrate während der Pyrolyse vermindert werden kann.

Da die Partikelgrößenanalyse in Ethanol vorgenommen wurde und nicht in einer Oktan-ABSE-Lösung durchgeführt werden konnte, da eine Verschmutzung des Messgerätes vermieden werden sollte, muss angenommen werden, dass die Verminderung der Partikelgröße bei gleicher Aufbereitung geringer ausfällt. Diese Vermutung wird durch die „Zipper-Bag-Theory“ [TAP00] gestützt. Sie besagt, dass die polymere Binderkomponente, in diesem Fall die ABSE-Moleküle, sich um die Pulverpartikel legt und somit gleichzeitig eine sterische Stabilisierung der Dispersion bewirkt. Geschieht diese Anlagerung vor einer Dispergierung, vermindern die Polymerketten die Wirkung der Desagglomeration. Dieses Phänomen kann verhindert werden, indem die Dispergierung vor der Binderzugabe erfolgt. Es war allerdings nicht möglich größere Mengen des Pulvers in reines Oktan zu dispergieren, da die Oberflächenspannung des Lösungsmittels ein Einrühren verhinderte, so dass das Zipper-Bag-Phänomen in Kauf genommen werden musste.

6.2.4 Gießverfahren

Das Gießen von Substraten aus Ceraset-Si₃N₄-Dispersionen zeigte großes Potential für die Substratherstellung. Es stellt ein einfaches und preiswertes Verfahren dar, um Substrate mit nahezu beliebiger lateraler Geometrie zu erzeugen. Es hat sich gezeigt, dass die genutzten Silikonformen hierfür nur bedingt geeignet sind, da sie sich bei Temperaturen über 150 °C aufgrund ihres hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ [WAC00] verbiegen. Eine Evakuierung der Dispersionen nach der Befüllung der Formen ist notwendig, um blasenfreie Substrate zu erhalten. Weiterhin stellte es sich als schwierig heraus, die Proben im Ofen exakt waagrecht zu lagern. Die Schiefelage bewirkte nach der Polymerisation

des Precursors eine starke Keilform der Substrate. Ebenso lässt sich eine Meniskenbildung auf der Substratoberfläche, die aufgrund der Oberflächenspannung der Dispersion zu den umgebenden Medien entsteht, nicht verhindern. Dies erklärt die Dickenvariationen der Substrate, die in Tabelle 5.3 dargestellt sind. Somit ist eine mechanische Nachbearbeitung der Substrate notwendig, um planparallele Oberflächen zu erhalten. Dies konnte mit den zur Verfügung stehenden Mitteln bei den 1 Zoll großen Substraten nur bedingt erreicht werden. Mit einer entsprechenden Halterung für die Substrate während des Schleifens und Polierens wäre die Herstellung planparalleler Substrate mit einer geringen Oberflächenrauigkeit, die den Anforderungen der Röntgentiefenlithographie genügen, möglich.

Die Pyrolyse zeigte, dass aus ungefülltem Ceraset keine stabilen Substrate hergestellt werden konnten. Erst ab einem Pulvergehalt von 30 Gew% konnten mechanisch stabile Substrate erzeugt werden. Der Einfluss der Sedimentation und die damit verbundene Verbiegung der Substrate während der Pyrolyse zeigte sich auch bei diesem Verfahren. Es bleibt zu untersuchen, ob eine Desagglomeration des Pulvers die Sedimentationsneigung der Partikel in diesem System vermindert, damit eine Verbiegung minimiert werden kann. Ein Vorteil dieses Verfahrens ist, dass kein Lösungsmittel benötigt wird, da Ceraset flüssig vorliegt, und somit kein Trockenschritt notwendig ist. Wenn die Prozesszeiten gering gehalten werden, kann somit die Zeit, die den Partikeln für die Sedimentation zur Verfügung steht, verkürzt und die Ausbildung eines Partikelgradienten in der Probe vermindert werden.

Die rheologischen Eigenschaften der Dispersionen spielen bei dem Gießverfahren eine wesentliche Rolle. Ist die Viskosität der Dispersion zu hoch, kann keine homogene Substratoberfläche erzeugt werden. Ebenso verhindert eine zu hohe Viskosität eine Entlüftung der Dispersionen. Aus diesem Grund sollte die Viskosität der Dispersionen bei niederen Scherraten von ca. 1 s^{-1} nicht über $5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ steigen. Dies entspricht ungefähr einem Anteil Si_3N_4 von 50 Gew%. Wie aus Abbildung 5.10 zu erkennen ist, steigt die Viskosität mit zunehmenden Füllgrad an. Dies entspricht der Erklärung nach German [INJ97], die besagt, dass mit steigendem Füllgrad die Anzahl der Partikel pro Volumeneinheit steigt und somit die Wechselwirkung der Partikel untereinander zunimmt, was einer Erhöhung der inneren Reibung und somit der Viskosität bewirkt. Aus Abbildung 5.11 ist ersichtlich, dass die Viskosität der

Dispersionen temperaturabhängig ist. Um dies zu verdeutlichen, wurde in Abbildung 6.3 die Viskosität bei einer konstanten Scherrate von 10 s^{-1} in Abhängigkeit des Gewichtsanteils Si_3N_4 über dem Kehrwert der Temperatur in Kelvin logarithmisch aufgetragen. Man erkennt eine lineare Abhängigkeit. Dies stimmt mit der Theorie (Gleichung 2.9) überein.

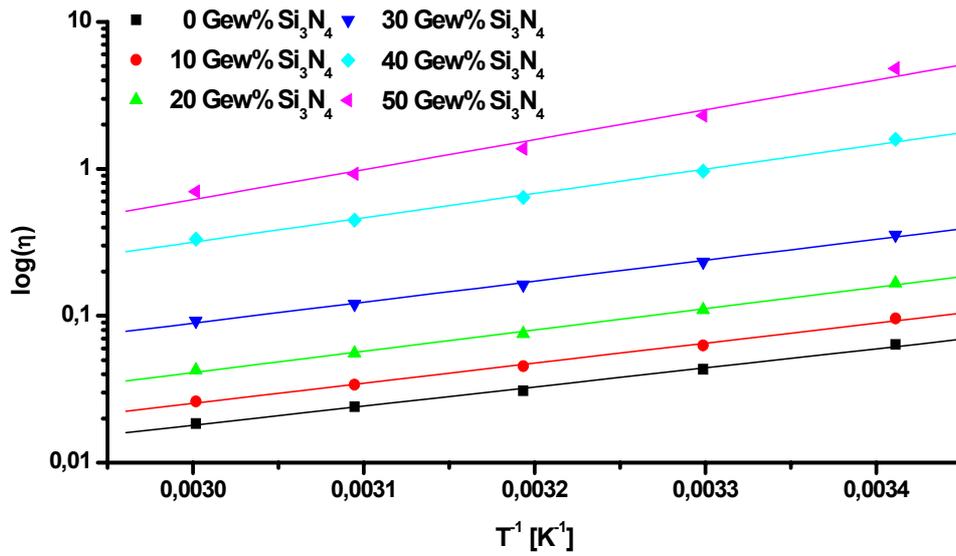


Abbildung 6.3: Abhängigkeit der Viskosität vom Kehrwert der Temperatur (konstante Scherrate @ 10 s^{-1}).

Die Aktivierungsenergie lässt sich aus der Steigung der Messwerte berechnen und ist in Tabelle 6.1 in Abhängigkeit des Füllstoffgehaltes Si_3N_4 dargestellt. Man erkennt, dass mit steigendem Pulveranteil die benötigte Energie für Platzwechselforgänge in der Dispersion ansteigt. Dies weist auf eine Wechselwirkung der Polymerketten mit dem dispergierten Pulver hin. Die ermittelten Aktivierungsenergien von 25 bis $39 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ liegen in einem Bereich, der für Polymere typisch ist (20 bis $120 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) [COW91].

Anteil Si_3N_4 [Gew%]	Aktivierungsenergie E_a [kJ·mol ⁻¹]	R	R ²
0	25	0,9981	0,9962
10	26	0,9982	0,9965
20	28	0,9984	0,9968
30	27	0,9984	0,9968
40	32	0,9981	0,9961
50	39	0,9893	0,9786

Tabelle 6.1: Aktivierungsenergie der Ceraset-Dispersionen in Abhängigkeit des Gewichtsanteils Si_3N_4 .

6.2.5 Foliengießen

Wahl der Randbedingungen und mögliche Verbesserungen für das Foliengießen

Für das Foliengießen wurde als Lösungsmittel n-Oktan gewählt. Da Oktan auch während der Synthese von ABSE eingesetzt wird, konnte eine gute Löslichkeit und Verträglichkeit angenommen werden. Ein weiterer Vorteil von Oktan sind sein vergleichsweise niedriger Dampfdruck von 14 hPa bei 20 °C [MER04], was eine Blasenbildung während der Trocknung der Grünfolien vermindert. Bei Versuchen mit n-Hexan, das einen Dampfdruck von 160 hPa bei 20 °C aufweist, konnten im Vergleich dazu keine blasenfreien Folien hergestellt werden. Ein Nachteil von Oktan ist, dass durch den relativ niederen Dampfdruck die Trocknungszeiten der Grünfolien bei Raumtemperatur, abhängig vom Pulveranteil und von der Dicke der Schichten, mehrere Wochen betragen konnten. Dies konnte durch eine Lagerung im Trockenschrank bei 50 °C oder unter Vakuum beschleunigt werden. Um die Trocknungszeiten zu verkürzen, sollten in weiterführenden Arbeiten die Wahl des Lösungsmittels neu überdacht und eventuell Mischungen mehrerer Lösungsmittel unterschiedlichen Dampfdrucks erwogen werden.

Als Substratmaterial für das Foliengießen wurden PTFE-Folien eingesetzt, da die getrockneten Folien auf Aluminiumsubstraten aufgrund ihrer guten Haftung nicht mehr zerstörungsfrei entfernt werden konnten. Hierbei musste gewährleistet werden,

dass die Dispersionen das Trägermaterial benetzen. Dies war gegeben, da Oktan und Teflon einen gemeinsamen Kontaktwinkel von ca. 26-30 ° aufweisen.

Da mit steigendem Pulveranteil die Gefahr von Rissen während der Trocknung ansteigt, sollte zukünftig die Zugabe von Plastifizierungsmitteln erwägt werden. Eine Alternative hierfür ist das im unpolymerisierten Zustand flüssige Poly(silazan) Ceraset, das eine Schmier- und damit Plastifizierungswirkung aufweisen könnte. Hierdurch ist es eventuell möglich, die Flexibilität der Grünfolien zu erhöhen, ohne eine geringere keramische Ausbeute während der Pyrolyse in Kauf zu nehmen.

Um den beschriebenen Sedimentationseffekt und die damit verbundene Verbiegung der Substrate zu vermindern, besteht die Möglichkeit nicht ABSE sondern Ceraset als low-loss-Binder einzusetzen. Hierfür muss die Dispersion direkt auf der Foliengießbank polymerisiert werden. Dies kann durch ein heizbares Substrat, oder eine Erwärmung der umgebenden Atmosphäre, eventuell in Kombination mit UV-Strahlung, erreicht werden. Der Vorteil ist neben einer Verringerung des Sedimentationseffekts die Abwesenheit von Lösungsmitteln, was zu einer fehlenden Trocknungsschwindung und einer Verringerung der Rissneigung führt [UCC98].

Die Qualität der labortechnisch hergestellten Substrate ist viel versprechend. Die Oberflächenrauigkeit im grünen Zustand ist mit ca. 0,2 µm gering und durch Pyrolyse verschlechtert sie sich nur unwesentlich. Die Dickentoleranzen der Substrate sind vergleichsweise groß (Tabelle 5.3). Dies lässt sich auf eine leichte Schräglage der Foliengießbank und eine Unebenheit der PTFE-Substrate zurückführen. Weiterhin können mit der eingesetzten Foliengießbank nur relativ schmale (ca. 7-8 cm) Substrate hergestellt werden. Somit erhöhen Randeffekte die Dickenschwankungen. Kommerziell erhältliche Siliziumwafer weisen typischerweise eine **Total Thickness Variation (TTV)** von < 10 µm auf [PLA03]. Diese Werte waren labortechnisch nicht erreichbar. Durch eine mechanische Nachbearbeitung der Substrate ähnlich dem **Chemical Mechanical Polishing (CMP)**, das bei der Fertigung von Si-Wafern zum Einsatz kommt [ZEN02], kann die Dickentoleranz der Substrate vermutlich auf vergleichbare Werte gesenkt werden.

Diskussion der rheologischen Eigenschaften der Dispersionen

Aus Abbildung 5.12 ist zu erkennen, dass die ABSE/Oktan-Lösungen schon das für das Foliengießen erwünschte strukturviskose Verhalten aufweisen. Diese Beobachtung ist allerdings stark abhängig von der Aufbereitung des ABSE-Materials. Eine rheologische Charakterisierung einer nicht ausreichend nachkondensierten ABSE-Charge zeigte, dass selbst Lösungen mit 50 Gew% ABSE durchaus newtonsches Verhalten aufweisen können (Abbildung 5.14). Eine Begründung hierfür ist, dass durch die geringe Molmasse und damit Länge der Polymerketten, die Verschlaufungen und damit Wechselwirkungen der Moleküle untereinander vermindert ist. Während bei langen Polymerketten durch eine Scherbewegung, eine Entwicklung und Ausrichtung der Moleküle stattfindet und dadurch ein strukturviskoses Verhalten resultiert, tritt dieses Verhalten bei niedermolekularen Polymeren nicht auf [COW91], [PRA91].

Durch die Zugabe von Pulverpartikel in die Lösung steigt, wie in Abbildung 5.13 ersichtlich, die Viskosität an. Dieses Verhalten stimmt, wie schon in Kap. 6.2.4 diskutiert, mit der Erklärungen nach German überein.

Abbildung 5.14 zeigt, dass mit steigendem Massenanteil Si_3N_4 -Pulver in einer Dispersion die Viskosität nach der US-Desagglomeration der Partikel niedriger ist, als vor der US-Dispergierung. Dies steht im Gegensatz zur Theorie [INJ97], [PRA91]. Betrachtet man ein Volumenelement, so steigt mit sinkender Partikelgröße die Anzahl der Partikel im Volumen an. Dies bewirkt eine höhere Partikel-Partikel-Wechselwirkungen und somit eine Steigerung der Viskosität. Dieser Widerspruch lässt sich dadurch erklären, dass bei dieser Betrachtung angenommen wird, dass die Form der Partikel vor und nach der Dispergierung gleich bleibt. Im agglomerierten Zustand besitzt das Pulver aber eine Form, die wahrscheinlich stark von einer Kugel abweicht, während nach der Desagglomeration die Pulverpartikel näherungsweise eine Kugelform besitzen. Außerdem ist zu beachten, dass – anders als beim mechanischen Zerkleinern massiver, dichter Partikel – Agglomerate aus kleineren Primärpartikeln nahezu die gleiche spezifische Oberfläche aufweisen wie die Primärpartikel. Da die „kantigen“ Agglomerate sich gegenseitig leichter verhaken können, was das dilatante Verhalten bei hohen Scherraten erklärt, ist die Viskosität

der Dispersionen im agglomerierten Zustand höher als im desagglomerierten Zustand. Dieser Effekt tritt erst bei höheren Füllgraden auf, da eine gewisse Anzahl Partikel pro Volumeneinheit für Verhakungen zur Verfügung stehen muss.

Einfluss der US-Dispergierung auf die Eigenschaften der Folien

Die US-Dispergierung bewirkt eine deutliche Homogenisierung der Folien sowohl im grünen als auch im pyrolysierten Zustand. Diese Beobachtung ist nicht überraschend, da in allen keramischen Herstellungsverfahren eine sorgfältige Aufbereitung der Pulver bzw. Dispersionen notwendig ist, um in ihren Eigenschaften, reproduzierbare und homogene keramische Bauteile herzustellen. In Abbildung 6.4 sind REM-Aufnahmen einer pyrolysierten Folie mit einem Pulveranteil von 50 Gew% dargestellt. Man erkennt eine sehr rauhe Folienoberseite mit stark agglomerierten Pulverpartikeln. Die Folienunterseite hingegen weist zwar auch große Pulveragglomerate auf, aber die Abbildung zeigt eine deutlich dichtere Packung der Partikel, was die Theorie des Sedimentationseinflusses (Kap. 6.2.2) bestätigt.

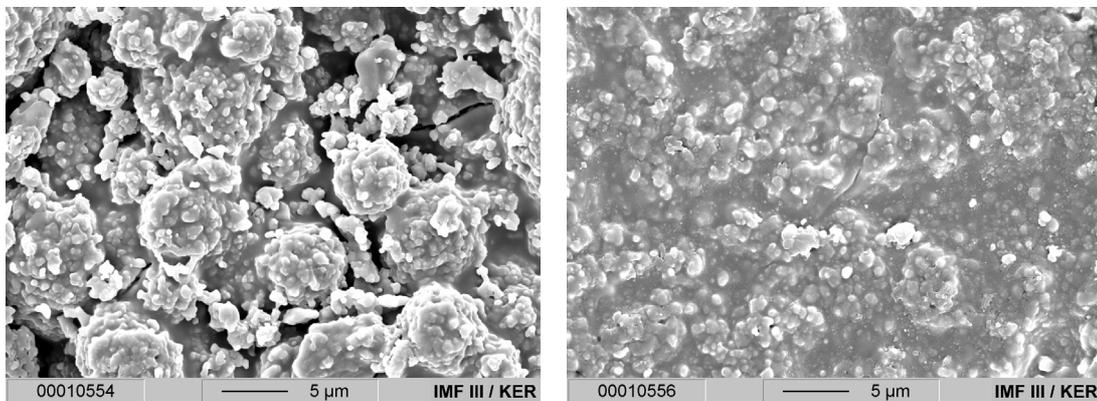


Abbildung 6.4: Folienoberseite (links) und Folienunterseite (rechts) einer pyrolysierten Folie mit 50 Gew% Si₃N₄ ohne US-Aufbereitung.

Betrachtet man in Abbildung 6.5 eine pyrolysierte Folie gleichen Füllgrades, deren Dispersion mit Hilfe eines US-Desintegrators deagglomeriert wurde, ist eine deutliche Homogenisierung der Folienoberseite sichtbar. Die Pulveragglomerate sind aufgebrochen worden und die Oberfläche ist deutlich glatter. Die Aufnahme der

Folienunterseite zeigt einen Foliendefekt, der allerdings nicht typisch für die hergestellten Folien ist. Auch die Unterseite der Folie weist ein deutlich homogeneres Bild auf. Trotz allem sind Unterschiede zwischen Folienober- und Folienunterseite zu erkennen, die erklären, dass die Verbiegung während der Pyrolyse zwar vermindert aber nicht beseitigt werden konnte.

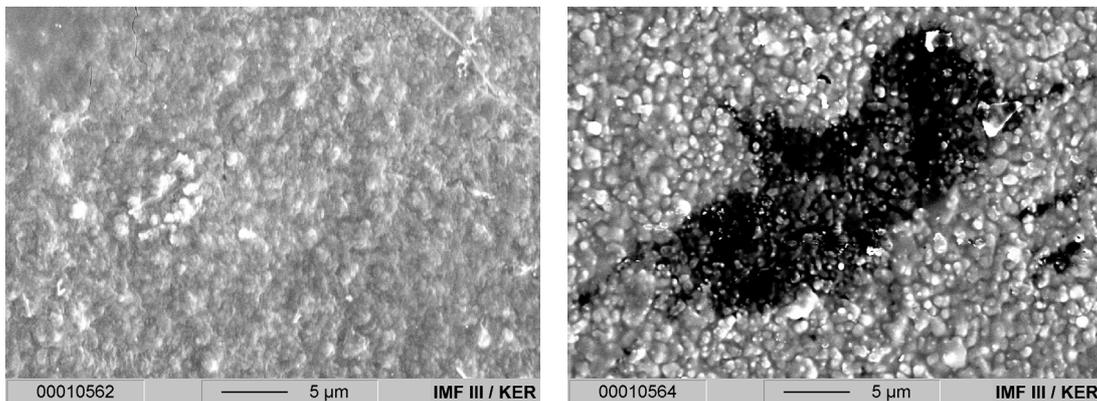


Abbildung 6.5: Folienoberseite (links) und Folienunterseite (rechts) einer pyrolysierten Folie mit 50 Gew% Si_3N_4 mit US-Aufbereitung.

Die Homogenisierung der grünen und pyrolysierten Folien ist ebenso aus den Ergebnissen der Charakterisierung ersichtlich. Betrachtet man die Porosität der Folien im grünen Zustand mit und ohne US-Dispergierung (Abbildung 5.15 und Abbildung 5.16) ist eine deutliche Abnahme der offenen Porosität zu verzeichnen. Das gleiche gilt für die pyrolysierten Proben (Abbildung 5.17). Dies erklärt auch die Ergebnisse der Härtemessungen (Abbildung 5.21 und Abbildung 5.22). Mit steigendem Pulveranteil steigt die offene Porosität der Proben an. Gleichzeitig sinkt die Härte der Proben im pyrolysierten Zustand, da der Zusammenhalt des $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si-C-N}$ -Komposits abnimmt. Da die Pyrolyse der Proben in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre durchgeführt wurde, konnte bei Proben mit einer hohen offenen Porosität im grünen Zustand keine Umwandlung der polymeren Matrix in eine Si-C-N-Keramik beobachtet werden (Abbildung 6.6). Es bildete sich vielmehr SiO_2 , das die starke Abnahme der Härte bei Proben ohne US-Dispergierung mit erklärt. Proben mit einer geringen offenen Porosität im grünen Zustand bildeten während der Pyrolyse eine dichte SiO_2 -Schicht auf der Oberfläche

aus, die eine Oxidation des Materials ins Innere der Folie verlangsamt [MOT02]. Dies stimmt mit den experimentellen Beobachtungen überein.

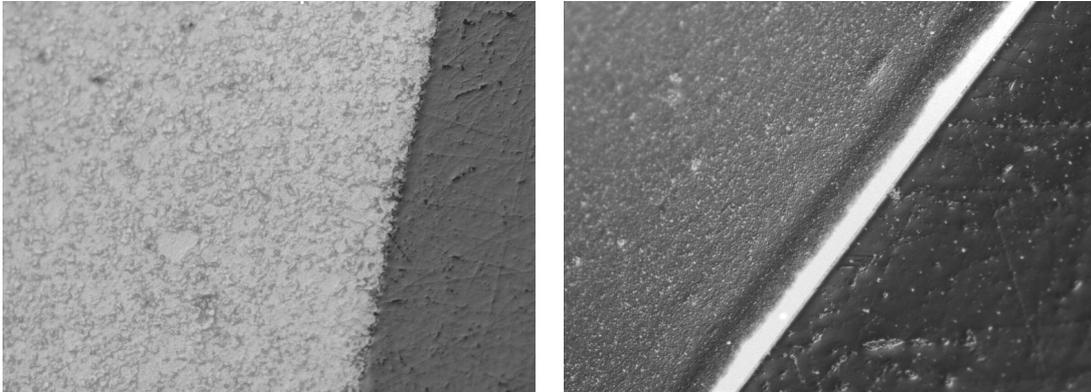


Abbildung 6.6: Schliff von pyrolysierten Folien mit 50 Gew% Si_3N_4 ; ohne (links) und mit (rechts) US-Dispergierung.

Der Einfluss der Kalandrierung auf die Härte der Grünfolien ist ein weiterer Beleg für eine Homogenisierung der Folien durch die US-Dispergierung (Abbildung 5.19 und Abbildung 5.20). Bei fehlender US-Aufbereitung zeigt sich eine Steigerung der Härte mit steigendem Pressdruck, während Proben mit US-Dispergierung dieses Verhalten nicht aufweisen. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die großen Pulveragglomerate zusammengedrückt werden und bei Kontakt der Partikel der Widerstand gegen das Eindringen eines Körpers ansteigt. Sind die Partikel homogen in der ABSE-Matrix verteilt, verbleibt trotz der Kompaktierung eine polymere Schicht zwischen den Partikeln, so dass keine Härtesteigerung resultiert.

Auch die Dichte der pyrolysierten Komposite (Abbildung 5.18) lässt auf eine Homogenisierung der Folien schließen. Erst bei hohen Pulveranteilen sinkt die Dichte unter die theoretischen Werte. Eine mögliche Erklärung hierfür ist ein Ansteigen der inneren Porosität mit steigendem Füllgrad.

6.2.6 Schrumpfungsverhalten während der Pyrolyse

Im Rahmen dieser Diplomarbeit sollte die Frage geklärt werden, ob ein anisotropes Schrumpfungsverhalten während der Pyrolyse der ABSE Substrate in Abhängigkeit der Schichtdicke auftritt. Diese Aufgabenstellung konnte mit den vorhandenen Messmethoden nicht geklärt werden. Ein Grund hierfür ist, dass die Dicke des

Materials vor und nach der Pyrolyse bestimmt werden muss. Im polymerisierten Zustand ist das Material noch geringfügig plastisch verformbar, womit die gemessene Dicke der Schicht abhängig von dem Anpressdruck des Heidenhain-Tasters ist. Weiterhin stellte es sich als schwierig heraus, die genaue Position der Dickenmessung nach der Pyrolyse zu bestimmen, da das Material auch in lateraler Richtung schrumpft. Da der Effekt der Anisotropie, wenn er existiert, nur im Bereich von wenigen Prozent liegen wird, konnte durch die fehlende Messgenauigkeit keine Aussage getroffen werden.

Weiterhin sollte eine Minimierung des Pyrolyseschrumpfes durch Einbringen von keramischen Füllstoffen erzielt werden. Die Messergebnisse wurden in Abbildung 5.26 dargestellt. Es ist eine deutliche Verringerung der Schrumpfung mit steigendem Füllstoffgehalt, die allerdings stark von den theoretischen Berechnungen abweicht, erkennbar. Die gesamten Messwerte befinden sich deutlich unterhalb der theoretischen Vorhersage.

Für die Berechnung wurde davon ausgegangen, dass das Material während der Pyrolyse in allen Raumrichtungen isotrop schrumpft. Somit lässt sich die Volumenschrumpfung mit Gleichung 6.1 [HAU02] in eine Längenschrumpfung umrechnen.

$$\frac{\Delta V}{V_{Grün}} = \left(1 + \frac{\Delta L}{L_{Grün}}\right)^3 - 1 \quad (6.1)$$

Wird im Falle von ABSE von einer Volumenschrumpfung von 50 % ausgegangen, so ergibt sich hieraus eine isotrope Längenschrumpfung von ca. 20,63 %. Da bei Temperaturen bis 1200 °C keine Sinterprozesse des Si₃N₄ Pulvers auftreten, beruht der Volumenverlust allein auf der Pyrolyse des ABSE Materials. Somit kann die Schrumpfung von Kompositen über die jeweiligen Volumenanteile berechnet werden (Gleichung 6.2).

$$\left(\frac{\Delta L}{L_{Grün}}\right)_{Komposit} = \frac{100\% - V\%_{Si_3N_4}}{100\%} \cdot 20,63\% \quad (6.2)$$

Die Theorie geht allerdings von der Annahme aus, dass das nicht schrumpfende Si₃N₄ homogen in der ABSE Matrix verteilt ist. Da es sich im realen Fall allerdings um diskrete Partikel handelt, beeinflusst das Packungsverhalten der Pulverpartikel

die Schrumpfung. In Abbildung 6.7 ist das Schrumpfungsverhalten skizziert dargestellt.

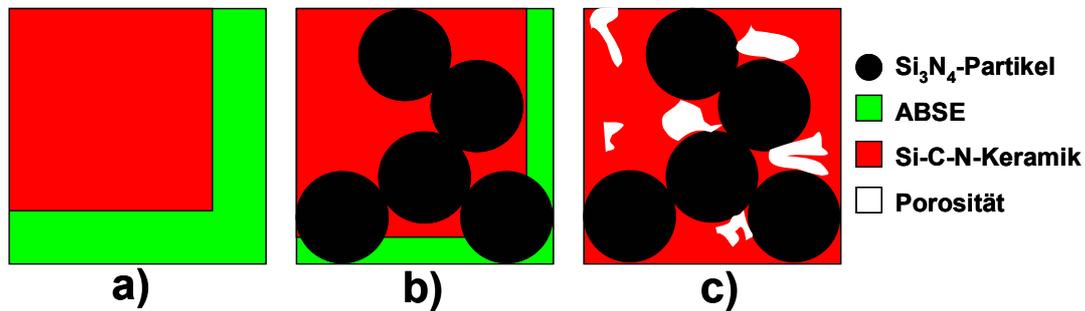


Abbildung 6.7: Veranschaulichung des Schrumpfungsverhalten von Kompositen.

Im Fall a) ist das reine ABSE Material im grünen (grün) und im pyrolysierten (rot) Zustand dargestellt. Während der Pyrolyse erliegt das Material einer Schrumpfung von ca. 20 %.

Fall b) beschreibt den Fall, dass das Matrixmaterial mit 50 Vol% Si_3N_4 (schwarz) gefüllt ist. Theoretisch ergibt sich somit eine lineare Schrumpfung von ca. 10 %, rot dargestellt.

Da allerdings die Si_3N_4 Partikel, wie im Fall c), sich gegenseitig berühren, kann das Material während der Pyrolyse der Schrumpfung nicht nachgeben und die reale Schrumpfung fällt deutlich geringer aus, als durch die Theorie vorhergesagt. Die Folge ist allerdings, dass die Porosität der Proben hierdurch ansteigt (weiß dargestellt), was mit den experimentellen Beobachtungen übereinstimmt.

6.3 Mikrostrukturierung und Entwicklung

Es hat sich bestätigt, dass ABSE als Negativresist für die RTL geeignet ist. Allerdings muss, um optimale Entwicklungsergebnisse erzielen zu können, ein genaueres Dosisscreening durchgeführt werden. Aus den Ergebnissen in Abbildung 5.27 lässt sich ein Bereich für eine minimale Bestrahlungsdosis von 500-1500 J·cm⁻³ für reines ABSE ableiten. Somit ist die Empfindlichkeit von ABSE zwischen den in der RTL üblicherweise eingesetzten Resists PMMA und SU8 einzuordnen (Tabelle 6.2). Weiterhin müssen die rheologischen Eigenschaften für ein Spincoating der ABSE-Lösungen und ABSE-Si₃N₄-Dispersionen optimiert werden, um homogene blasenfreie Resistschichten mit definierter Dicke zu erhalten.

	SU8	ABSE	PMMA
Typ	Negativresist	Negativresist	Positivresist
minimale Strahlungsdosis [J·cm⁻³]	15	500-1500	20000

Tabelle 6.2: Minimale Tiefendosen für Resists der RTL.

Während der Entwicklung der Resistschichten wurde bei Lagerungs- und Trocknungszeiten von über drei Tagen eine Gelierung beobachtet, die zu einer unvollständigen Entwicklung führte. Ein möglicher Grund hierfür ist die Reaktion von ABSE mit Luftfeuchtigkeit (Kap. 6.2.1). Dieses Problem sollte durch eine Verkürzung der Trocknungszeiten bzw. durch eine Lagerung der beschichteten Substrate in einer Inertgasatmosphäre umgangen werden.

6.3.1 Beurteilung der Mikrostrukturen

Die rasterelektronischen Aufnahmen zeigen, dass das Auflösungsverhalten des ABSE-Resists nach der Entwicklung sehr gut ist. Die aus den Abbildungen 5.31 und 5.32 ersichtliche Verrundung der Ecken der Sternstrukturen entsteht nicht durch einen Abtrag des vernetzten ABSE-Materials während der Entwicklung. Die Verrundung besteht schon bei den Absorberstrukturen der RTL-Maske.

Die Bilder zeigen, dass eine Pyrolyse unter Flächenlast die Strukturen nicht beschädigt. Ist der Anteil von Füllstoffpartikeln im Substrat und der Resistschicht identisch, können rissfreie Mikrostrukturen hergestellt werden. Der Erhalt der Strukturen auf den Substraten kann allerdings auch bei größeren Unterschieden, wenn auch nicht rissfrei, gewährleistet werden (Abbildung 5.30).

Die vergleichsweise rauhen Kanten lassen sich auf eine mittlere Partikelgröße des Si_3N_4 -Pulvers von ca. $1,3 \mu\text{m}$ zurückführen. Somit müssen für glattere Oberflächen Pulver mit einem geringeren Partikeldurchmesser genutzt werden. Dies stellt gleichzeitig auch die Grenze für die minimal herstellbaren Strukturdetails dar. Eine Verringerung der Partikelgröße bei gleichem Füllstoffgehalt wird ein Ansteigen der Viskosität der Dispersionen bewirken (vgl. Kap. 6.2.5). Diesem Effekt kann allerdings durch eine Erhöhung des Lösungsmittelanteils entgegengesteuert werden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Durch eine direktlithographische Strukturierung präkeramischer Polymere lassen sich über eine spätere Pyrolyse keramische Mikrostrukturen mit hoher Präzision im Nutzen herstellen. Aufgrund der starken Schrumpfung der Strukturen während der Pyrolyse werden hierauf angepasste Substrate benötigt, die den hohen Anforderungen der Lithographie genügen müssen.

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei mögliche Verfahren zur Substratherstellung vorgestellt. Es wurde gezeigt, dass sowohl das Gießverfahren als auch das Foliengießen für die Fertigung präkeramischer Substrate geeignet sind. Voraussetzung hierfür ist die Herstellung stabiler und homogener Dispersionen, die ein für beide Verfahren geeignetes rheologisches Verhalten aufweisen. Die Zugabe keramischer Pulver in die Dispersionen ist notwendig, da sich aus den reinen Poly(silazanen) keine nach der Pyrolyse stabilen Substrate herstellen ließen.

In den Versuchen wurde eine Verbiegung der Substrate nach der Pyrolyse beobachtet. Es konnte gezeigt werden, dass die Ursache hierfür in einer Sedimentation der Füllstoffpartikel zum Substratgrund liegt. Durch ein Aufbrechen der Pulveragglomerate mit Hilfe eines Ultraschall-Desintegrators konnte dieser Effekt vermindert, allerdings nicht vollständig beseitigt werden. Erst durch die Pyrolyse der Substrate unter Flächenlast war es möglich, plane keramische Substrate herzustellen.

Die US-Dispergierung bewirkte gleichzeitig eine deutliche Verbesserung der Folieneigenschaften. Die offene Porosität vor und nach der Pyrolyse wurde signifikant gesenkt, was in einer deutlichen Erhöhung der Härte und Stabilität resultierte.

Die Schrumpfung der Substrate konnte durch das Einbringen von Siliziumnitridpulver in die Precursoren vermindert werden. Hierbei wurde gezeigt, dass die Packung der Pulverpartikel die Schrumpfung beeinflusst.

Die hergestellten Substrate zeigten eine geringe Oberflächenrauigkeit vor und nach der Pyrolyse, die durch die Verwendung von qualitativ hochwertigen Gießsubstraten weiter verbessert werden kann. Die Variation der Schichtdicke kann durch eine mechanische Nachbearbeitung und die Nutzung geeigneter Herstellungsanlagen deutlich vermindert werden.

Da ABSE als Negativresist für die Röntgentiefenlithographie verwendet werden kann, ist das Verständnis des photochemischen Vernetzungsmechanismus für die Resistoptimierung von entscheidender Bedeutung. Hierfür wurden bestrahlte und unbestrahlte Proben spektroskopisch analysiert. Es konnte gezeigt werden, dass die Mechanismen der photochemischen Quervernetzung durch Röntgenstrahlung mit denen der thermischen Vernetzung vergleichbar sind. Weitere Untersuchungen sind notwendig.

Die für eine selektive Entwicklung der belichteten Mikrostrukturen notwendige mittlere Strahlungs-dosis konnte auf $500\text{-}1500\text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$ eingegrenzt werden. Eine Berechnung der notwendigen Strahlungs-dosis von ABSE-Si₃N₄-Kompositen ist durch die Erweiterung der Materialdatenbank von DoseSim ermöglicht worden.

Der Kontrast des ABSE-Resists in der Röntgentiefenlithographie hat sich als gut herausgestellt. Durch die Verwendung von im Füllstoffgehalt angepassten Resist- und Substratschichten lassen sich auch nach der Pyrolyse rissfreie keramische Mikrostrukturen ohne wesentliche Verschlechterung der Kantenschärfe herstellen. Auch bei größeren Unterschieden im Schrumpfungsgrad kann die Haftung der Strukturen auf dem Substrat gewährleistet werden. Die Rauigkeit der Struktur-oberfläche und die minimal darstellbaren Strukturdetails werden durch die Partikelgröße des dispergierten Pulvers begrenzt.

Mögliche Anwendungsfelder von direktlithographisch hergestellten keramischen Mikrostrukturen könnten in der Herstellung von verschleißbeständigen Formeinsätzen für das Mikrospritzgießen und -heißprägen liegen. Weiterhin ist die Herstellung von polymeren Mikrostrukturen vorstellbar, die nach der Entwicklung

vereinzelt vorliegen (Abbildung 7.1). Hierfür werden Substrate eingesetzt, die nicht thermisch polymerisiert sind.

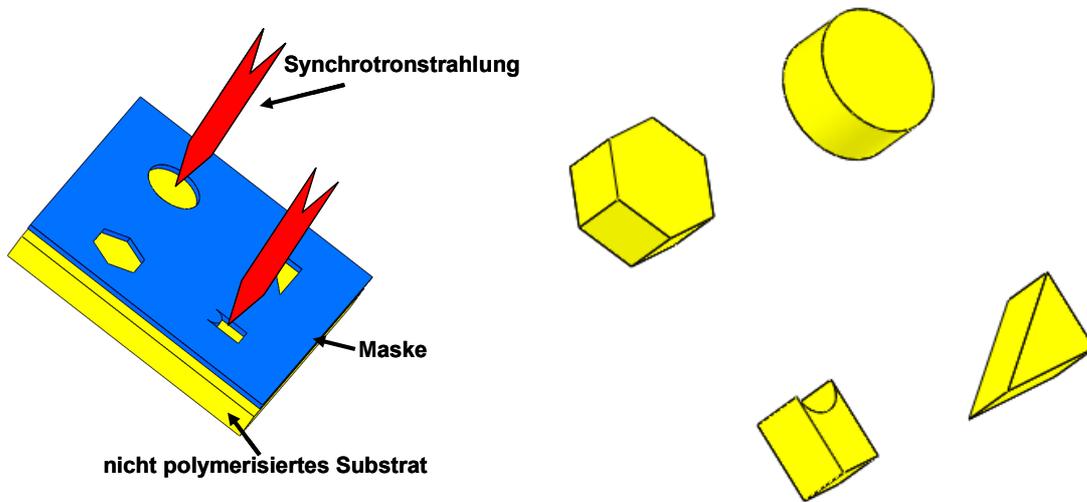


Abbildung 7.1: Prinzip zur Herstellung einzelner Mikrokomponenten.

In Abbildung 7.2 ist eine Möglichkeit zur Herstellung von Kanalstrukturen für die Mikroreaktionstechnik dargestellt. Synchrotronstrahlung besitzt sowohl in nicht polymerisierten als auch in thermisch vernetzten Kompositen eine hohe Eindringtiefe. Durch thermisches Fügen lassen sich u.U. Sandwichsysteme aus mehreren polymerisierten und nicht polymerisierten Substraten herstellen, die die Fertigung von direkt verkapselten, funktionellen Komponenten ermöglichen.

Durch die Zugabe keramisch leitfähiger Partikel (z.B. Titannitrid) in das Resistmaterial können beim Überschreiten der Perkulationsschwelle hochtemperaturstabile elektrisch leitfähige Leiterbahnen hergestellt werden. Ein Vorteil der nach der Pyrolyse amorphen Si-C-N-Matrix ist vermutlich, dass gerade bei hohen Temperaturen eine Verminderung der Oxidation von Titannitrid erzielt werden kann.

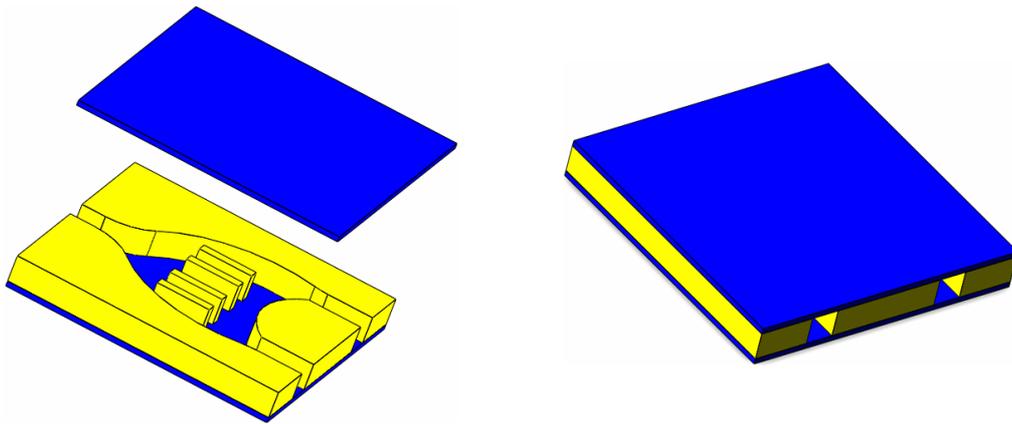


Abbildung 7.2: Herstellungsprinzip eines Mikroreaktors durch Röntgentiefenlithographie und Füge-technik.

8 Anhang

8.1 Mess- und Analysemethoden

Härtebestimmung nach Vickers

Bei diesem Verfahren handelt es sich um eine statische Härtemessung. Als Eindringkörper dient eine regelmäßige, vierseitige Diamantpyramide mit einem Öffnungswinkel von 136° . Die Pyramide wird mit einer definierten Kraft und Geschwindigkeit in den zu untersuchenden Werkstoff eingedrückt. Als Mikrohärtewert wird eine Härtemessung bezeichnet, die eine Prüfkraft kleiner als 1,961 N aufweist.

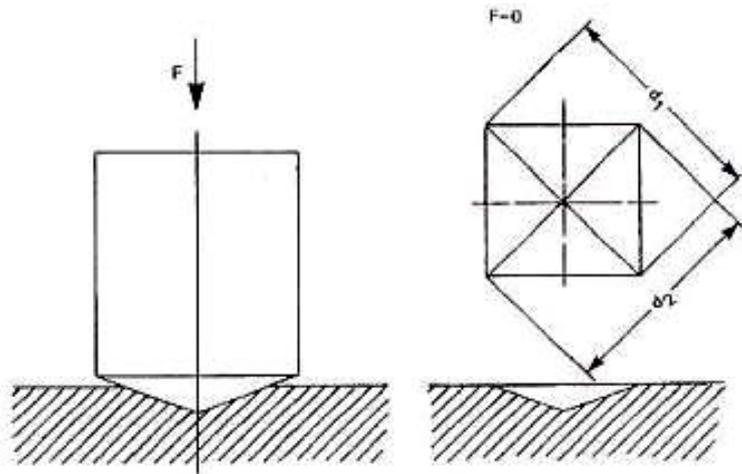


Abbildung 8.1: Härteprüfung nach Vickers [DEG00].

Die Vickershärte HV lässt sich anschließend aus der aufgebrachten Kraft F und der zurückbleibenden Eindrucksoberfläche A wie folgt bestimmen.

$$HV = 0,102 \cdot \frac{F}{A} \quad (9.1)$$

$$A = \frac{d^2}{2 \cdot \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)} \quad (9.2)$$

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (9.3)$$

Archimedisches Auftriebsprinzip

Aus den ermittelten Messwerten lassen sich mit den Gleichungen 9.4 und 9.5 die Rohdichte und die offene Porosität der Proben bestimmen.

Rohdichte:
$$\rho = \frac{m_{tr}}{m_{feucht} - m_{auf}} \cdot \rho_{H_2O}(T) \quad (9.4)$$

Offene Porosität:
$$P_{offen} = \frac{m_{feucht} - m_{tr}}{m_{feucht} - m_{auf}} \cdot \rho_{H_2O} \cdot 100\% \quad (9.5)$$

Ist die theoretische Dichte des Materials (ρ_{theo}) bekannt, lässt sich die relative Dichte (ρ_{rel}) und die Gesamtporosität (ε), die sich aus offener und geschlossener Porosität zusammensetzt, bestimmen.

Relative Dichte:
$$\rho_{rel} = \frac{\rho}{\rho_{th}} \cdot 100\% \quad (9.6)$$

Gesamtporosität:
$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_{theo}}\right) \cdot 100\% \quad (9.7)$$

Besteht das zu untersuchende Material aus mehreren Komponenten, wie dies bei den hergestellten Folien der Fall ist, berechnet sich die Mischungsdichte (ρ_M) aus den theoretischen Dichten der einzelnen Komponenten (ρ_i) und deren Volumenanteil (v_i).

Mischungsdichte:
$$\rho_M = \sum_i v_i \cdot \rho_i \quad (9.8)$$

Partikelgrößenanalyse

Die Partikelgrößenanalysen wurden im Rahmen der Diplomarbeit mit Hilfe der Laserdiffraktometrie in Kombination mit PIDS (**p**olarisation **i**ntensity **d**ifferential scattering) durchgeführt.

Der Beugung elektromagnetischer Wellen an Teilchen liegen, abhängig von dem Partikeldurchmesser (d) und der Wellenlänge (λ), mehrere Theorien zugrunde.

Rayleigh-Streuung: $d \ll \lambda$

Lorentz-Mie-Theorie $d \approx \lambda$

Fraunhofer-Beugung $d \gg \lambda$

Die Probe wird mit monochromatischem Licht durchleuchtet. Es ergeben sich, je nach Partikelgröße, unterschiedliche Streuwinkel, deren Intensität mit Halbleiter-Detektoren erfasst werden. Aus diesen beiden Parametern lässt sich nun auf die Anzahl und die Größe der Partikel in der Probe zurückschließen.

In Kombination mit dem PIDS-Verfahren, welches mit polarisiertem Licht verschiedener Wellenlängen (450 nm, 600 nm, 900 nm) arbeitet, werden, mit dem eingesetzten Gerät, Partikelgrößen zwischen 0,04 μm und 2000 μm detektierbar [MÜL96], [COU93].

8.2 Schlittengeschwindigkeit in Abhängigkeit der Versorgungsspannung

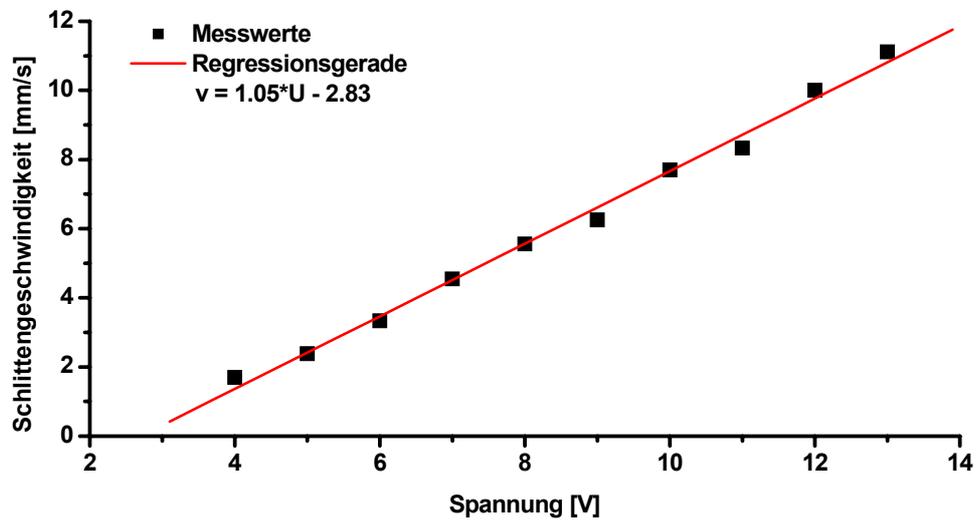


Abbildung 8.2: Abzugsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der angelegten Spannung.

8.3 Diagramme zur Quecksilberporosimetrie

Mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie (Hg-Porosimetrie) wurde ein Teil der Proben untersucht, um die Porengrößenverteilung in Abhängigkeit der Aufbereitungsmethode zu bestimmen. Es wurden pyrolysierte Proben mit einem Pulvergehalt von 50 Gew% Si_3N_4 mit und ohne US Aufbereitung der Dispersionen untersucht. Die Messungen wurden an der Abteilung KER des Forschungszentrums Karlsruhe durchgeführt.

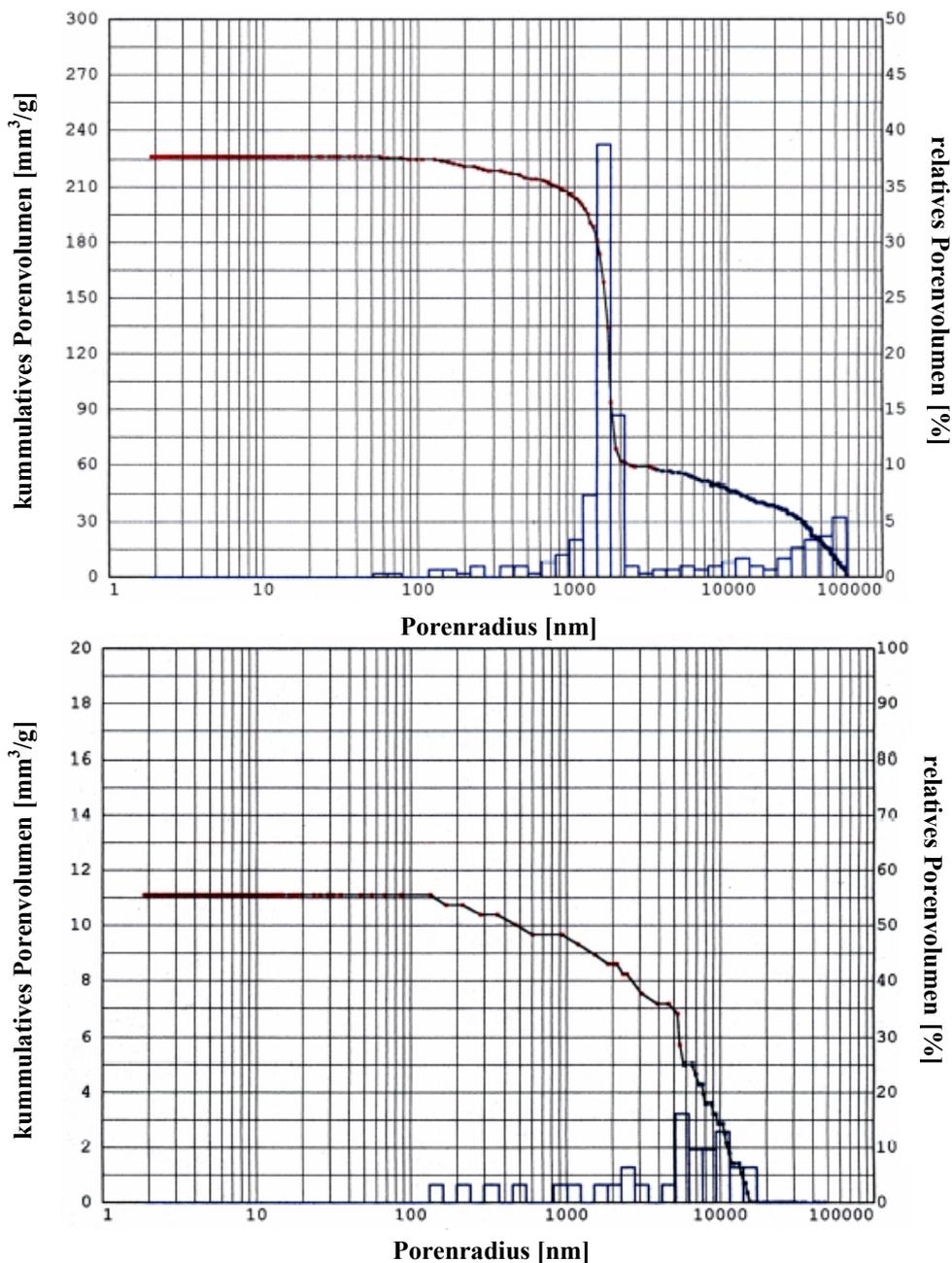


Abbildung 8.3: Porenverteilung ohne (oben) und mit (unten) US-Dispergierung.

8.4 Berechnung der stöchiometrischen Anteile

Ausgehend von den chemischen Strukturformeln von Siliziumnitrid (Si_3N_4) und ABSE (SiNC_2H_6) lassen sich die stöchiometrischen Atomanteile in Abhängigkeit der Massenanteile ($m\%$) bestimmen. Für die Rechnung wird die Molmasse von ABSE (M_{ABSE}) und Si_3N_4 ($M_{\text{Si}_3\text{N}_4}$) benötigt.

Die resultierende Mischungsdichte ist nach Gleichung 9.8 zu bestimmen.

$$\text{Si}[Atom\%] = \frac{\frac{m\%_{\text{ABSE}}}{M_{\text{ABSE}}} + \frac{3 \cdot m\%_{\text{Si}_3\text{N}_4}}{M_{\text{Si}_3\text{N}_4}}}{10 \cdot \frac{m\%_{\text{ABSE}}}{M_{\text{ABSE}}} + \frac{7 \cdot m\%_{\text{Si}_3\text{N}_4}}{M_{\text{Si}_3\text{N}_4}}} \quad (9.9)$$

$$\text{N}[Atom\%] = \frac{\frac{m\%_{\text{ABSE}}}{M_{\text{ABSE}}} + \frac{4 \cdot m\%_{\text{Si}_3\text{N}_4}}{M_{\text{Si}_3\text{N}_4}}}{10 \cdot \frac{m\%_{\text{ABSE}}}{M_{\text{ABSE}}} + \frac{7 \cdot m\%_{\text{Si}_3\text{N}_4}}{M_{\text{Si}_3\text{N}_4}}} \quad (9.10)$$

$$\text{C}[Atom\%] = \frac{\frac{2 \cdot m\%_{\text{ABSE}}}{M_{\text{ABSE}}}}{10 \cdot \frac{m\%_{\text{ABSE}}}{M_{\text{ABSE}}} + \frac{7 \cdot m\%_{\text{Si}_3\text{N}_4}}{M_{\text{Si}_3\text{N}_4}}} \quad (9.11)$$

$$\text{Si}[Atom\%] = \frac{\frac{6 \cdot m\%_{\text{ABSE}}}{M_{\text{ABSE}}}}{10 \cdot \frac{m\%_{\text{ABSE}}}{M_{\text{ABSE}}} + \frac{7 \cdot m\%_{\text{Si}_3\text{N}_4}}{M_{\text{Si}_3\text{N}_4}}} \quad (9.12)$$

8.5 Oberflächentopographie

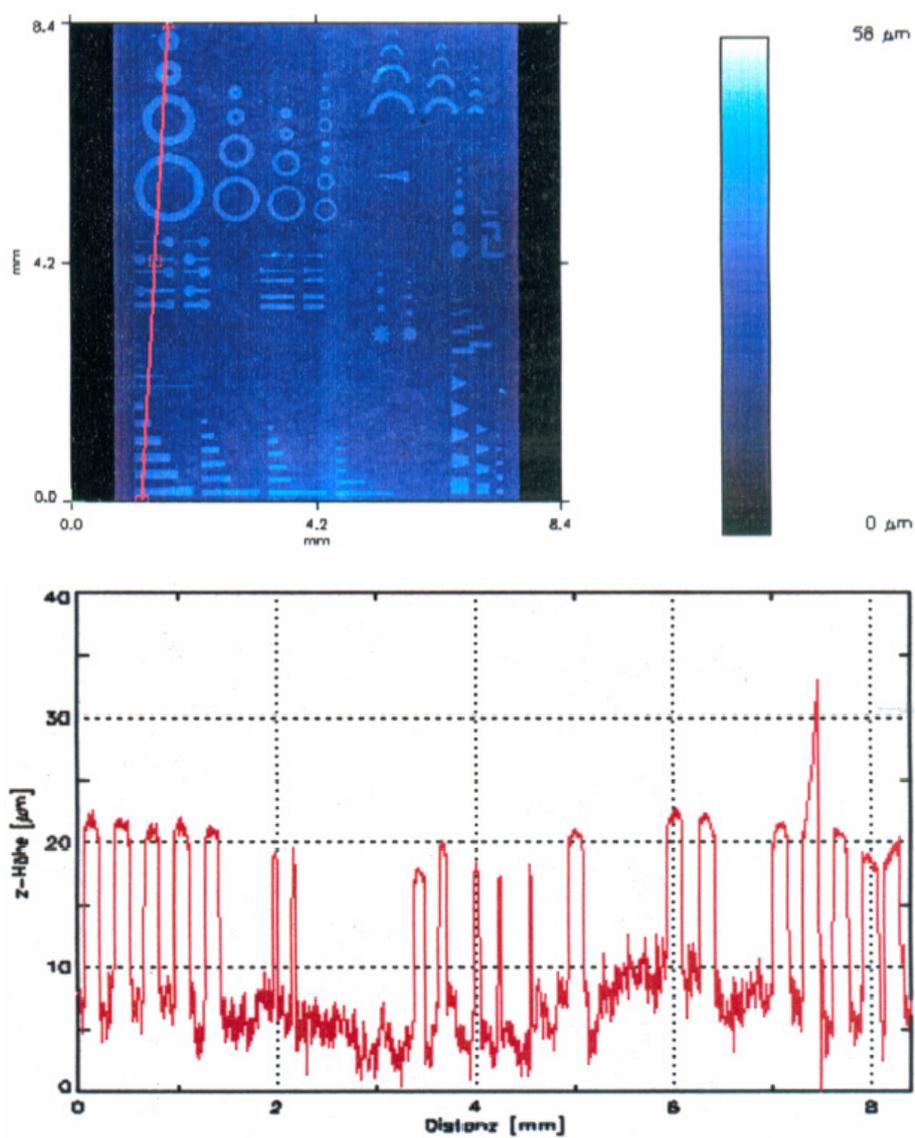


Abbildung 8.4: FRT-Aufnahmen zur Bestimmung der Resistdicke nach dem Spincoating.

8.6 Datenblatt UBE-Si₃N₄-Pulver

UBE ADVANCED CERAMICS

UBE INDUSTRIES, LTD. UBE Building 2-3-II, 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.

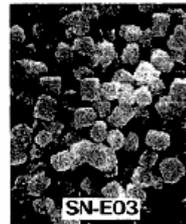
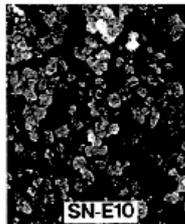
The stability of its top quality has widened various applications ranging from ceramic gas turbin parts to automotive engine parts to such precision machine parts as ball bearing and cutting tool.

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

UBE INDUSTRIES(AMERICA),INC.

UBE EUROPE GmbH

LONDON OFFICE

2-3-11, Higashi-Shinagawa, Shinagawa-ku, Tokyo, 140 Japan

666 Fifth Avenue, New York, N.Y. 10103, USA

Immermann Hof Immermannstr. 65B 4000 Düsseldorf, G.

102 Jermyn Street, London SW1Y 6EE U.K.

☎03-5460-3357 Fax:03-5460-3425

☎212-765-3865 Fax:212-765-3263

☎211-35-6085 Fax:211-361-3297

☎71-930-7377 Fax:71-839-2751

02THG

9 Literaturverzeichnis

- [BOH95] „*Einführung in die praktische Rheologie*“; A. Heritage; Bohlin Instruments LTD. 1995
- [COU93] *Referenzhandbuch*; Coulter Electronics Inc. 1993
- [COW91] “*Chemie und Physik der synthetischen Polymeren*”; J.M.G. Cowie; Vieweg-Verlag; 1991
- [DEG00] <http://www.biw.fh-deggendorf.de/alumni/2000/maier/haertepruefung/vickers.htm>; Zugriff am 3.12.2003
- [ETH03] <http://e-collection.ethbib.ethz.ch/show?type=lehr&nr=15>; Zugriff am 26.12.2003
- [GER02] „*Gerthsen Physik*“; D. Meschede; Springer-Verlag 2002
- [HAU02] Vorlesungsskriptum: *Keramische Werkstoffe der Mikrosystemtechnik*; Professor Dr. J. Haußelt; Albert-Ludwigs-Universität Freiburg 2002
- [HES95] “*Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*”; M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh; Georg Thieme Verlag Stuttgart 1995
- [HOR04] „<http://www.cis.rit.edu/htbooks/nmr/inside.htm>“; Zugriff am 7.01.04
- [INJ97] “*Injection molding of metals and ceramics*”; R. M. German, A. Bose; (Princeton, N.J.) Metal Powder Industries Federation 1997
- [IMA03] <http://www.ima-keramik.uni-bayreuth.de>; Zugriff am 26.12.2003
- [KIO03] <http://www.kioncorp.com/datasheets/ceraset.html>; Zugriff am 26.12.03
- [LAG97] „*Dispersionen und Emulsionen*“; G. Lagaly, O. Schulz, R. Zimehl; Steinkopff Verlag 1997

- [MEN01] „*Microsystem Technologies*“; W. Menz, J. Mohr, O. Paul; Wiley-VCH 2001
- [MER04] „<http://chemdat.merck.de/de/home/index.html>“; Chemische Datenbank von Merck KGaA; Zugriff am 3.01.2004
- [MEY03] „*DoseSim: MS-Windows Graphical User Interface for using Synchrotron X-Ray Exposure and Subsequent Development in the LIGA process*“; P. Meyer, J. Schulz, L. Hahn; Review of Scientific Instrument, Vol. 74 (2), February 2003, pp. 1113-1119
- [MOT00] „*Synthese und Charakterisierung von Si-C-N-Modellpolymeren zur Herstellung neuer Precursorkeramiken*“; S.Traßl, J. Hacker, W. Wibelzahl; IMA Bayreuth 2000
- [MOT02] „*Synthese und Charakterisierung von Si-C-N-Modellpolymeren zur Herstellung neuer Precursorkeramiken*“; S.Traßl, J. Hacker; IMA Bayreuth 2002
- [MUE04] „<http://www.uni-muenster.de/Chemie/PC/Eckert/mg/nmrgrund.pdf>“; Zugriff am 7.01.04
- [MÜL96] „*Teilchengrößenmessung in der Laborpraxis*“; R.H. Müller, R. Schuhmann; Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart 1996
- [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)
- [OTS93] „*Multilayer ceramic substrate-technology for VLSI package*“; K. Otsuka; Elsevier Applied Science 1993
- [PLA03] „<http://www.planoptik.de>“; Zugriff am 15.12.03
- [PRA91] „*Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere*“; M. Pahl, W. Gleißle, H. M. Laun; VDI-Verlag 1991
- [ROE95] *CD Römpp Chemie Lexikon – Version 1.0*; Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1995

- [SCH03] „*Mikrostrukturierung präkeramischer Polymere mit Hilfe der UV- und Röntgentiefenlithographie.*“; M. Schulz; Dissertation 2003; Institut für Angewandte Wissenschaften, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
- [TAP00] „*Tape Casting – Theory and Practice*“; R. E. Mistler, E. R. Twiname; The American Ceramic Society 2000
- [UCC98] “*UV Curable Systems for Tape Casting*”; T. Chartier, C. Hinczewski, S. Corbel; Journal of the European Ceramic Society 19 (1999) 67-74
- [WAC00] Datenblatt: “*Elastosil[®] M 4370 A/B*“; Wacker Silicones 2000
- [ZEN02] Vorlesungsskriptum: “*Mikrosystemtechnik I+II*“; Prof. Dr. Zengerle; IMTEK; Albert-Ludwigs-Universität Freiburg 2002

10 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Nomenklatur zur Definition der Grundgrößen im Scherversuch.	7
Abbildung 2.2: Viskositätskurven und Bezeichnungen verschiedener Medien.	8
Abbildung 2.3: Kräfte auf ein Teilchen in einer laminaren Strömung.	10
Abbildung 2.4: Prinzipieller Aufbau einer Foliengießbank.	11
Abbildung 3.1: Herstellungsschritte und theoretische Struktureinheit (SiNC_2H_6) des ABSE Precursors.	13
Abbildung 3.2: Strukturvorschlag für Ceraset; R = H oder Vinyl.	14
Abbildung 3.3: Struktureinheit von DCP ($\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$) und einstufige Zerfallsreaktion.	15
Abbildung 4.1: Presslinge verpackt in Kaptonfolie.	18
Abbildung 4.2: Messingblende.	18
Abbildung 4.3: Temperaturprogramm für Polymerisation während des Gießverfahren.	22
Abbildung 4.4: Skizze der Silikonformen.	22
Abbildung 4.5: Ablauf der Dispersionsherstellung für das Foliengießen.	24
Abbildung 4.6: Testmaske des IMT.	28
Abbildung 4.7: Temperaturprogramme für Pyrolyse.	29
Abbildung 5.1: Dosisverteilung der bestrahlten ABSE-Presslinge D_M : Mittendosis, MW: Mittelwert.	33
Abbildung 5.2: IR-Spektren der ABSE-Presslinge.	34
Abbildung 5.3: IR-Spektrum bei hohem Bestrahlungsaufwand ($D_M = 40 \text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$).	35
Abbildung 5.4: Raman-Spektren von ABSE-Folien mit DCP.	36
Abbildung 5.5: Vergleich der ^{13}C -NMR-Festkörper-Spektren von ABSE im bestrahlten Zustand mit dem Ausgangsmaterial.	37
Abbildung 5.6: Vergleich der ^{29}Si -NMR-Festkörper-Spektren von ABSE im bestrahlten Zustand mit dem Ausgangsmaterial.	37
Abbildung 5.7: Einfluss der Dispergiermethode.	39
Abbildung 5.8: Einfluss der US-Dispergierung auf die PSD.	39
Abbildung 5.9: Differentielle Verteilungsfunktion.	40
Abbildung 5.10: Einfluss der Füllstoffgehalts auf die Viskosität.	41
Abbildung 5.11: Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei konstanter Scherrate ($@10 \text{ s}^{-1}$).	42
Abbildung 5.12: Einfluss des Gewichtsanteils von ABSE auf die Viskosität.	43
Abbildung 5.13: Relative Viskosität der Dispersionen für das Foliengießen ohne US-Aufbereitung.	44
Abbildung 5.14: Einfluss der US-Aufbereitung auf die rheologischen Eigenschaften.	45
Abbildung 5.15: Einfluss der Pyrolyse auf die Porosität (ohne US-Aufbereitung).	46
Abbildung 5.16: Einfluss der Pyrolyse auf die Porosität (mit US-Aufbereitung).	46

Abbildung 5.17: Vergleich der Porosität im pyrolysierten Zustand in Abhängigkeit der Aufbereitung.	47
Abbildung 5.18: Rohdichte in Abhängigkeit des Füllgrads und der Aufbereitungsmethode.	48
Abbildung 5.19: Einfluss der Kalandrierung auf die Härte der Grünfolien (ohne US-Aufbereitung).	49
Abbildung 5.20: Einfluss der Kalandrierung auf die Härte der Grünfolien (mit US-Aufbereitung).	49
Abbildung 5.21: Einfluss des Füllgrads auf die Härte der Grünfolien.	50
Abbildung 5.22: Einfluss des Füllgrads auf die Härte der pyrolysierten Folien.	51
Abbildung 5.23: Pyrolysierte Proben ohne (links) und mit (rechts) US-Aufbereitung.	53
Abbildung 5.24: Modellierung eines Füllstoffgradienten.	54
Abbildung 5.25: Simulationsergebnisse.	55
Abbildung 5.26: Schrumpfung der pyrolysierten Proben in Abhängigkeit des Füllgrads.	56
Abbildung 5.27: Löslichkeit von ABSE in Hexan in Abhängigkeit der mittleren Bestrahlungsdosis.	57
Abbildung 5.28: Atomverhältnisse von Si, N, C und H in Abhängigkeit des Füllgrads.	58
Abbildung 5.29: Relativer Bestrahlungsaufwand in Abhängigkeit des Füllgrads.	59
Abbildung 5.30: Strukturfeld vor (links) und nach (rechts) der Pyrolyse.	60
Abbildung 5.31: Ausschnitt von Strukturfeldern vor (oben) und nach (unten) der Pyrolyse; Die Resistschichten bestanden aus reinem ABSE, die Substrate wiesen einen Füllstoffgehalt von 40 Gew% Si_3N_4 auf.	61
Abbildung 5.32: Ausschnitt von Strukturfeldern vor (oben) und nach (unten) der Pyrolyse; Sowohl die Resistschichten als auch die Substrate wiesen einen Füllstoffgehalt von 40 Gew% Si_3N_4 auf.	62
Abbildung 6.1: Formaler Reaktionsmechanismus von ABSE mit Feuchtigkeit [MOT02].	65
Abbildung 6.2: Einfluss der Sedimentation.	66
Abbildung 6.3: Abhängigkeit der Viskosität vom Kehrwert der Temperatur (konstante Scherrate @ 10 s^{-1}).	71
Abbildung 6.4: Folienoberseite (links) und Folienunterseite (rechts) einer pyrolysierten Folie mit 50 Gew% Si_3N_4 ohne US-Aufbereitung.	75
Abbildung 6.5: Folienoberseite (links) und Folienunterseite (rechts) einer pyrolysierten Folie mit 50 Gew% Si_3N_4 mit US-Aufbereitung.	76
Abbildung 6.6: Schliff von pyrolysierten Folien mit 50 Gew% Si_3N_4 ; ohne (links) und mit (rechts) US-Dispergierung.	77
Abbildung 6.7: Veranschaulichung des Schrumpfungsverhalten von Kompositen.	79
Abbildung 7.1: Prinzip zur Herstellung einzelner Mikrokomponenten.	84
Abbildung 7.2: Herstellungsprinzip eines Mikroreaktors durch Röntgentiefenlithographie und Fügetechnik.	85
Abbildung 8.1: Härteprüfung nach Vickers [DEG00].	86
Abbildung 8.2: Abzugsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der angelegten Spannung.	89
Abbildung 8.3: Porenverteilung ohne (oben) und mit (unten) US-Dispergierung.	90
Abbildung 8.4: FRT-Aufnahmen zur Bestimmung der Resistdicke nach dem Spincoating.	92