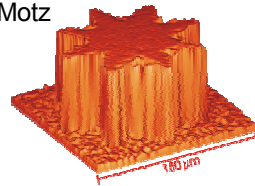


Vernetzungsverhalten von präkeramischen Polymeren unter Einfluss von UV- und Synchrotronstrahlung

M. Schulz, M. Börner, J. Göttert,
T. Hanemann, J. Haußelt, G. Motz



AK Polymerkeramik
Darmstadt 15.07.2003



Inhalt

- Motivation und Zielsetzung
- Prinzip der Lithographie
- Anforderungen an den Precursor
- Ausgewählte Ergebnisse
- Zusammenfassung
- Ausblick

In diesem Vortrag werden zunächst die Motivation und Zielsetzung der Arbeit vorgestellt und das Prinzip der Mikrolithographie kurz beschrieben. Die Anforderungen an das präkeramische Polymer als Resistmaterial, welche sich aus dem Verfahren ergeben werden genannt und anschließend eine Auswahl von Ergebnissen vorgestellt und abschließend zusammengefasst.

Zum Abschluss des Vortrages wird ein Ausblick über weitere Arbeiten gegeben.

Motivation und Zielsetzung

Motivation

- **Keramische** Eigenschaften relevant für Anwendungen in der Mikrotechnik
- Herstellung keramischer **Mikrostrukturen** zeit- und kostenintensiv

Ausgangssituation

- **Lithographische Verfahren** in der Mikrotechnik etabliert
- Keramik aus **präkeramischen Polymeren** bei niedrigen Temperaturen

Ziel

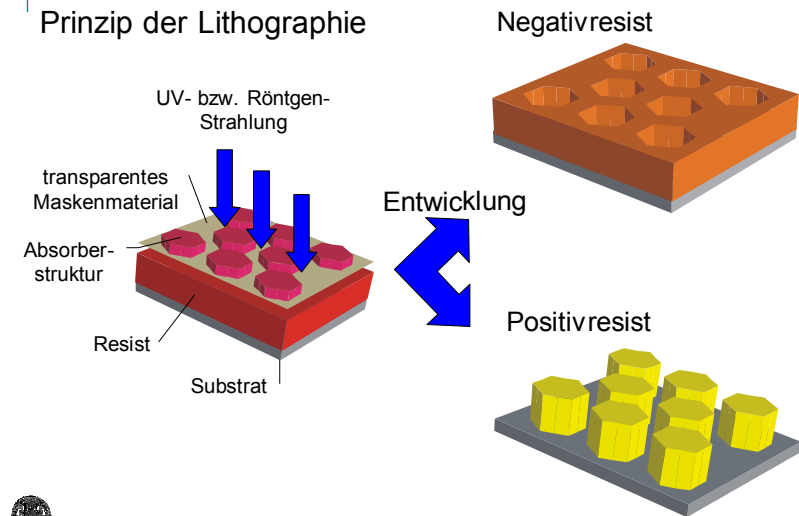
- **Direktlithographisches Verfahren** zur Herstellung keramischer Mikrostrukturen
- Verwendung präkeramischer Polymere als neue **Resistmaterialien** in der UV- und Röntgentiefenlithographie

Die Eigenschaften von Keramiken haben hohe Relevanz für Anwendungen in der Mikrotechnik, jedoch ist die Mikrostrukturierung in gängigen Verfahren, wie dem keramischen Spritzguss, zeit- und kostenintensiv, beispielsweise deshalb weil eine Bearbeitung im gesinterten Zustand nicht möglich ist.

Schon seit langem sind lithographische Verfahren zur Strukturierung von Kunststoffen in der Mikrotechnik etabliert und bilden die Grundlage für Massenfertigungsprozesse. Andererseits weiß man seit Anfang der 1990 das hochtemperaturstabile Keramik aus präkeramischen Polymeren schon bei relativ niedrigen Pyrolysetemperaturen erhalten werden können.

Die Zielsetzung der Arbeit war die Entwicklung eines direktlithographischen Verfahrens zur Herstellung keramischer Mikrostrukturen. Auf Basis präkeramischer Polymere sollten hierfür neue Resistmaterialien für die UV- und Röntgentiefenlithographie entwickelt werden.

Prinzip der Lithographie



Ein fotoempfindliches Polymer, welches als Resist bezeichnet wird, wird über ein Beschichtungsverfahren auf ein Substrat aufgebracht. Durch Belichtung mit UV- oder Synchrotronstrahlung wird das polymere Material unter Verwendung einer Maske, welche ein absorbierendes Muster trägt, chemisch verändert.

Beim sog. Negativresist werden die bestrahlten Bereiche quervernetzt und somit bei der Entwicklung unlöslich. Ein negatives Bild des Maskenmusters entsteht. Im Falle des Positivresists wird das zuvor im Entwickler unlösliche Polymer durch die Strahlung zerstört und hierdurch löslich, ein positives Bild der Maske entsteht.

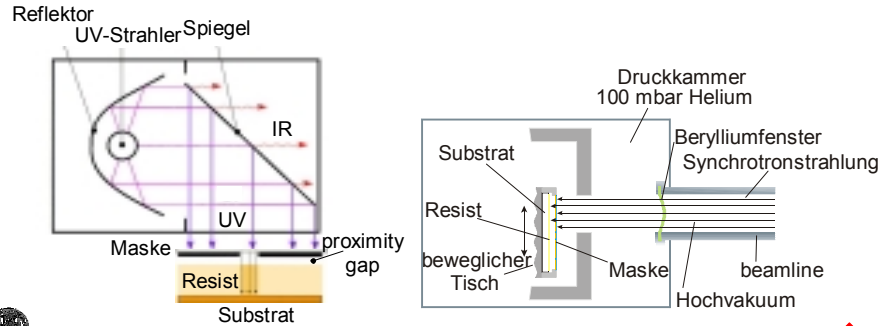
Belichtungseinheiten

UV-Belichtung

- Wellenlängen bis 190 nm

Röntgentiefenlithographie (RTL)

- Energiebereich: 2 bis 8 keV
≡ Wellenlängen von 0.5 bis 4 Å

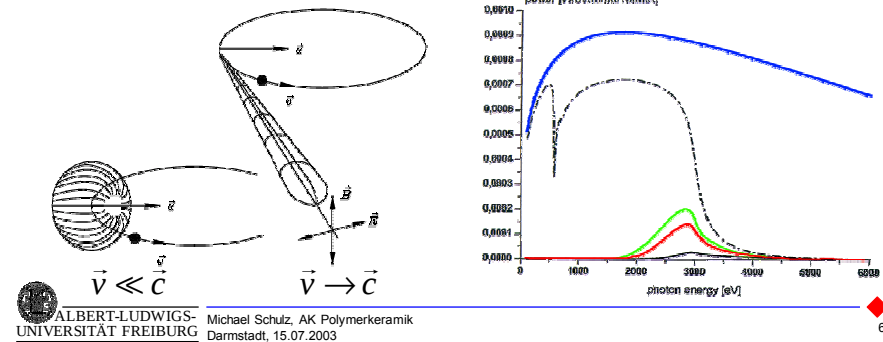


Die eingesetzten Belichtungseinheiten sollen kurz beschrieben werden. Für die UV-Lithographie wurde eine niedrig auflösende Belichtungsapparatur verwendet. Die eigentliche Lichtquelle stellt hier ein Quecksilberdampfstrahler dar, dessen abgestrahltes Licht über einen Parabolspiegel auf einen IR-durchlässigen 45° geneigten Spiegel und anschließend auf die horizontal fixierte Einheit aus Belichtungsmaske und beschichtetem Substrat gelenkt wird.

In der Röntgentiefenlithographie wird ein sog. Röntgenscanner eingesetzt. Hier wird das beschichtete Substrat zusammen mit der Lithographiemaske auf einem vertikal beweglichen Tisch befestigt und so vor dem ca. 5 mm hohen und bis zu 100mm breiten Synchrotronstrahl auf und ab bewegt. Die gesamte Scannerkammer wird nach dem Evakuieren mit 100mbar Helium gefüllt, um eine Absorption durch Luftmoleküle zu verhindern. Die bei der RTL eingesetzten Wellenlängen liegen zwischen 0.5 und 4 Angström und ermöglichen somit eine wesentlich höhere Auflösung, als bei der UV-Lithographie.

Synchrotronstrahlung

- extrem hohe Intensität
- hohe Brillianz
- laserartige Bündelung
- lineare und zirkulare Polarisation



Die eingesetzte Synchrotronstrahlung entsteht, wenn relativistische Elektronen, die sich mit nahezu Lichtgeschwindigkeit bewegen, durch ein magnetische Feld auf eine Kreisbahn gezwungen werden. Hierbei wird elektromagnetische Strahlung tangential zur Bewegungsrichtung abgestrahlt. Das dabei entstehende Strahlungsspektrum reicht vom IR-bis weit in den Röntgenbereich. Für die Röntgentiefenlithographie wird durch Filter und Spiegel der Bereich mit Photonenenergien zwischen 2 und 8 keV verfügbar gemacht. Die Synchrotronstrahlung zeichnet sich gegenüber normaler Röntgenstrahlung durch ihre extrem hohe Intensität, hohe Brillianz, die laserartige Bündelung und die ohne zusätzliche Filter zugängliche lineare bzw. zirkulare Polarisation aus.

Anforderungsprofil an den keramischen Precursor

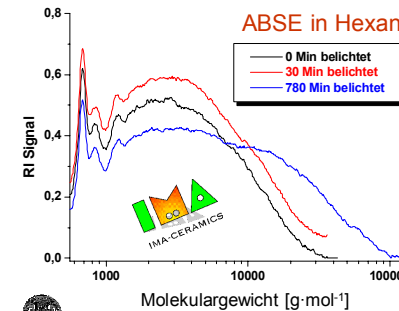
- fester Aggregatzustand bei Raumtemperatur
- gute Löslichkeit in aprotischen organischen Lösungsmitteln
- Handhabbarkeit an Luft über einige Stunden
- Ausbildung stabiler Filme auf Waferoberflächen
- gute chemische Stabilität bei Lithographiebedingungen
- hohe Empfindlichkeit für fotochemische Vernetzung

Aus den beschriebenen Verfahren ergibt sich das formulierte Anforderungsprofil an das keramische Precursorpolymer. Aus dem vorzugsweise bei Raumtemperatur festen Polymer wird eine Lösung in einem aprotischen Lösungsmittel hergestellt. Die gesamte Verarbeitung sollte an Luft stattfinden können. Nach der Beschichtung sollte das Material stabile Filme auf dem Substrat bilden. Während der Bestrahlung darf das Polymer keine für das Belichtungsequipment schädlichen Substanzen erzeugen. Die Empfindlichkeit gegenüber fotochemischer Vernetzung sollte möglichst hoch sein, z.B. durch Radikalbildung durch Photoelektronen oder Additionsreaktionen an Vinylgruppen.

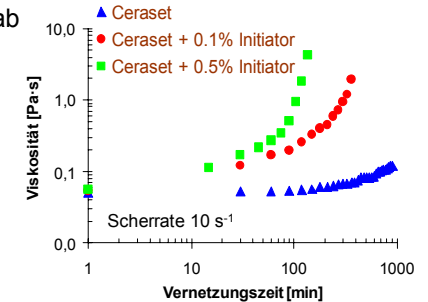
Ergebnisse - Fotochemische Vernetzung

GPC-Messung

- niedermolekulare Anteile nehmen ab
- schwerere Fraktionen entstehen



Änderung der Viskosität



- Zugabe von Fotostarter erhöht Vernetzungsgeschwindigkeit signifikant

Das fotochemische Vernetzungsverhalten wurde u.a. durch Einsatz eines UV-Reaktors untersucht. Der Begriff UV-Reaktor umschreibt einen Glaskolben der mit der Polymerlösung gefüllt ist und in welchen ein gekühlter UV-Strahler hineinragt. Durch Entnahme von Proben nach unterschiedlichen Belichtungszeiten können so die Änderungen der Polymereigenschaften untersucht werden.

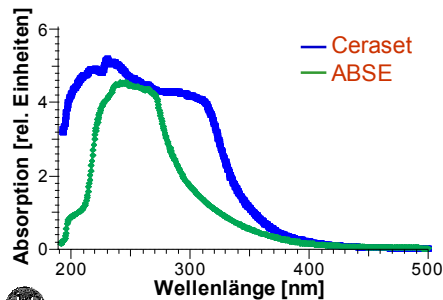
Durch Gel-Permeations-Chromatographie (GPC), welche am IMA Bayreuth durchgeführt wurde, konnte gezeigt werden, dass mit zunehmender Belichtungszeit der Anteil niedermolekularer Verbindungen abnimmt und schwerere Fraktionen entstehen (vgl. schwarze und blaue Kurve).

Durch Messung der Viskositätsänderung bei zunehmender Belichtungszeit konnte gezeigt werden, dass bei Einsatz von 0,1 bzw. 0,5 Gewichtsprozent eines kommerziellen Fotostarters die Vernetzungsgeschwindigkeit signifikant gegenüber dem reinen Polymer gesteigert werden kann. Viskositäten bis zu 10 Pa·s konnten so eingestellt werden.

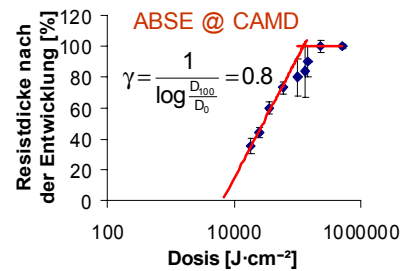
Ergebnisse - Absorptionseigenschaften

UV-Spektroskopie

- Ceraset absorbiert ab $\lambda < 350$ nm
- Vernetzung von Vinylgruppen



Kontrastbestimmung bei RTL



- Maß für die Resistempfindlichkeit
- extreme Prozessabhängigkeit
- Steigung der Regressionsgerade

Über UV-Spektroskopie wurde das Absorptionsverhalten der präkeramischen Polymere vom Sichtbaren bis zu 190 nm Wellenlänge untersucht. Das Ceraset-Material zeigt bereits ab 350 nm merkliche Absorption. Durch die Absorption können Vinylgruppen zur Vernetzung angeregt werden. Das ABSE-Polymer zeigt im Vergleich hierzu einen wesentlich schmalen Absorptionsbereich.

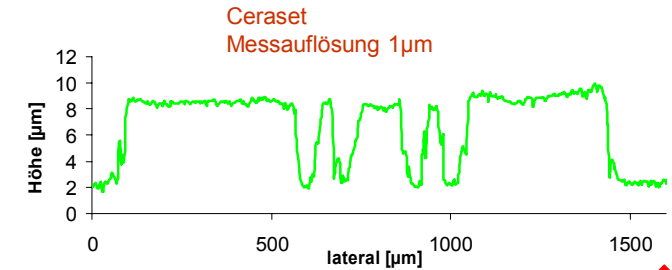
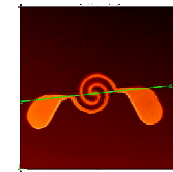
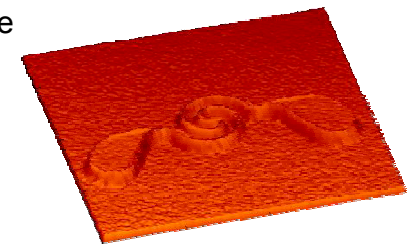
Mittels Röntgentiefenlithographie wurde der Wert für den Kontrast des ABSE Materials bestimmt. Der Kontrast gilt als Maß für die Empfindlichkeit eines Resists in der Röntgentiefenlithographie. Aufgetragen wird die Resistdicke, welche nach der Bestrahlung und Entwicklung, verbleibt, bezogen auf die Ausgangsdicke, über der eingestrahnten Dosis.

Der ermittelte Wert ist extrem prozessabhängig, d.h. Parameter wie Strahlungsquelle, Lösungsmittel und Trocknungszeiten haben einen großen Einfluss.

Für das ABSE-Material konnte durch lineare Regression für die Steigung der Kurve im Übergangsbereich ein Wert von 0.8 ermittelt werden.

Ergebnisse - UV-Lithographie

- Schichtdicken bis zu 20 μm
- max. Aspektverhältnis um 1
- Belichtungszeiten um 10 min



Für die UV-Lithographie wurden Schichtdicken bis 20 μm im spincoating-Verfahren hergestellt

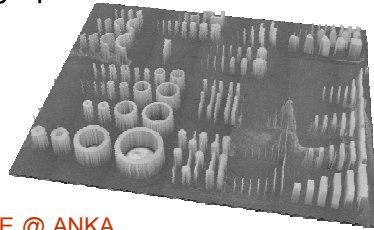
In der eingesetzten niedrig auflösenden UV-Belichtungsapparatur konnten unter Verwendung einer Chrom auf Quarzglas-Testmaske maximale Aspektverhältnisse um 1 bei Belichtungszeiten um 10 Minuten dargestellt werden.

Das Bild zeigt die Topographie einer Teststruktur welches durch berührungslos messende Weißlichtinterferometrie erzeugt wurde.

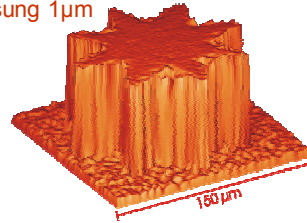
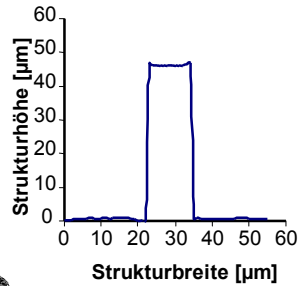
Die Kantenschärfe im, der grünen Linie folgenden, Profil ist unter Anderem durch die optischen Eigenschaften des abbildenden Systems eingeschränkt. Gut erkennbar ist die ähnliche Rauheit an der Substratoberfläche und der Oberfläche des Resists.

Ergebnisse - Röntgentiefenlithographie

- Schichtdicken bis zu 200 μm
- Aspektverhältnis bis zu 20
- min. Tiefendosis 1.5 $\text{kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$
- Kantensteilheit $< 1^\circ$



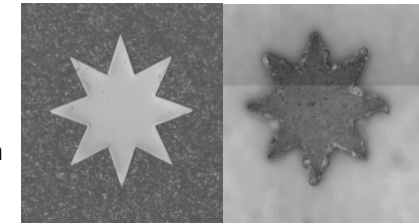
ABSE @ ANKA
Messauflösung 1 μm



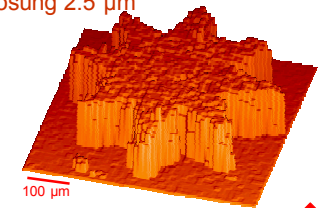
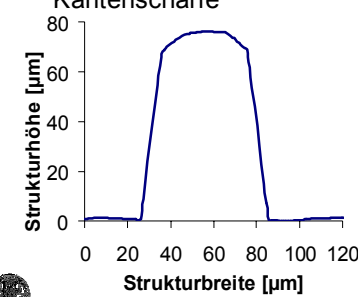
Für die Röntgentiefenlithographie wurden Resistschichten bis zu 200 μm im casting und tape casting Verfahren hergestellt. Dickere Schichten sind mit diesen Verfahren möglich. Bei einer Tiefendosis von minimal 1.5 $\text{kJ}\cdot\text{cm}^{-3}$ konnten Aspektverhältnisse bis zu 20 erreicht werden. Das Bild zeigt einen Ausschnitt der belichteten und entwickelten Struktur, aufgenommen mit einem optischen Mikroskop. Die Kantensteilheit ist kleiner 1° wie dies hier anhand einer Balkenstruktur aus dem mittleren Bereich der oben abgebildeten Probe dargestellt ist. Die topographische Abbildung zeigt einen Stern aus dem hinteren Bereich der gezeigten Probenstruktur mit einer Höhe von 100 μm .

Ergebnisse - RTL an gefülltem ABSE

- Si_3N_4 gefülltes ABSE-Polymer
- Schichtdicken bis zu 100 μm
- Aspektverhältnis bis zu 10
- Pulveragglomerate beeinflussen Kantenschärfe



ABSE @ CAMD
Messauflösung 2.5 μm

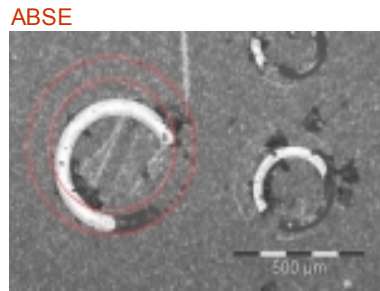


Zur Erhöhung der keramischen Ausbeute nach der Pyrolyse können keramische Pulver in das Resistmaterial eingebracht werden. Das hier verwendete, nicht weiter aufbereitete, Siliziumnitrid-Pulver mit einer Partikelgröße $d_{50} < 0.5 \mu\text{m}$ absorbiert Synchrotronstrahlung nur in geringem Maße, die Massenabsorptionskoeffizienten dieser Elemente klein sind. Schichtdicken bis zu 100 μm wurden hergestellt und so Aspektverhältnisse von 10 erreicht.

Durch Agglomeration der Pulverpartikel wird die Kantenschärfe beeinflusst, was besonders offensichtlich wird, wenn die mikroskopischen Aufnahmen identischer Strukturen mit und ohne keramische Füllpartikel verglichen werden. Der Stern links – der dunkle Bereich stellt den Substratgrund dar – wurde aus reinem ABSE hergestellt, die gleiche Struktur aus pulvergefülltem Resist rechts – hier stellt die helle Fläche den Substratgrund dar – zeigt Partikel an den Kanten.

Ergebnisse - Pyrolyse

- Schrumpfung führt zu Delamination und teilweiser Strukturzerstörung
- Strukturen kleiner 50 µm Durchmesser keramisieren ohne Rissbildung



Die Massenabnahme ist mit einer Volumenschrumpfung verbunden, welche im Falle der substrathaftenden lithographisch erzeugten Strukturen z.T. zur Delamination und Zerstörung führt. Nach der Pyrolyse zeichnet sich die ursprüngliche Strukturgröße am Substrat ab (rechter Kreisring). Zur Verdeutlichung wurde dies durch den roten Kreisring links im Bild hervorgehoben. Strukturen kleiner 50 µm Durchmesser pyrolysieren ohne Rissbildung.

Zusammenfassung

- Fotochemische Vernetzung bei Raumtemperatur kontrolliert möglich
- UV-Lithographie an präkeramischen Polymeren durchführbar:
 - Aspektverhältnis um 1
 - kleinste Strukturbreite ca. 10 µm
- Röntgentiefenlithographie realisiert:
 - Aspektverhältnis bis zu 20
 - strukturelle Details um 5 µm
 - gefülltes und ungefülltes Polymer
- Formerhalt bei Pyrolyse wenn Strukturen kleiner 50 µm

=> präkeramische Polymere sind geeignet für den Einsatz als neue Resistmaterialien in der UV- und Röntgentiefenlithographie

Ziel der Arbeit war die Entwicklung eines direktlithographischen Verfahrens zur Herstellung keramischer Mikrostrukturen.

Es konnte gezeigt werden, dass die fotochemische Vernetzung präkeramischer Polymere bei Raumtemperatur kontrolliert möglich ist. Durch UV-Lithographie wurden Aspektverhältnisse von 1 bei einer minimalen Strukturbreite von 10 µm hergestellt. In der Röntgentiefenlithographie wurden Aspektverhältnisse von 20 mit strukturellen Details um 5 µm an gefüllten und ungefüllten Materialien realisiert. Die so hergestellten Strukturen keramisieren unter Formerhalt, wenn ihr Durchmesser unter 50 µm liegt. Kompakte mikrostrukturierte Körper aus Pyrolysekeramik konnten hergestellt werden.

Es wurde gezeigt, dass präkeramische Polymere für den Einsatz als neue Resistmaterialien in der UV- und Röntgentiefenlithographie geeignet sind.



Ausblick

- Feinere Strukturierung bei Verwendung geeigneter Masken möglich
- Strahlungsempfindlichkeit der Polymere erhöhen
- Fotochemischer Vernetzungsmechanismus ?
- Verwendung aktiver Füller



Lithographische Verfahren ermöglichen die Herstellung feinerer Strukturen bei Einsatz geeigneter Masken. Entwicklungsbedarf besteht hinsichtlich der Empfindlichkeit der Polymere gegenüber strahlungsinduzierter Vernetzung. Der fotochemische Vernetzungsmechanismus ist noch nicht aufgeklärt, dies ist u.a. Inhalt einer aktuellen Diplomarbeit, ebenso wie die Herstellung arteigener Substrate, welche bei der Pyrolyse das gleiche Schrumpfungsverhalten aufweisen wie die Strukturen. Durch Einsatz aktiver Füller können die Pyrolysegase im Material gebunden und damit die Schrumpfung minimiert werden.