

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6114

**Das Entwicklungsverhalten
komplexer
LIGA-Mikrostrukturen**

J. Zanghellini, A. El-Kholi, J. Mohr
Institut für Mikrostrukturtechnik

Juli 1998



Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6114

Das Entwicklungsverhalten komplexer

LIGA-Mikrostrukturen

J. Zanghellini *), A. El-Kholi, J. Mohr

Institut für Mikrostrukturtechnik

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

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1998

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

Zusammenfassung:

In dem ersten Prozeßschritt des LIGA-Verfahrens wird ein Resist aus Polymethylmethacrylat mit Hilfe der Röntgentiefenlithographie strukturiert. Die bestrahlten Bereiche des Resists werden durch einen optimierten Entwickler selektiv herausgelöst. Die Qualität der Mikrostrukturen hängt entscheidend von der Entwicklungsdurchführung ab. Da der Entwicklungsvorgang aber in wesentlichen Teilen unverstanden ist, kann die Entwicklung einer bestimmten Mikrostruktur in der Regel erst nach sehr umfangreichen und aufwendigen Vorversuchen optimal durchgeführt werden. Mit dieser Arbeit wurde daher das Ziel verfolgt, den Entwicklungsvorgang von komplexen Mikrostrukturen für die beiden grundlegenden Entwicklungsarten - der Entwicklung im ruhenden Entwickler und der Entwicklung unter Eintrag von Megaschall - durch die Angabe von Entwicklungsparametern berechenbar zu machen und so die Grundlage für eine rückstandsfreie Entwicklung aller Strukturtypen zu legen. Die hierfür erforderlichen Abtragsmessungen wurden mit Hilfe einer Mikromeßtasterapparatur durchgeführt, mit der Materialabträge in Strukturen mit einer minimalen lateralen Abmessung von 30 μm bis zu einer Tiefe von 500 μm gemessen werden können. Bei einer Entwicklung im ruhenden Entwickler zeigte sich, daß die zu entwickelnde Strukturgeometrie und deren laterale Abmessungen innerhalb des Meßbereichs und innerhalb der Meßgenauigkeit ($\pm 5 \mu\text{m}$) keinen signifikanten Einfluß auf die Abtragsrate haben, diese Parameter also nicht weiter berücksichtigt werden müssen. Die Abhängigkeit der Abtragsrate von der Bestrahlungsdosis wurde nicht nur bestätigt, sondern um eine entscheidende Dimension erweitert. So hängt die Abtragsrate einer Mikrostruktur oberhalb von 5 kJ/cm^3 sowohl von der Höhe der abgelagerten Dosis ab, als auch von der Tiefe, in der diese Dosis abgelagert wurde. Innerhalb eines Dosisbereichs von 5 bis 9 kJ/cm^3 ist die Abtragsrate für eine konstante Dosis umgekehrt proportional zur Quadratwurzel aus der Dositiefe und für eine feste Tiefe nimmt die Abtragsrate linear mit der Dosis zu. Eine exponentielle Abhängigkeit der Abtragsrate von der Entwicklertemperatur konnte für den Temperaturbereich von 21 bis 37 $^{\circ}\text{C}$ ermittelt werden. Die multiplikative Verknüpfung der drei Einflußgrößen - Dosis, Dositiefe und Entwicklertemperatur - liefert eine „empirische“ Abtragsratengleichung, mit der für ein gegebenes Dosisprofil und eine gegebene Entwicklertemperatur der daraus resultierende Abtragsverlauf von Mikrostrukturen im ruhenden Entwickler berechnet werden kann. Die maximale Abweichung zwischen dem realen und dem berechneten Abtrag bei 500 μm tiefen Strukturen beträgt weniger als 30 μm . Eine Beschleunigung des Entwicklungsvorgangs wird durch Eintrag von Megaschall in den Entwickler bewirkt. Bei dieser Entwicklungsart zeigt sich eine signifikante Abhängigkeit der Abtragsrate von der lateralen Abmessung, deren Auftreten allerdings an massive Einschränkungen und Voraussetzungen geknüpft ist. Ein weiteres typisches Merkmal der Megaschallentwicklung besteht darin, daß zwar die Abtragsrate von der abgelagerten Dosis abhängt, nicht aber von der Dositiefe. Für die beiden untersuchten Megaschallintensitäten von 2 und 10 W/cm^2 konnte der Zusammenhang zwischen Dosis und Abtragsrate durch eine einfache polynomische Gleichung zweiten Grades erfaßt werden. Der Vergleich mit entsprechenden realen Abtragsverläufen für unterschiedliche Dosisablagerungen ergab eine Übereinstimmung mit einer maximalen Abweichung von $\pm 50 \mu\text{m}$.

Development Behaviour of Complex LIGA-Microstructures

Abstract

In the first step of the LIGA process a resist layer of polymethylmethacrylate is patterned by deep X-ray lithography. The exposed parts are subsequently dissolved by an optimized organic developer. The quality of the microstructures is decisively determined by the development process. Because essential parts of the development process are not understood, it is necessary to carry out many extensive and costly experiments before a microstructure can be developed in an optimal way. The aim of this thesis was to determine the parameters which influence the development process in case of dip development as well as for the development with application of megasound and thus, to make the calculation of the development course possible. The development course during the development process was experimentally recorded by a mechanical measuring instrument with a probe tip less than 30 μm in diameter which therefore allows the measurement of microstructures up to a depth of 500 μm .

For dip development the geometry and their lateral dimensions have no ascertainable influence on the development rate. The dependency of the development rate on the dose could not only be affirmed, but also enlarged by an essential further dimension. The development rate above 5 kJ/cm^3 depends on the value of the deposited dose and the depth of the dose deposition. In a dose area from 5 to 9 kJ/cm^3 the development rate for the same dose value is in inverse proportion to the square root of the depth. For values in this dose area linear proportion exists between dose and development rate. In addition an exponential dependency of the development rate on the temperature in the studied area from 21 $^{\circ}\text{C}$ to 37 $^{\circ}\text{C}$ was observed. The combination of the three determining parameters - dose value, depth of dose deposition and temperature - leads to an „empirical“ equation for the development rate. Using this equation it is possible - for a given dose profile and a given developer temperature - to calculate the development course in microstructures for dip development with an accuracy of 30 μm . The additional application of megasound accelerates the development process. In this case a significant dependency on the lateral dimension of the microstructures could be observed, but only for fundamental restrictions. A further typical phenomenon of the megasound development is the dependency of the development rate on the deposited dose but not on the depth of deposition. For the two investigated megasound intensities of 2 and 10 W/cm^2 the correlation of the dose and the development rate could be expressed by a polynomial equation. The comparison of calculated and real development course for different dose profiles gives a correspondence with a deviation less than 50 μm .

Inhaltsverzeichnis

1 Motivation und Ziel der Arbeit	1
2 Der Entwicklungsvorgang beim Standardsystem PMMA/GG.....	5
2.1 Grundlegende Einführung.....	5
2.2 Entwicklung im unbewegten Entwickler	8
2.2.1 Lösungsmitteltransport in glasartigen Polymeren.....	9
2.2.2 Diffusion gelöster Polymermoleküle im Entwickler	9
2.2.3 Schlußfolgerungen für das System PMMA/GG	11
2.3 Ultraschallunterstützte Entwicklung.....	12
2.3.1 Ultraschallentwicklung	12
2.3.2 Allgemeine Anmerkungen zum Ultraschall.....	13
2.3.3 Schallfeldgrößen	14
2.3.4 Wirkungsweisen des Ultraschalls	16
2.3.5 Schlußfolgerungen	21
3 Realisation der Abtragsmessungen	22
3.1 Methoden und Anforderungen an Abtragsmessungen.....	22
3.2 Meßapparatur und Meßverfahren	23
4 Abtragsverhalten im ruhenden Entwickler.....	28
4.1 Bestimmung der Art des Entwicklungsvorgangs bei PMMA/GG.....	28
4.2 Abhängigkeit der Abtragsrate von der Geometrie und den lateralen Abmessungen	29
4.3 Abhängigkeit der Abtragsrate von der Dosis- und der Dosistiefe	33
4.4 Abhängigkeit der Abtragsrate von der Entwicklertemperatur	37
4.5 Quantitative Beschreibung des Entwicklungsverlaufes.....	40
4.6 Qualitative Darstellung entwickelter Mikrostrukturen	42
5 Abtragsverhalten bei der megaschallunterstützten Entwicklung.....	45
5.1 Abhängigkeit von der Geometrie und den lateralen Abmessungen.....	47
5.1.1 Lochstrukturen	47
5.1.2 Grabenstrukturen und Ringstrukturen	53
5.1.3 Vergleich des Abtragsverlaufs bei unterschiedlichen Geometrien	56
5.2 Abhängigkeit von der Dosis und der Dosistiefe	58
5.3 Erklärungsansätze für das Entwicklungsverhalten bei der Megaschallentwicklung	63
6 Zusammenfassung und Ausblick.....	67
Literaturverzeichnis.....	71

1 Motivation und Ziel der Arbeit

Von den technischen und wirtschaftlichen Erfolgen der Mikroelektronik ausgehend, wird auch in anderen technischen Anwendungsfeldern die Miniaturisierung erfolgreich angewandt. So werden mit Hilfe der Mikrostrukturtechnik geometrische Strukturen eines Körpers im Mikrometerbereich erzeugt [Menz97]. Neben der Silizium-Mikromechanik ist die LIGA-Technik das derzeit wichtigste Verfahren zur Erzeugung dieser dreidimensionalen Strukturen. Die LIGA-Technik, die im Kernforschungszentrum (heutige Forschungszentrum) Karlsruhe entwickelt worden ist, umfaßt die Prozeßschritte RöntgentiefenLithographie mit Synchrotronstrahlung, Galvanoformung von Metallen und Abformung. Bei der Röntgentiefenlithographie (siehe Abb. 1.1) wird ein mehrere hundert Mikrometer hoher röntgenempfindlicher Kunststoff (in der Lithographie Resist genannt), der sich auf einem elektrisch leitenden Substrat befindet, durch eine Maske mit Synchrotronstrahlung bestrahlt.

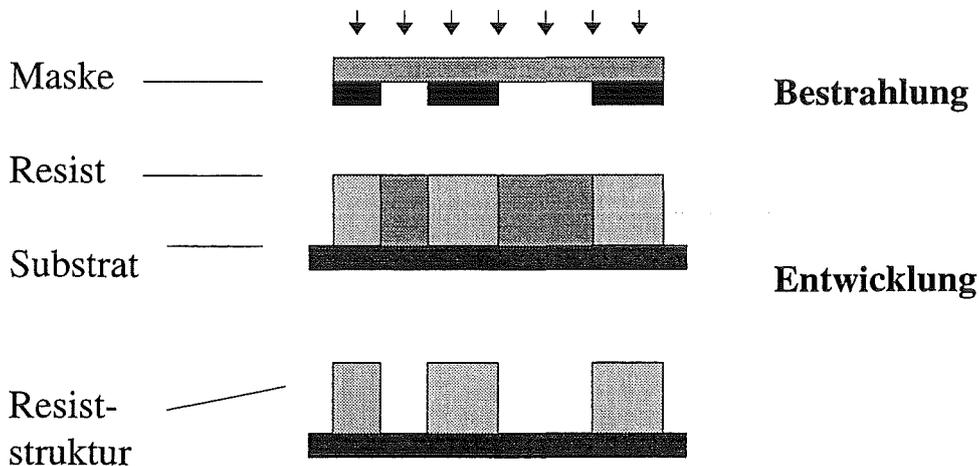


Abb.1.1: Prinzip der Röntgentiefenlithographie (1. Prozeßschritt des LIGA-Verfahrens)

Die auf der Maskenmembran (z.B. aus Titan) aufgebrachtten Absorberstrukturen bestehen aus einem Material mit hohem Atomgewicht und haben somit einen hohen Absorptionskoeffizienten, wie z.B. Gold, Tantal oder Wolfram. Sie enthalten die Informationen, die auf den Resist durch Schattenwurf übertragen werden. Der Resist wird auf diese Weise in bestrahlte und unbestrahlte Bereiche unterteilt. Dies erlaubt die Realisierung von Strukturen mit beachtlichem Aspektverhältnis, definiert als Verhältnis von Strukturhöhe zur Strukturbreite, wobei Größenordnungen von 100 erreicht werden können. Die hohe spektrale Intensität und die geringe Divergenz der Synchrotronstrahlung ermöglichen, sowohl die Ablagerung von hohen Dosen (Energie pro Volumeneinheit) entlang der Resisthöhe, als auch die Erzeugung von tiefen Strukturen mit parallelen Seitenwänden. Die Genauigkeit der Abbildung wird durch physikalische Effekte, wie zum Beispiel der Fluoreszenzstrahlung von der Maske und dem Substrat, der Beugung der Strahlung an den Absorberkanten oder auch durch im Resist entstehende Sekundärelektronen, begrenzt [z.B. Münch84, Schm96].

Die Absorption der Röntgenstrahlung im Resist führt zu strahlenchemischen Veränderungen, die im Falle eines Positivresists dazu führen, daß die chemische Beständigkeit der bestrahlten Bereiche reduziert wird und diese mit einem geeigneten Entwickler selektiv herausgelöst werden können [Bach95].

Der auf die Bestrahlung folgende Entwicklungsschritt wird als Tauchentwicklung durchgeführt, bei der der Resist vollständig in den Entwickler eingebracht wird. Zur Realisierung kürzerer Entwicklungszeiten, größerer Partikelfreiheit in den Strukturen und damit verbesserter Strukturqualitäten, kann der Entwicklungsvorgang durch Eintrag von Ultraschall in den Entwickler beschleunigt werden. Ein weiterer Vorteil gegenüber der reinen Tauchentwicklung ist darin zu sehen, daß für identische Entwicklungsdauern bei der ultraschallunterstützten Entwicklung niedrigere Dosen abgelagert werden. Neben einer Reduzierung des Bestrahlungsaufwands führt dies zu einer Verringerung von dosisbedingten schädigenden Einflüssen auf die Strukturqualität. Bei der ultraschallunterstützten Entwicklung ist zu beachten, daß die Frequenz des Ultraschalls wesentlichen Einfluß auf die realisierbare Strukturqualität hat. So tritt bei niederfrequentem Ultraschall von 40 kHz transiente Kavitation in derart großem Ausmaß auf, daß es zur Schädigung, insbesondere von fragilen Mikrostrukturen (z.B. Strukturen mit Seitenwanddicken von wenigen Mikrometern), kommt. Dieser Nachteil wird durch den Einsatz hochfrequenten Ultraschalls vermieden [Elkh94]. Im Institut für Mikrostrukturtechnik (IMT) wird daher Ultraschall mit einer Frequenz von ca. 1000 kHz (im folgenden als **Megaschall** bezeichnet) zur Entwicklung der Mikrostrukturen angewendet. Nach der Entwicklung werden die Resiststrukturen durch einen separaten Spülschritt von dem Entwickler befreit und abschließend getrocknet. Daß der Röntgentiefenlithographieschritt - wie alle anderen Schritte des LIGA-Prozesses generell - permanenten Verbesserungsbemühungen unterworfen ist, zeigt sich beim Resistmaterial und bei der Entwicklertemperatur. Ursprünglich wurde als Resistmaterial Plexit 60, mit einer bimodalen Verteilung mit Molekulargewichtspeaks bei ca. 90.000 und 600.000 g/mol verwendet und bei einer Entwicklertemperatur von ca. 37 °C entwickelt. Diese hohe Temperatur ermöglichte eine schnelle Entwicklung und führte aufgrund der verminderten Verweildauer im Entwickler zu einem deutlich geringeren Abtrag der niedermolekularen Bestandteile des Resists, als bei niedrigeren Entwicklertemperaturen. Der Übergang zu wesentlich höhermolekularem Polymethylmethacrylat (PMMA) reduzierte den Dunkelabtrag erheblich. Neuere Untersuchungen zeigen, daß in bestimmten Anwendungsfällen mit niedrigeren Entwicklertemperaturen deutlich verbesserte Strukturqualitäten erzielt werden können [Pant98]. So wird eine Spannungsrißbildung, aufgrund von unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Resist, durch niedrigere Entwicklertemperaturen reduziert.

Die Qualität der Mikrostrukturen wird entscheidend durch den Entwicklungsprozeß, als dem grundlegenden Verfahrensschritt, bestimmt. Die bei der Entwicklung im einzelnen ablaufenden Prozesse sind aber im wesentlichen unverstanden. Der Grund hierfür liegt in der Komplexität des Systems (z.B. besteht der verwendete Entwickler, GG-Entwickler, aus vier

Komponenten) und der ablaufenden Prozesse (z.B. Lösungs- und Transportprozesse), die eine eindeutige und quantitative Erfassung bisher verhindert haben. Die praktische Durchführung der Entwicklung basiert daher lediglich auf reinen Erfahrungswerten. Dies führt dazu, daß die Bestrahlung und Entwicklung in der Regel erst nach umfangreichen, zeitaufwendigen Vorversuchen optimal durchgeführt werden kann. Wird die Entwicklung gerade so lange durchgeführt, bis keine Resistreste mehr in den Strukturen vorhanden sind, so ist die Entwicklung - unter dem zeitlichen Gesichtspunkt - optimal durchgeführt. Aber gerade die zahlreichen variablen Randbedingungen, wie unterschiedliche laterale Abmessungen bei den Mikrostrukturen, unterschiedliche Höhen der Resists, unterschiedliche Dosisablagerungen, verhinderten in der Praxis eine genaue Vorgabe der Entwicklungszeit. Eine zu knapp bemessene Entwicklungszeit erfordert eine Nachentwicklung. Diese hat auf die Strukturqualität einen entscheidend negativen Einfluß, da bereits gelöstes Resistmaterial beim Spülen und Trocknen ausfällt, sich in der Struktur niederschlägt und anschließend nur sehr schwer löslich ist. Wird der Resist länger als nötig im Entwickler belassen, greift der Entwickler die abgeschatteten Bereiche des Resists an, in denen aufgrund von Streustrahlung von Seiten des Substrats Dosis abgelagert wurde. Probleme bei der Haftung des unbelichteten Resists auf dem Substrat sind die Folge [Pant94].

Den Ausgangspunkt dieser Arbeit bildete die Beobachtung eines unterschiedlichen Entwicklungsverhaltens für voneinander verschiedene Mikrostrukturgeometrien. Bei der täglichen Entwicklungsarbeit wurde der Eindruck gewonnen, daß ein Zusammenhang zwischen Strukturoberfläche und Abtragungsgeschwindigkeit besteht. Wären die Entwicklungsparameter in Abhängigkeit charakteristischer Strukturgeometrien bekannt, so müßten nicht für jedes Design oder jede neue Resisthöhe die entsprechenden Parameter experimentell ermittelt werden. Mit dieser Arbeit wird daher das Ziel verfolgt, den Entwicklungsvorgang von komplexen Mikrostrukturen für die praxisrelevanten Bestrahlungs- und Entwicklungsbedingungen quantitativ - d.h. durch die Angabe von Entwicklungsparametern - bestimmbar zu machen und so die Grundlage für die Realisierung einer rückstandsfreien Entwicklung für alle Strukturtypen zu legen. Dabei muß - über eine bloße Resistcharakterisierung hinausgehend - die fundamentale Randbedingung, daß der Entwicklungsvorgang innerhalb von Mikrostrukturen mit erheblichem Aspektverhältnis stattfindet, auf geeignete Weise berücksichtigt werden. Grundlegende Fragen sind zum Beispiel, wie schnell sich verschiedene Strukturtypen entwickeln, bzw. was kritische Größen bzw. Strukturgeometrien sind.

Um den der Zielsetzung am besten geeigneten methodischen Lösungsweg herauszufinden, muß zunächst der Entwicklungsvorgang des vorliegenden Resist/Entwickler-Systems PMMA/GG formal genau erfaßt und charakterisiert werden. Dies ist Gegenstand des Kapitels 2, in dem die beiden grundlegenden Entwicklungsweisen - Entwicklung im ruhenden Entwickler und Entwicklung mit zusätzlichem Ultraschalleintrag - getrennt voneinander dargestellt und untersucht werden. Die letztlich bestimmende Frage, ob das Ziel der Arbeit eher durch ein theoretisch fundiertes Modell oder durch ein auf experimentellen Daten

basierendes empirisches Modell erreicht werden kann, wird zugunsten einer experimentellen Vorgehensweise beantwortet.

Die für Abtragsmessungen erforderlichen Anforderungen werden in Kapitel 3 näher spezifiziert. Neben der prinzipiell notwendigen Bedingung, den Abtrag innerhalb von Mikrostrukturen mit möglichst kleinen lateralen Abmessungen bestimmen zu können, ist die Anwendbarkeit für die grundlegenden Entwicklungsarten entscheidend. Besondere Beachtung muß dabei die Anwendbarkeit auf ultraschallentwickelte Resists finden. Abschließend wird eine geeignete Meßmethode vorgestellt, die diesen Anforderungen gerecht wird.

Mit Hilfe einer geeigneten Meßapparatur wird zunächst das Entwicklungsverhalten im ruhenden Entwickler systematisch untersucht (Kapitel 4). Zuerst wird der Einfluß bestimmt, den die Mikrostrukturgeometrie und deren Abmessungen auf das Entwicklungsverhalten hat. Darauf aufbauend wird der quantitative Zusammenhang zwischen der Abtragsrate und den Parametern, Dosis, Dositiefe (Resisttiefe in der die Dosis abgelagert wurde) und Entwicklertemperatur ermittelt. Mit Hilfe einer daraus resultierenden „empirischen“ Gleichung wird schließlich für die praxisrelevanten Bestrahlungs- und Entwicklungsbedingungen der zeitabhängige Abtragsvorgang bestimmt. Der Vergleich mit den entsprechenden realen Abtragsverläufen und eine qualitative Beurteilung der Strukturqualität schließt die Untersuchungen für diesen Entwicklungsfall ab.

Analog werden die Untersuchungen für den Fall der Ultraschallentwicklung (Kapitel 5) durchgeführt. Aus Gründen einer verbesserten Strukturqualität und zur Reduzierung des Parametersatzes wird die Ultraschallentwicklung bei einer Entwicklertemperatur von ca. $(23 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Untersucht werden die möglichen Einflußparameter Geometrie und deren laterale Abmessungen, Dosis und Dositiefe. Dabei werden die Untersuchungen jeweils bei zwei verschiedenen Ultraschallintensitäten - bei 2 und 10 W/cm^2 - durchgeführt. Die Güte der quantitativen Erfassung wird wiederum durch einen Vergleich zwischen den simulierten und den entsprechenden realen Abträgen demonstriert.

Abschließend werden die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefaßt und darauf aufbauend ein Ausblick auf die weitere Entwicklung dieses praxisrelevanten Forschungsgegenstandes gegeben.

2 Der Entwicklungsvorgang beim Standardsystem PMMA/GG

2.1 Grundlegende Einführung

Ein geeignetes Resist/Entwickler-System zeichnet sich durch eine hohe Strahlungsempfindlichkeit des Resists und eine hohe Selektivität des Entwicklers aus. Dies ist zum einen erforderlich, um den finanziell teureren Bestrahlungsaufwand möglichst gering zu halten und zum anderen, um einen, den speziellen Anforderungen des Produkts ausreichend hohen Kontrast zu realisieren. Dieser Arbeit liegt ein einkomponentiger Positivresist aus vernetztem Polymethylmethacrylat (PMMA) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von über $6 \cdot 10^6 \text{ g/mol}$ zugrunde. Der nach seinen Entdeckern Glashauser und Ghica benannte GG-Entwickler setzt sich zusammen aus 60 Vol% 2-(2-Butoxyethoxy)ethanol, 20 Vol% Tetrahydro-1,4-oxazin, 5 Vol% 2-Aminoethanol und 15 Vol% Wasser [Ghic82]. Zwar erfordert die gegenüber anderen Resistmaterialien geringe Strahlungsempfindlichkeit von PMMA einen vergleichsweise hohen Bestrahlungsaufwand [Woll95]. Die herausragende Selektivität des Entwicklers aber ermöglicht, aufgrund eines hohen Kontrasts, die Herstellung von Mikrostrukturen von hoher Qualität und rechtfertigt dadurch den Einsatz dieses Systems.

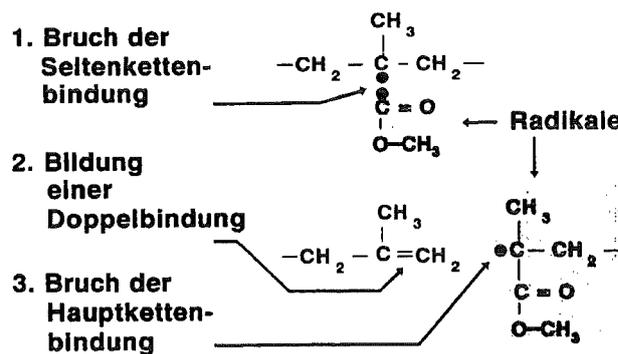


Abb.2.1: Verlauf des Hauptkettenbruchs (aus [Menz97])

Die Belichtung des Resists mit Synchrotronstrahlung führt über den Photoeffekt in den einzelnen Atomen des Polymers zu einer Absorption der Röntgenquanten. Die so ausgelösten Photo- und Augerelektronen führen zu einer elektronischen Anregung der Molekülbindungen, die einen Hauptkettenbruch zur Folge haben kann und damit eine Reduzierung des Molekulargewichts nach sich zieht. Bei PMMA erfolgt durch die Anregung ebenfalls eine Abspaltung der Esterseitenkette. Der entsprechende Verlauf des Hauptkettenbruchs ist in Abb. 2.1 enthalten. Ein anderer Mechanismus, der für 20 % der Hauptkettenbrüche verantwortlich ist, ist die direkte Spaltung des Polymermoleküls in zwei Makroradikale [Schm93]. Daneben kann es durch die Bestrahlung auch prinzipiell zu Vernetzungsreaktionen kommen. Da aufgrund der in der LIGA-Technik verwendeten maximalen Dosisablagerung von 20 kJ/cm^3 überwiegend Hauptkettenbrüche stattfinden, können die Vernetzungsreaktionen aus praktischer Sicht vernachlässigt werden. Der Zusammenhang zwischen der abgelagerten Dosis D [eV/g] und dem Molekulargewicht wird durch folgende Formel wiedergegeben [Char60]:

$$\frac{1}{M_{N,D}} - \frac{1}{M_{N,0}} = \frac{G(s) \cdot D}{100 \cdot N_A} \quad (2.1)$$

Dabei ist

- $M_{N,D}$: zahlenmittleres Molekulargewicht (g/mol) des unbestrahlten Polymers
- $M_{N,0}$: zahlenmittleres Molekulargewicht (g/mol) des mit der Dosis D (eV/g) bestrahlten Polymers
- $G(s)$: Anzahl der Hauptkettenbrüche pro 100 eV absorbiertes Strahlungsenergie
- N_A : Avogadro-Konstante

Für ein angenommenes Ausgangsmolekulargewicht von $M = 10.000.000$ g/mol und einem $G(s)$ -Wert von 0,55 [Woll96] ist der Zusammenhang zwischen der abgelagerten Dosis und der Molekulargewichtserniedrigung in Abb. 2.2 dargestellt.

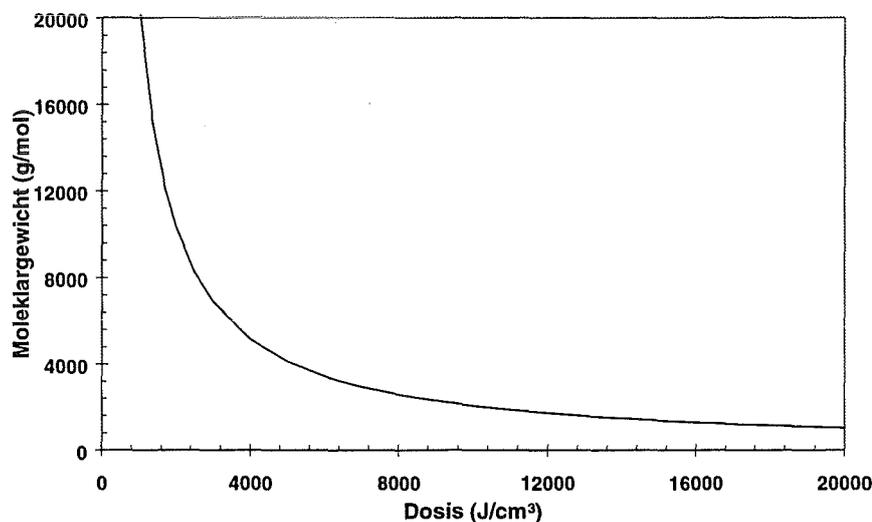


Abb. 2.2: Zusammenhang zwischen der im Resist abgelagerten Dosis und dem resultierenden Molekulargewicht

Eine Folge der Bestrahlung eines Resists mit hochenergetischer Strahlung ist, daß die abgelagerte Dosis, also die Energie pro Volumeneinheit, nicht homogen über die Tiefe abgelagert wird, sondern, daß die abgelagerte Dosis - dem Beer'schen Gesetz entsprechend - exponentiell mit der Tiefe abnimmt. In der Röntgentiefenlithographie ist der Unterschied zwischen der Dosis an der Oberfläche und an der Unterseite des Resists beträchtlich und darf aus diesem Grund nicht vernachlässigt werden. Üblicherweise wird im substratnahen Bereich des Resists eine Dosis von ungefähr 4 kJ/cm³ und in dem der Strahlung zugewandten Bereich bis zu 20 kJ/cm³ abgelagert, d.h., eine bis zu einer 5-fach höheren Dosis. Bei der Bestrahlung mit Synchrotronstrahlung muß neben der räumlichen auch die spektrale Verteilung, die Geometrie der Bestrahlungsanordnung, sowie die Absorptionskoeffizienten, der sich im Strahlengang befindlichen Materialien, für die Berechnung der Dosis in der Tiefe z berücksichtigt werden. Da die hochrelativistischen Elektronen in der Synchrotronstrahlungsquelle nur in einer engen Keule in ihrer Flugrichtung abstrahlen, muß zur homogenen Bestrahlung einer größeren Probe, diese vertikal durch den Strahl bewegt

werden. Die abgelagerte Dosis in Abhängigkeit von der Resisttiefe (Dosisprofil) berechnet sich gemäß der Gleichung

$$D(z) = \frac{B}{R \cdot H} \int_{\lambda} \mu_R(\lambda) \cdot \exp(-\mu_R(\lambda) \cdot z) \cdot T(\lambda) \cdot \int_{h_u}^{h_0} P(\lambda, y) dy d\lambda \quad (2.2)$$

Hierbei ist:

- $B = \int_0^{T_B} I(t) dt$ Bestrahlungsaufwand
- $I(t)$ Elektronenstrom
- T_B Bestrahlungsdauer
- $T(\lambda)$ Transmissionsfunktion aller Filter
- R Entfernung der Probe vom Strahlquellpunkt
- H Scanhub
- $P(\lambda, y)$ Strahlungsleistung vor Blenden und Filtern
- A bestrahlte Fläche
- $P(z, t)$ Strahlungsleistung in Tiefe z
- $\mu_R(\lambda)$ linearer Absorptionskoeffizient der Resistmaterialien

Die mit der Tiefe abnehmende Dosisablagerung führt, wegen des in Gleichung 2.1 dargestellten Zusammenhangs, zu einer Zunahme des Molekulargewichts mit der Resisttiefe. Alle in dieser Arbeit benutzten Dosisberechnungen wurden mit dem Programm LITOP durchgeführt [Maid88, Dany92].

Durch den GG-Entwickler werden selektiv die niedermolekularen Polymerketten gelöst, es findet ein Materialabtrag statt, während der Entwickler nahezu überhaupt nicht in die hochmolekularen Polymerbereiche eindringen kann. Der Abtrag der nicht bestrahlten Bereiche (der sogenannte Dunkelabtrag) ist vernachlässigbar klein. Das Molekulargewicht ist somit entscheidend für die Selektivität des Entwicklers. Erwähnt werden muß in diesem Zusammenhang aber, daß neben der Erniedrigung des Molekulargewichts auch noch andere bestrahlungsbedingte Effekte zur Entwickelbarkeit beitragen, zum Beispiel das Auftreten von „freien Volumina“, die durch das Hinausdiffundieren von gasförmigen Bruchstücken entstehen.

Da in dieser Arbeit insbesondere der zeitliche Verlauf des Abtragsvorgangs von Bedeutung ist, soll er im folgenden näher dargestellt werden. Anfangs stehen sich Polymer und Entwickler unvermischt gegenüber. In das Polymer eindiffundierende Entwicklermoleküle solvatisieren die Polymermoleküle, so daß sich eine Gelschicht ausbildet. Der Diffusionskoeffizient D_S des Lösungsmittels im Polymer hängt dabei in Anlehnung zu vergleichbaren Systemen zum einen von der Polymerkonzentration c (erfaßt durch $f_S(c)$) und zum anderen von dem Polymer-Molekulargewicht M_w (erfaßt durch $f_S(M_w)$) ab [Uebe62]. Es können also 3 verschiedene Bereiche unterschieden werden, die in Abb. 2.3 dargestellt sind und die sich durch eine sprunghafte Änderung der Polymerkonzentration an den Phasengrenzen eindeutig voneinander trennen lassen. Zum einen das reine Polymer, in das

noch keine Entwicklermoleküle eingedrungen sind und das somit die Polymerkonzentration $c_P = c_G = 1$ hat. Darüber die Gelschicht, in der die Polymerkonzentration bis auf $c_P = c_F(M_W)$ abnimmt, die Polymermoleküle aber noch miteinander verbunden sind. Schließlich kommt der Entwickler, bei dem die Konzentration an gelösten PMMA-Moleküle stetig abnimmt bis hin zum reinen Entwickler. Der Diffusionskoeffizient des Polymers im Lösungsmittel D_P hängt sowohl von der Polymerkonzentration als auch von dem Molekulargewicht, ab. Beide Abhängigkeiten werden durch die Funktionen $f_P(c)$ und $f_P(M_W)$ erfaßt. An der Gelschicht/Entwickler-Phasengrenze gehen die solvatisierten Polymermoleküle „in Lösung“, es findet der eigentliche Materialabtrag statt, der dazu führt, daß sich die Phasengrenze im Zeitablauf in Richtung Polymer mit der Abtragsrate R verschiebt. Ebenso findet im Zeitablauf eine gleichgerichtete Verschiebung der Polymer/Gelschicht-Phasengrenze mit der Rate R^* statt. Sind beide Raten vom Betrag her gleich, so hat die Gelschicht während des Entwicklungsprozesses eine konstante Schichtdicke.

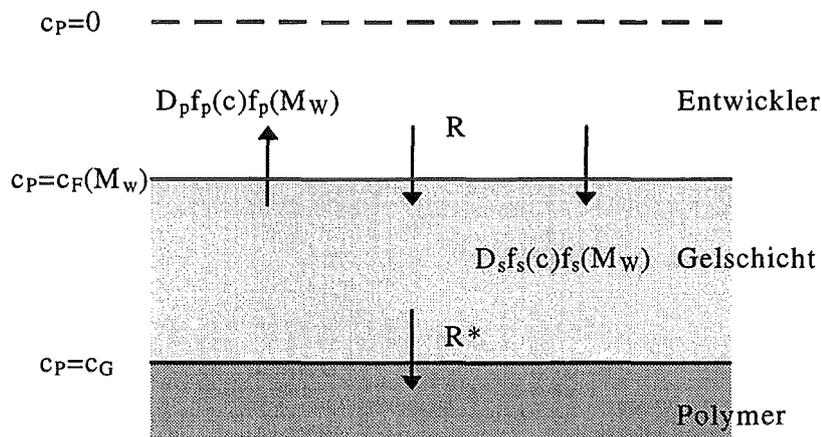


Abb. 2.3: Schematische Darstellung des Entwicklungsprozesses bei einem Polymer/Entwickler-System

Ist die (theoretisch mögliche) Lösungsrate größer, als die diffusive Transportkapazität im Entwickler - die die maximale Menge an Polymeren angibt, die über Diffusion abtransportiert werden können - so limitiert die Diffusion den Abtrag (sog. diffusionskontrollierter Prozeß). Sind die Verhältnisse umgekehrt, so liegt ein lösungsratenkontrollierter Prozeß zugrunde. In den folgenden Kapiteln sollen einige wesentliche Aspekte des Entwicklungsprozesses getrennt voneinander dargestellt werden und insbesondere auch auf die Möglichkeit eingegangen werden, den Entwicklungsprozess durch den Eintrag von Ultraschall zu beschleunigen.

2.2 Entwicklung im unbewegten Entwickler

Bei dem Entwicklungsprozess eines Resist/Entwickler-Systems müssen, wie oben dargestellt, zwei grundlegende und entgegengesetzt gerichtete Diffusionsprozesse unterschieden werden. Diese beiden Prozesse werden im folgenden getrennt voneinander, für den Fall einer Entwicklung im unbewegten Entwickler (Becherglasentwicklung), erörtert.

2.2.1 Lösungsmitteltransport in glasartigen Polymeren

Der Lösungsmitteltransport in einem glasartigen Polymer ist verbunden mit einem Übergang des Polymers vom glasartigen, in den gummiartigen Zustand, aufgrund der erhöhten Beweglichkeit der Makromoleküle bei Vorhandensein des geeigneten flüssigen Lösungsmittels. Durch die Relaxation der Polymermoleküle wird der diffusive Transport der Lösungsmittelmoleküle erheblich beeinflusst. Während die Lösungsmitteldiffusion beim Polymer im gummiartigen Zustand durch Fick'sche Diffusion beschrieben werden kann, muß der Transportvorgang, unter Berücksichtigung der Relaxation, durch Nicht-Fick'sche Gleichungen beschrieben werden [Pepp83, Viet91]. Als Kriterium, unter welchen Bedingungen, welche Art der Diffusion anzutreffen ist, dient nach *Vrentas* die Deborah-Zahl [Vren79]. Diese ist definiert als das Verhältnis von der charakteristischen Relaxationszeit zur charakteristischen Diffusionszeit. Ist die Deborah-Zahl ungefähr gleich 1, so ist von einem Nicht-Fick'schen Prozeß auszugehen. Nach *Rebenfeld* kann davon ausgegangen werden, daß bei einer Temperatur von 15 °C über der Glasübergangstemperatur bei den meisten Polymeren nur Fick'sche Diffusion und unterhalb der Glasübergangstemperatur ausschließlich ein anormales Verhalten auftritt [Rebe76]. Da die Glasübergangstemperatur des verwendeten PMMA's mit 85 °C, weit über der Entwicklungstemperatur von 37 °C liegt, ist demnach von Nicht-Fick'scher Diffusion auszugehen.

Für den Lösungsmitteltransport in einem glasartigen Polymer hat *Peppas* die Polymer/Gel-Phasengrenze für unterschiedliches Diffusionsverhalten berechnet [Pepp83]. Im Falle Fick'scher Diffusion gilt, daß die Lösungsmittelfront sich proportional zur Quadratwurzel aus der Entwicklungszeit ausbreitet. Bei Nicht-Fick'scher Diffusion hingegen ist die Front $h(t)$ proportional zur Summe aus der Quadratwurzel aus der Entwicklungszeit t und dem Produkt der Phasengeschwindigkeit v mit der Entwicklungszeit [Pepp83]. Mit der Proportionalitätskonstante α gilt also:

$$h(t) = \alpha \cdot t^{\frac{1}{2}} + v \cdot t \quad (2.3)$$

Insgesamt muß allerdings hervorgehoben werden, daß es derzeit noch kein Modell gibt, das alle Aspekte der anormalen Diffusion wirklich befriedigend beschreibt [Cran77, Fris80].

2.2.2 Diffusion gelöster Polymermoleküle im Entwickler

Der Konzentrationsausgleich zwischen den an der Phasengrenze gelösten PMMA-Molekülen und dem reinen Lösungsmittel findet über Diffusion statt. Die treibende Kraft für den Ausgleich ist der Gradient der freien Enthalpie, bzw. des chemischen Potentials und damit der Konzentrationsunterschied. Der Materialfluß j (g/m²s) ist somit proportional zum Konzentrationsgradienten ∇c . Die Proportionalitätskonstante ist der Diffusionskoeffizient D (m²/s). Dieser Zusammenhang wird als das 1. Fick'sche Gesetz bezeichnet.

$$j = -D \cdot \nabla c \quad (2.4)$$

Die Polymerkonzentration, bei einem zeitlich sich verändernden Gradienten, wird durch das 2. Fick'sche Gesetz beschrieben:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \text{div} \cdot (D \cdot \nabla c) \quad (2.5)$$

Bei vorgegebenen Randbedingungen und Anfangswerten (Konzentration zu einem bestimmten Zeitpunkt) kann die Polymerkonzentration an jedem Ort und zu jedem Zeitpunkt bestimmt werden. Molekular bestimmt sich der Diffusionskoeffizient für ein (verknäultes) Makromolekül, das als „starre Kugel“ mit dem Radius R aufgefaßt wird, durch Einsetzen der Stokes'schen Formel in die Einstein'sche Beziehung [Batz85]:

$$D = \frac{1}{6\pi\eta R} \cdot kT \quad (2.6)$$

Hierbei ist k der Boltzmannfaktor und T die absolute Temperatur (°K). Der Diffusionskoeffizient ist also um so größer, je kleiner der Teilchenradius R und die Viskosität η des Lösungsmittels ist. Die Aussagekraft wird allerdings dadurch stark eingeschränkt, daß in diesem Modell unberücksichtigt bleibt, daß das Molekulargewicht bei synthetisch hergestellten Polymeren eine Verteilung aufweist, und daß das Makromolekül solvatisiert ist.

Durch vereinfachende Annahmen ist es möglich, den Abtragsverlauf auf der Grundlage des Fick'schen Gesetzes zu berechnen. Dabei wird der Abtragsvorgang durch die folgenden Vereinfachungen auf ein Transportproblem reduziert: Der Lösungsvorgang wird vollkommen vernachlässigt. Die Polymermoleküle liegen somit vollständig solvatisiert vor. Dies bedeutet, daß auch der Transport des Lösungsmittels in das Polymer vernachlässigt werden kann. Die Ausbildung einer Gelschicht bleibt somit ebenfalls unberücksichtigt.

- Der Diffusionskoeffizient von PMMA in GG wird als konstant vorausgesetzt. Auf die Problematik dieser Annahme sei an dieser Stelle hingewiesen. Da - wie in Gleichung 2.6 enthalten - der Diffusionskoeffizient umgekehrt proportional zum Radius des Polymerknäuls und damit zu dessen Molekulargewicht ist, das Molekulargewicht infolge der Bestrahlung allerdings mit der Tiefe zunimmt, wird - im realen Fall - auch der Diffusionskoeffizient mit wachsender Entwicklungstiefe H abnehmen: $D_p = D_p(M_w) = D_p(H)$.
- Die Polymerschicht wird als homogen vorausgesetzt. Es sind also keine Risse oder sonstige morphologische Unregelmäßigkeiten vorhanden. Auch dies ist problematisch, da bei der Bestrahlung Spannungsrisse induziert werden und freie Volumina entstehen.

Unter diesen Voraussetzungen ist in der folgenden Gleichung die erforderliche Diffusionszeit T für das Abtransportieren des Polymers aus der Tiefe H ausgedrückt ([Benz95] oder mit gleichem Ergebnis [Feie96]).

$$T = \frac{\rho_{\text{fest}}}{2 \cdot D \cdot \rho_p} \cdot H^2 \quad (2.7)$$

mit

- T = Diffusionszeit
- D = Diffusionskoeffizient von PMMA in GG
- H = Tiefe der Struktur, bis zu der PMMA herausgelöst wurde
- ρ_{fest} = Dichte des PMMA im festen Zustand
- ρ_p = Partialdichte des PMMA an der Phasengrenze

Der Abtragsverlauf $H(t)$ ist unter den genannten Bedingungen beim diffusionskontrollierten Abtragsprozeß proportional zur Quadratwurzel aus der Entwicklungsdauer t :

$$H(t) \sim \sqrt{t}$$

2.2.3 Schlußfolgerungen für das System PMMA/GG

Für eine der Realität entsprechende Bestimmung des Abtragsverlaufs müßten beide entgegengesetzten ablaufenden Diffusionsprozesse - Diffusion des Lösungsmittels in das Polymer und Diffusion der gelösten Polymer in das reine Lösungsmittel - in ein Modell integriert werden. Dazu wäre für die Lösungsmitteldiffusion in das Polymer zu klären, wie dieser Vorgang mithilfe der Nicht-Fick'schen Gleichungen beschrieben werden kann. Desweiteren müßte der Solvationsprozeß bzw. Lösungsprozeß berücksichtigt werden, bei dem auch chemische Prozesse eine entscheidende Rolle spielen [Schm93]. Für die Polymerdiffusion im Entwickler müßten die vereinfachenden Annahmen aufgehoben werden.

Das Problem der sich in der Zeit örtlich verändernder Phasengrenzen, ist in der Literatur als Stefan-Problem bekannt (z.B. [Cohe71], [Cran74]). Stefan ist es zum ersten Mal gelungen, das Problem eines zufrierenden Sees mathematisch zu erfassen und den Ort der Eis-Wasser-Phasengrenze nach bestimmten Zeiten zu berechnen [Stef89]. Auch bei dem Entwicklungsvorgang eines Polymers in einem geeigneten Lösungsmittel tritt ein Phasenübergang auf, so daß - formal gesehen - eine identische Problemstellung vorliegt.

Grundsätzlich möglich ist die Berechnung der Phasengrenzen-Verschiebung eines Polymer/Entwickler-Systems in der Zeit. Ein Beispiel hierfür liefern *Tu* und *Quano* [Tu77], die die Auflösung von unvernetztem glasartigem Polymer als ein mehrphasiges Stefan-Problem beschreiben. Die zugrundeliegenden Diffusionsprozesse führen zu einem Satz von gekoppelten, nicht-linearen Differentialgleichungen, die nur für kurze Entwicklungszeiten eine analytische Lösung haben, ansonsten aber numerisch gelöst werden müssen. Die Übertragung auf das hier zu behandelnde Polymer/Entwickler-System scheitert vor allem daran, daß die dazu notwendigen Diffusionskoeffizienten und ihre Abhängigkeiten (z.B. von

der Konzentration und dem Molekulargewicht) unbekannt sind und erhebliche Probleme bei ihrer Ermittlung aufwerfen. Desweiteren wird der Sachverhalt noch komplizierter, da es sich bei dem GG-Entwickler nicht nur um ein einziges Lösungsmittel handelt, sondern um ein Lösungsmittelgemisch, in dem 2 Lösungsmittel und 2 Fällungsmittel enthalten sind. Diese werden wahrscheinlich ein unterschiedliches Diffusionsverhalten aufweisen und auf unterschiedliche Weise zur Lösung der Makromoleküle beitragen.

Um die Arbeit dem Ziel näherzubringen, nämlich den Entwicklungsverlauf quantitativ bestimmbar zu machen, scheint die Möglichkeit, den Entwicklungsverlauf über die bei der Entwicklung ablaufenden Einzelprozesse zu beschreiben, als - aufgrund der diskutierten Schwierigkeiten - wenig erfolgversprechend. Die Alternative besteht darin, den Abtragsverlauf auf empirische Weise zu erfassen. Der gesamte Entwicklungsvorgang spiegelt sich letztlich in der zeitlichen Verschiebung der Phasengrenzen wieder. Durch die zeitliche Verfolgung dieser Phasengrenze in Abhängigkeit von bestimmten Entwicklungsbedingungen sollte es somit möglich sein, die entwicklungsbestimmenden Parameter zu ermitteln, deren Einfluß quantitativ zu bestimmen und letztlich den Entwicklungsverlauf, in Abhängigkeit von den so gewonnenen Parametern, berechenbar zu machen. Bevor dies weiter ausgeführt wird, soll zunächst noch die Entwicklung bei Eintrag von Ultraschall näher dargestellt werden.

2.3 Ultraschallunterstützte Entwicklung

2.3.1 Ultraschallentwicklung

Zur Reinigung von Gegenständen wird heutzutage in den verschiedensten Bereichen Ultraschall eingesetzt. Der zu reinigende Gegenstand wird dazu in einem flüssigen Reinigungsmittel einem starken Ultraschallfeld ausgesetzt [Shwa85]. Beschleunigend auf den Reinigungsprozeß wirken sowohl mechanische Krafteinwirkungen (die z.B. das Ablösen von Schmutzpartikeln bewirken), als auch Strömungen (die z.B. eine gute Durchmischung des Reinigungsmittels bewirken). Dabei ist die Ultraschallreinigung gerade dort besonders sinnvoll, wo unregelmäßige Oberflächen mit schmalen Vertiefungen vorliegen und konventionelle Reinigungsmethoden, wie das Abbürsten des Gegenstands oder das Rühren des Reinigungsmittels, ohne nennenswerte Wirkung sind. Zur Herstellung von Mikrostrukturen müssen in der Regel erhebliche Vertiefungen - Aspektverhältnisse von 100 sind nicht ungewöhnlich - in einen Resist „hineinentwickelt“ werden. Dabei handelt es sich im wesentlichen um einen Abtransport von gelöstem PMMA aus der Tiefe einer Struktur. Der Schritt vom Einsatz des Ultraschalls zum Zwecke der Reinigung, hin zum Einsatz mit dem Ziel einer verbesserten und beschleunigten Entwicklung von Mikrostrukturen, ist somit nur folgerichtig.

Die Entwicklungen wurden in der Art und Weise durchgeführt, daß sich das Substrat mit dem aufpolymerisiertem Resist und der Ultraschalltransducer parallel zur Entwickleroberfläche

befanden. Von der Substratseite her wurde der Resist mit einem Ultraschalltransducer im Abstand von ungefähr 5 cm beschallt. Dargestellt ist die Anordnung in Abb. 2.4..

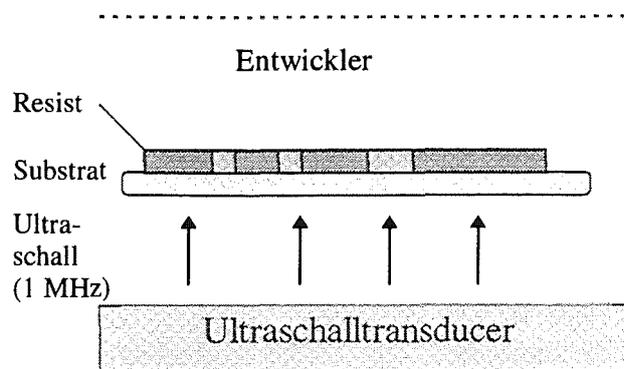


Abb.2.4: Versuchsanordnung zur ultraschallunterstützten Entwicklung

Erzeugt wird der Ultraschall im Frequenzbereich von 200 kHz bis etwa 50 MHz vorzugsweise durch piezoelektrische Dickenschwinger in Plattenform. Der dabei benutzte piezoelektrische Effekt beruht auf der Tatsache, daß ein piezoelektrischer Kristall bei Anlegen einer Spannung ein elektrisches Feld der Feldstärke E in dem Kristall hervorruft. Dieses elektrische Feld erzeugt eine elastische Spannung σ gemäß $\sigma = -eE$, wobei der Proportionalitätsfaktor e eine Materialkonstante ist, die sogenannte piezoelektrische Konstante. Die elastische Spannung σ hat eine Dickenänderung zur Folge. Der große Vorteil des piezoelektrischen Effekts für die Ultraschallerzeugung ist, daß die Kraft gleichmäßig auf die gesamte Transduceroberfläche einwirkt [Scha63].

2.3.2 Allgemeine Anmerkungen zum Ultraschall

Eine Schwingung, die in einem deformierbaren Material erzeugt wird, pflanzt sich räumlich fort. Dieser räumlich und zeitlich periodische Vorgang wird als Welle bezeichnet. Breitet sich eine Welle in einer Flüssigkeit oder einem Gas aus, so fallen deren Ausbreitungsrichtung und Schwingungsrichtung zusammen und man spricht von einer Longitudinalwelle. Die Schallwelle in einem Medium stellt einen Wechselströmungsvorgang dar, der durch die Gesetze der Hydrodynamik beschrieben wird. Für den hier relevanten Fall einer ebenen Welle mit endlichem Ausschlag gelten die beiden Eulerschen Grundgleichungen, die eine Beziehung zwischen dem Druck und der Dichte einerseits und der Schallschnelle \vec{v} , als der Geschwindigkeit der Teilchen im Unterschied zur Schallgeschwindigkeit, andererseits, herstellen [Mata62, Kutt88]:

$$\text{grad}(p) + \rho \frac{d\vec{v}}{dt} = 0 \quad (2.8)$$

$$\text{div}(\rho_k \cdot \vec{v}) + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (2.9)$$

Hierbei ist $p = p_g - p_0$ der Schalldruck, der definitionsgemäß die Abweichung des Gesamtdrucks p_g , von seinem Ruhewert p_0 , darstellt. Entsprechend gilt für die schallbedingte Dichteänderung $\rho = \rho_g - \rho_0$. \vec{v} ist der Vektor der Schallschnelle. Die Gleichung 2.8 ist eine besondere Form des Newtonschen Kraftgesetzes (Erhaltung des Impulses). Die Gleichung 2.9 ist eine Kontinuitätsgleichung, nach der die Gesamtmasse des strömenden kompressiblen Mediums erhalten bleibt.

Da die durch die Schallausbreitung bedingten Veränderungen von Druck und Dichte meist nur sehr geringfügig von den Ruhewerten abweichen, kann bei hinreichend kleinen Schallschnellen die Schallfeldgleichungen linearisiert und dadurch wesentlich vereinfacht werden. Dies hat sich besonders im Hörschallbereich bewährt, aber auch im Ultraschallbereich ist dies von Nutzen. Allerdings lassen sich bestimmte Phänomene, von denen später noch einige erläutert werden, nur mit den Ausgangsgleichungen 2.1 und 2.2 und den darin enthaltenen Nichtlinearitäten erfassen.

Mit dem Begriff Ultraschall werden üblicherweise Schallfrequenzen größer als 20 kHz bezeichnet, was zwar keine physikalisch sinnvolle Grenzziehung darstellt, wohl aber eine Rechtfertigung aus technischer und praktischer Sicht besitzt. Zu den Besonderheiten des Ultraschalls gehört, daß die erreichbaren Beschleunigungen, Wechseldrücke, Schallintensitäten und Energiedichten um ein Vielfaches größer sind als vergleichbare Werte im Hörschallbereich. Dabei kommen insbesondere nichtlineare Effekte von Schallfeldern zustande, wie zum Beispiel der Schallwechseldruck oder die Ultraschallkavitation, die bei niedrigeren Frequenzen entweder sehr viel schwächer sind oder überhaupt nicht auftreten. Zudem ist die Anwendung des Ultraschalls schon deswegen interessant, weil die niedrige Wellenlänge des Ultraschalls eine gezielte bzw. gerichtete Abstrahlung ermöglicht.

2.3.3 Schallfeldgrößen

Die von einer Schallquelle insgesamt ausgehende Energie wird als **Schalleistung** bezeichnet und in Watt gemessen. Die Schalleistung der Unterhaltungssprache liegt bei ungefähr 10^{-6} Watt, während in dieser Arbeit Ultraschall mit einer Leistung zwischen 20 und 100 Watt verwendet wurde. Die **Schallintensität** oder **Schallstärke I** ist die, durch eine zur Ausbreitungsrichtung senkrechte Flächeneinheit, hindurchgehende Energie. Sie wird in Watt/cm^2 gemessen. In dieser Arbeit wurde die Schallintensität zwischen 2 und 10 W/cm^2 variiert.

Als **mittlere Energiedichte** oder **Schalldichte** wird das Verhältnis der Schallintensität zur Schallgeschwindigkeit c bezeichnet und gibt die Energiemenge pro Volumeneinheit an:

$$\bar{E} = \frac{I}{c} \quad (2.10)$$

Das (reelle) Produkt aus Dichte und Schallgeschwindigkeit kennzeichnet die akustischen Eigenschaften des Mediums und wird daher als **Schallkennimpedanz** Z_0 bezeichnet.

$$Z_0 = c_0 \rho_0 \quad (2.11)$$

Trifft eine Schallwelle unter dem Einfallswinkel α auf ein Medium, dessen Dichte oder Schallgeschwindigkeit sich von der des bisherigen schallführenden Mediums unterscheidet, so wird diese zumindest teilweise an der Phasengrenze zurückgeworfen. Das Verhältnis des reflektierten Energiebetrages zu dem der einfallenden Welle wird als **Reflexionsgrad** R , das Verhältnis der Amplituden als **Reflexionsfaktor** P bezeichnet. Es gilt:

$$R = \frac{E_r}{E_e} = \frac{\xi_r^2}{\xi_e^2} = P^2 \quad (2.12)$$

mit E_e und E_r als dem einfallenden und dem reflektierten Energiebetrag und ξ_e und ξ_r als der Auslenkungsamplitude der einfallenden und der reflektierten Welle. Der Reflexionsfaktor ist dabei von dem Verhältnis m von der spezifischen Schallkennimpedanz vor der Grenzfläche (Z_1), zu der spezifischen Schallkennimpedanz hinter der Grenzfläche (Z_2), abhängig. Mit

$$m = \frac{Z_1}{Z_2} = \frac{\rho_1 c_1}{\rho_2 c_2} \cos(\varphi_1 \varphi_2) \quad (2.13)$$

bestimmt sich der Reflexionsfaktor zu

$$P = \frac{1 - m}{1 + m} = \frac{Z_1 - Z_2}{Z_1 + Z_2} \quad (2.14)$$

Der Reflexionsgrad ist für den Übergang von einem flüssigen in ein gasförmiges Medium nahezu gleich 1, weil die Schallkennimpedanzen von Gasen um vier Größenordnungen kleiner sind, als bei anderen Aggregatzuständen, d.h. die Ultraschallwellen werden total reflektiert und treten praktisch nicht in das gasförmige Medium ein.

Trifft die Welle hingegen senkrecht auf eine Platte mit der Dicke b , die beidseitig von dem gleichen Medium umgeben ist, so gilt für den Transmissionsfaktor T [Mata62]:

$$T = \frac{4 \cdot m^2}{4 \cdot m^2 \cdot \cos^2(kb) + (m^2 + 1) \sin^2 kb} \quad (2.15)$$

mit der Kreiswellenzahl im Schichtmaterial $k = 2 \cdot \pi / \lambda$ und dem Verhältnis der Schallkennimpedanzen m . Aus der Gleichung ist ersichtlich, daß die Schicht vollkommen transparent ist, wenn die Schichtdicke gleich der halben Wellenlänge oder einem ganzzahligen Vielfachen davon wird. Der in dieser Arbeit verwendete Resist wird üblicherweise auf eine Keramikplatte der Dicke $b = 1$ mm aufgebracht, mit einer Dichte von $\rho = 4000$ kg/m³ und

einer Schallgeschwindigkeit $c = 9650 \text{ m/s}$ (Werte aus [Stra93]). Der Transmissionsfaktor für die Keramikplatte, die umgeben ist von H_2O (Hauptbestandteil (mol/l) des GG-Entwicklers) liegt damit bei ungefähr 98 %. Der Intensitätsverlust durch die Keramikplatte ist - rein rechnerisch - sehr gering. Wird der Resist allerdings dem Ultraschallfeld ohne die (abschirmende) Keramikplatte ausgesetzt, so weicht die Resistoberfläche auf und verformt sich. Es muß somit davon ausgegangen werden, daß die Abschwächung des Ultraschallfeldes durch die Keramikplatte deutlich größer ist als der berechnete Wert vermuten läßt. Eventuell trägt hierzu die als Galvanikstartschicht dienende aufgesputterte Titanschicht bei.

2.3.4 Wirkungsweisen des Ultraschalls

Gleichströmung und Plattenschwingung

Als Gleichströmung oder auch „Quarzwind“ wird eine Flüssigkeitsgleichströmung bezeichnet, die vor einer schwingenden Fläche entsteht und die im wesentlichen parallel zur Ausbreitungsrichtung des Ultraschalls liegt. Diese Strömung wird dadurch hervorgerufen, daß die Flüssigkeit parallel zur Achse durch den in diese Richtung bewegten Ultraschall-Transducer (positive Halbwelle) weggeschleudert wird und bei der Plattenschwingung in die entgegengesetzte Richtung (negative Halbwelle) aus allen Richtungen Flüssigkeit angesaugt wird [Kutt88]. Die dadurch verursachten Strömungen - Gleichströmungen und Querströmungen - können zu einer besseren Durchmischung des Entwicklers und damit ggf. zu einer höheren Entwicklungsrate führen. Zur Klärung der Frage, ob ein solcher Mechanismus auch bei dem Resist wirkt, muß untersucht werden, in welchem Maße der Ultraschall die Keramikplatte (und damit den darauf befindlichen Resist) zu Schwingungen anregt. Dazu wird die durch den Ultraschall induzierte Schwingungsamplitude des Keramiksubstrats bestimmt. Um die Berechnung zu vereinfachen und die Auswirkungen nach oben abzuschätzen, wird im folgenden angenommen, daß die Platte den einfallenden Ultraschall vollständig reflektiert. Die Ausgangssituation ist in Abb. 2.5 dargestellt.

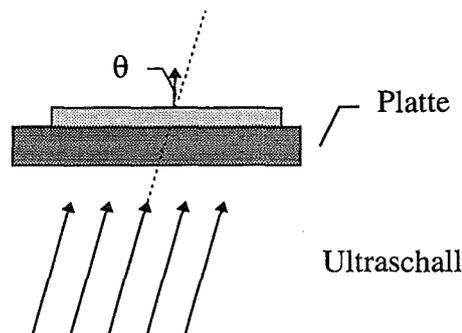


Abb. 2.5: Ausgangssituation für die Bestimmung der ultraschallinduzierten Plattenschwingung

Der unter dem Winkel θ auf die Keramikplatte fallende Ultraschall mit der Kreisfrequenz ω induziert in der Platte Schwingungsauslenkungen η [Mors68]

$$\eta = A \cdot \exp(ikx \cdot \sin \theta - i\omega t) \quad (2.16)$$

mit der Ortskoordinate x , der Zeitkoordinate t , der Kreiswellenzahl $k = 2 \pi/\lambda$ und mit der Amplitude A , die wie folgt definiert ist:

$$A = \frac{\frac{-i}{\rho c \omega} \cos \theta \cdot P_i}{1 - iQ(\theta)} \quad \text{mit} \quad Q(\theta) = \left[1 - \left(\frac{k}{\gamma}\right)^4 \sin^4 \theta\right] \frac{k \cdot \rho_P \cdot h}{\rho} \cos \theta \quad (2.17)$$

und mit P_i , als der Amplitude des Schallwechseldrucks, der Dichte des Mediums ρ , der Plattendichte ρ_P und der Plattendicke h . Bei senkrechtem Einfall von Ultraschallwellen auf die Platte ($\theta = 0$), entfallen die Winkelsterme und der Ausdruck für die Amplitude vereinfacht sich durch eine Erweiterung mit $(1 + iQ)$ wie folgt:

$$A = \frac{\frac{-i}{\rho c \omega} \cdot P_i + \frac{1}{\rho c \omega} P_i Q}{1 + Q^2} \quad (2.18)$$

Der Betrag für die Amplitude bestimmt sich zu

$$|A| = \frac{1}{1 + Q^2} \sqrt{\left(\frac{P_i Q}{\rho c \omega}\right)^2 + \left(\frac{P_i}{\rho c \omega}\right)^2} \quad (2.19)$$

Bei einer in Wasser ($\rho_0 = 1000 \text{ kg/m}^3$, $c_0 = 1500 \text{ m/s}$) befindlichen Keramikplatte ($\rho_P = 2200 \text{ kg/m}^3$, $h = 0,001 \text{ m}$), die von Ultraschall mit einer Frequenz von $\nu = 1 \text{ MHz}$ beschallt wird, führt die Berechnung von Q mit $\lambda = 0,0015 \text{ m}$ zu:

$$Q = \frac{k \cdot \rho_P \cdot h}{\rho_0} = 9,22 \quad (2.20)$$

Die Amplitude des Schallwechseldrucks P_i lässt sich für eine Intensität von $I = 2 \cdot 10^4 \text{ W/m}^2$ und für die Schallkennimpedanz in Wasser $Z_0 = \rho_0 \cdot c_0 = 1,5 \cdot 10^6 \text{ kg/m}^2\text{s}$ wie folgt ermitteln [Mata62]:

$$P_i = \sqrt{2 \cdot I \cdot Z_0} = 2,45 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \quad (2.21)$$

Daraus ergibt sich für den Betrag der Amplitude folgender Wert:

$$|A| = 2,8 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 2,8 \text{ nm}$$

Bei einer Ultraschallintensität von 10 W/cm^2 ergibt sich eine Amplitude von

$$|A| = 6,3 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 6,3 \text{ nm}$$

Rechnerisch wird die Platte durch den Ultraschall nur zu Schwingungen mit sehr kleinen Amplituden angeregt, so daß es letztlich fraglich bleibt, ob dies überhaupt ausreicht, um zu einer Entwicklungsbeschleunigung beizutragen.

Langevinscher Schallstrahlungsdruck

Ein weiterer Effekt, der bei Eintrag von Ultraschall in Flüssigkeiten auftritt, ist die Ausbildung von Strömungen und Druckwirkungen, die auf den sogenannten Langevinschen Strahlungsdruck zurückgeführt werden. Zunächst soll die Nichtlinearität, als Ursache des Phänomens, verdeutlicht werden [Berg74, Scha63].

Ein Flüssigkeitsteilchen führt durch den Einfluß einer ebenen Schallwelle, die sich in x-Richtung ausbreitet, eine Elongation ξ aus, die durch

$$\xi = \xi_0 \sin \omega \left(t - \frac{x}{c} \right) \quad (2.22)$$

beschrieben werden kann. Dabei ist ξ_0 die Schwingungsamplitude, $\omega = 2\pi\nu$ die Kreisfrequenz, ν die Ultraschallfrequenz und c die Schallgeschwindigkeit. Gemäß der Newtonschen Grundgleichung ist die Druckänderung gleich

$$dp = -\rho \frac{d^2\xi}{dt^2} dx \quad (2.23)$$

Die Integration führt für eine konstante Dichte $\rho(x)$ zum Schallwechseldruck

$$p - p_a = -(\xi_0 \omega \rho c) \cdot \cos \omega \left(t - \frac{x}{c} \right) \quad (2.24)$$

mit p_a als dem atmosphärischen Außendruck unter dem die Flüssigkeit und damit das Schallfeld stehen. Der zeitliche Mittelwert aufgrund der trigonometrischen Funktion ergibt

$$\overline{p - p_a} = 0 \quad (2.25)$$

Die bisher entscheidende Voraussetzung, daß die Dichte ρ unter dem Ultraschalleinfluß konstant bleibt, wird nun für die folgende Berechnung aufgehoben und durch eine ultraschallbedingte Veränderung der Dichte folgendermaßen modifiziert:

$$\rho_a \rightarrow \rho_a + \frac{\Delta p}{c^2} \quad (2.26)$$

Dabei stellt der erste Term ρ_a auf der rechten Seite, den nur unter Atmosphärendruck stehenden konstanten Anteil der Dichte dar. Der zweite Term ist der durch den Schallwechseldruck Δp verursachte Dichteterm. Die Integration über diesen geänderten Term und die anschließende zeitliche Mittelung führt zu

$$\overline{p - p_a} = \frac{1}{2} \rho \xi_0^2 \omega^2 \quad (2.27)$$

und wird nach seinem Entdecker als Langevinscher Schallstrahlungsdruck bezeichnet. Eine sehr anschauliche physikalische Bedeutung kommt dem Strahlungsdruck zu, denn er ist gleich der Energiedichte der fortschreitenden ebenen Ultraschallwelle.

In einer ebenen Schallwelle entsteht somit ein zeitlich und örtlich konstanter Unterdruck, der gleich der Energiedichte \overline{E} ist, also:

$$\overline{p - p_a} = \overline{E} \quad (2.28)$$

Wegen dieses Unterdrucks strömt aus dem umgebenden Bereich solange Flüssigkeit in den beschallten Bereich ein, bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat. Verringert sich die Energiedichte des Schallstrahls infolge von Absorption im Medium, so wird ein Teil des nachgeströmten Mediums freigesetzt und erzeugt einen Druck, der in Richtung des Energiedichtegefälles wirkt. Sehr gut beobachtbar ist dieser Effekt, wenn Ultraschall auf eine Flüssigkeitsoberfläche trifft. Da der Schallstrahl hier vollkommen reflektiert wird, übt er einen entsprechenden Druck auf die Oberfläche aus und hebt diese an. Dieses Phänomen wird als Levitation bezeichnet [Kutt88].

Für den Entwicklungsvorgang kann eine so hervorgerufene Strömung durchaus dazu führen, daß der Entwicklungsvorgang beschleunigt wird. Fraglich ist aber, ob diese Art der Strömung nicht, wie alle querverlaufenden äußeren Strömungen, nur eine begrenzte Eindringtiefe hat und somit nur für diesen Bereich, abhängig vom Aspektverhältnis, einen Vorteil bietet.

Kavitation

Als Kavitation wird die Ausbildung von Hohlräumen (sog. Kavitationsblasen) in einer Flüssigkeit infolge eines Unterdrucks bezeichnet, die durch Flüssigkeitsströmungen, beschrieben durch das Bernoulli-Gesetz oder durch Ultraschall, hervorgerufen werden können [Youn89]. Unterschieden werden im wesentlichen zwei Arten von Kavitation: stabile und transiente Kavitation. Bei der stabilen Kavitation führt die Blasenoberfläche Schwingungen um ihre „Ruhelage“ aus. Fallen diese Blasen in der Überdruckphase in sich zusammen, so handelt es sich um transiente Kavitation. Diese akustisch induzierten Kavitationsprozesse sind allerdings, wegen ihres stark nichtlinearen Charakters, nicht im einzelnen vorhersagbar. Sie gelten sogar als Beispiel für ein physikalisches Chaos [Kutt88].

Entscheidend für das Auftreten von ultraschallbedingter Kavitation sind die Art und der Reinheitsgrad der Flüssigkeit, die Schallintensität, die Frequenz und die Geometrie des Ultraschallfeldes. Neben den in der Flüssigkeit gelösten Gasen oder mikroskopisch kleinen, festen Schwebeteilchen, können auch feste Grenzflächen die Funktion von Kavitationskeimen übernehmen. Eine Möglichkeit die Kavitation in Abhängigkeit von der Ultraschallfrequenz

und Intensität anhand von Kavitationsdiagrammen abzuschätzen, findet sich bei *Stransky* [Stra93].

Durch die Kavitation werden in der Flüssigkeit lokal hohe Drücke und Temperaturen erzeugt und zudem noch Flüssigkeitsströmungen. Aber auch ein direkter Materialabtrag kann durch Kavitation hervorgerufen werden. Entweder werden hierfür die Druckstöße (von vielen Tausend bar) der implizierenden Blasen verantwortlich gemacht oder aber der Abtrag wird durch einen feinen, hochbeschleunigten Flüssigkeitstrahl verursacht. Diese „jet-Theorie“ soll kurz ausgeführt werden. Tritt die Implosion einer Blase in der Nähe einer starren Wand auf, so fällt, aufgrund der fehlenden wandnormalen Komponente der Strömungsgeschwindigkeit, die Blase asymmetrisch zusammen. Die der Wand abgewandte Seite der Blasenwand bewegt sich mit größerer Geschwindigkeit auf das Blasenzentrum zu, als die gegenüberliegende Seite. Dadurch wird ein Flüssigkeitsstrahl mit hoher Geschwindigkeit erzeugt, der auf die Wand gerichtet ist.

Denkbar ist, daß durch den Ultraschall und die durch ihn hervorgerufene Kavitation ein direkter Materialabtrag (sogenannter „Kavitationsfraß“) stattfindet. Um dies zu überprüfen, wurde eine bestrahlte Probe mit einer Oberflächendosis von 18 kJ/cm^3 , in Wasser einer Ultraschallintensität von 10 W/cm^2 ausgesetzt. Auch nach mehreren Stunden konnte kein Materialabtrag festgestellt werden. Somit steht sicher fest, daß der Ultraschall allein für sich genommen, keine direkte materialabtragende Wirkung hat. Im Zusammenspiel mit dem geeigneten Entwickler ist dies jedoch auch weiterhin prinzipiell nicht auszuschließen.

Akustische Strömungen

Akustische Strömungen sind nichtperiodische Strömungen, die vom Ultraschall erzeugt werden und die abhängig sind von dessen Schallstärke [Ligh79]. Dabei werden die folgenden 3 Arten unterschieden [Kash93]:

- Schlichtingströmung: Diese hat Wirbelcharakter und bildet sich in der viskosen Grenzschicht von Hindernissen aus.
- Rayleighströmung: Diese hat ebenfalls Wirbelcharakter und bildet sich außerhalb der viskosen Grenzschicht aus.
- Eckartströmung: Wird durch die geometrischen Verhältnisse beeinflusst und tritt als gut gebündelter Schallstrahl auf. Notwendige Voraussetzung ist, daß die Abmessungen der Struktur größer sind, als die Wellenlänge des Ultraschalls.

Absorption

Jedes Medium absorbiert in unterschiedlichem Maße Schallenergie, die in Wärme oder in Strukturenergie umgewandelt wird. Die Absorption kommt im wesentlichen durch Verluste, durch Reibung der Teilchen aneinander, zustande. Theoretisch hängt die Schallabsorption quadratisch von der Frequenz ab [Mata62]. Eine Erhöhung der kinetischen Energie der PMMA-Moleküle führt zu einer Diffusionsbeschleunigung und damit auch zu einem beschleunigten Entwicklungsvorgang.

2.3.5 Schlußfolgerungen

Mit den aufgeführten zahlreichen Wirkungsweisen können, bei der ultraschallunterstützten Entwicklung, deutlich höhere Entwicklungsgeschwindigkeiten erzielt werden. Die Schwierigkeit besteht aber darin, daß die einzelnen Effekte und ihre Auswirkung auf den Entwicklungsprozeß nicht getrennt voneinander untersucht werden können, da sie sich überlagern. Eine auch nur annähernd vollständige Erfassung ist nach heutigem Wissensstand nicht möglich, man konzentriert sich vielmehr auf Einzelaspekte der Ultraschallwirkungsweise [z.B. Olso88]. Desweiteren ist es wahrscheinlich, daß einige Wirkungsweisen von veränderlichen Größen, wie zum Beispiel der Strukturtiefe, abhängen.

Dies bedeutet für die Auswirkungen des Ultraschalls auf das Entwicklungssystem, daß es als nicht möglich erscheint, einen einzigen oder einige wenige Ultraschalleffekte, als Ursache für die Entwicklungsbeschleunigung, zu benennen. Um dennoch das eigentliche Ziel dieser Arbeit erreichen zu können, muß das Entwicklungssystem als Ganzes betrachtet und versucht werden, den Abtragsverlauf in Abhängigkeit der „äußeren“ bzw. empirischen Parameter zu erfassen. Es muß mit der selben Methode wie im Falle des unbewegten Entwicklers, vorgegangen werden.

3 Realisation der Abtragsmessungen

Wie im vorigen Kapitel dargelegt, ist eine experimentelle Untersuchung des Abtragsverhaltens gegenüber einer theoretischen Berechnung, als wesentlich erfolversprechender einzustufen. Zur Untersuchung des Abtragsverhaltens muß der Materialabtrag bestrahlter Bereiche dazu auch meßbar sein. Auf einer kurzen Charakterisierung bisher verwendeter Methoden aufbauend, soll eine Spezifikation von Anforderungen zur zielgerechten Abtragsermittlung aufgestellt werden. Mit einer Mikrotasterapparatur wird eine apparative Möglichkeit vorgestellt, die den erforderlichen Anforderungen gerecht wird.

3.1 Methoden und Anforderungen an Abtragsmessungen

Grundsätzlich geht es bei einer Materialabtragsmessung darum, den Ort einer Phasengrenze zu bestimmten Zeitpunkten ermitteln zu können und auf diese Weise den Materialabtrag zu bestimmen. Dies wurde im Bereich der Polymer/Lösungsmittel-Systeme in der Vergangenheit mit teils sehr unterschiedlichen Methoden versucht, von denen einige im folgenden dargestellt sind:

- Die Abtrags- bzw. Lösungsgeschwindigkeit kann über die Messung der Viskosität des Lösungsmittels in der Zeit ermittelt werden. Dazu wird das Polymer in das Lösungsmittel eingebracht, unter Rühren löst sich das Polymer und die relative Viskosität nimmt zu. Diese Zunahme kann über die Veränderung der Scherspannung durch ein Rotationsviskosimeter gemessen werden [Bagd77].
- Eine andere prinzipielle Methode zur Bestimmung der Lösungsgeschwindigkeit eines Polymers (in einem strömenden Lösungsmittel) ist die interferometrische Messung mit Hilfe eines Interferenzmikroskops [Asmu67]. Dabei werden zwei kohärente Lichtstrahlen zur Interferenz gebracht, wobei der eine die Polymerprobe durchläuft. Auf diese Weise ist es möglich, Konzentrationsunterschiede aufgrund von Phasenunterschieden zu bestimmen und so den Auflösungsprozeß zu verfolgen.
- Eine direktere Methode ist die Abtragsbestimmung durch die Veränderung der Polymermasse. Dabei wird der, während einer bestimmten Entwicklungszeit entstehende Massenverlust Δm , durch Mikrowägung des Polymers ermittelt und auf die abgetragene Schichtdicke d anhand der Polymerdichte ρ und der Polymeroberfläche A mit der folgenden Formel bestimmt [Bütt91].

$$d = \frac{\Delta m}{A \cdot \rho} \quad (3.1)$$

- Wesentlich unmittelbarer kann der Abtrag durch direkte Beobachtung der Phasengrenze verfolgt werden. Dies kann zum Beispiel durch eine polierte Resistfläche hindurch mit Hilfe eines Mikroskops erreicht werden [Feie96].

Alle dargestellten Methoden eignen sich vor allem zur Charakterisierung des Resist/Entwickler-Systems. Allerdings werden alle dargestellten Methoden bestimmten, für

diese Arbeit unbedingt notwendigen Anforderungen nicht gerecht. Die Hauptanforderung, die für die Zielsetzung dieser Arbeit unbedingt erfüllt werden muß, lautet: den Materialabtrag innerhalb einer Mikrostruktur, d.h. unter minimalen lateralen Abmessungen und großem Aspektverhältnis, zu messen. Dabei sind als weitere, zusätzliche Anforderungen zu nennen:

- Die Methode muß die Messung des Abtrags in allen interessanten Anwendungsfällen, insbesondere auch bei der Ultraschallentwicklung, erlauben (Flexibilität in der Anwendung).
- Die Abtragungsmessung sollte zu verschiedenen Zeitpunkten ohne Unterbrechung des Entwicklungsvorgangs (z.B. durch Spülen oder Trocknen) möglich sein (In-situ-Messungen). Auch Modifikationen des Resists oder des Entwicklers sollen für die Abtragsbestimmung nicht notwendig sein.
- Da Messungen an zahlreichen verschiedenen Strukturen notwendig sind, ist insbesondere der bei der Maskenherstellung und Bestrahlung hohe finanzielle Aufwand und die begrenzten zeitlichen Kapazitäten zu berücksichtigen und die Kriterien der Praktikabilität und der Wirtschaftlichkeit für eine Meßmöglichkeit zu formulieren.

Zur Messung von Materialabträgen wurde deshalb eine Meßtasterapparatur entwickelt, mit der die Phasengrenze durch ein mechanisch-taktiler Verfahren gemessen wird. Eine Meßapparatur - die für den Einsatz in der Mikrostrukturtechnik geeignet ist und den oben genannten Spezifikationen durch entsprechende Anpassungen gerecht wird - wurde im Rahmen einer Diplomarbeit erstellt [Zang95].

3.2 Meßapparatur und Meßverfahren

Bei dieser Apparatur wird ein Meßstempel mikrometergenau über dem belichteten Bereich positioniert und kann auf die Phasengrenze von Polymer und Gelschicht abgesenkt werden. Zur Bestimmung der Strukturtiefe wird vor der Entwicklung ein „Nullpunkt“ ermittelt, wobei als Referenzpunkt entweder die Oberfläche des unbestrahlten oder die des bestrahlten Resists genommen wird. Der Abtrag Δz in einer Struktur wird durch die Differenz aus dem Referenzwert und dem Meßwert in der Struktur ermittelt. Mit einem induktiven Längenmeßtaster kann die Tiefe einer Struktur bis auf $\pm 2 \mu\text{m}$ genau bestimmt werden. Der besondere Vorteil dieser Meßmethode liegt darin, daß Abtragungsmessungen in-situ möglich sind, ohne die Entwicklung in irgendeiner Art und Weise zu unterbrechen. Auch eine vorherige Probenpräparation entfällt, noch muß der Entwickler modifiziert werden. Es kann also ein Entwicklungsvorgang untersucht werden, während er „normal“ abläuft. Einzig das Absenken, Auflegen und Hochfahren des Meßtasters hat einen gewissen Einfluß auf den Meßvorgang.

Nullpunktaufnahme

Abtragsmessung

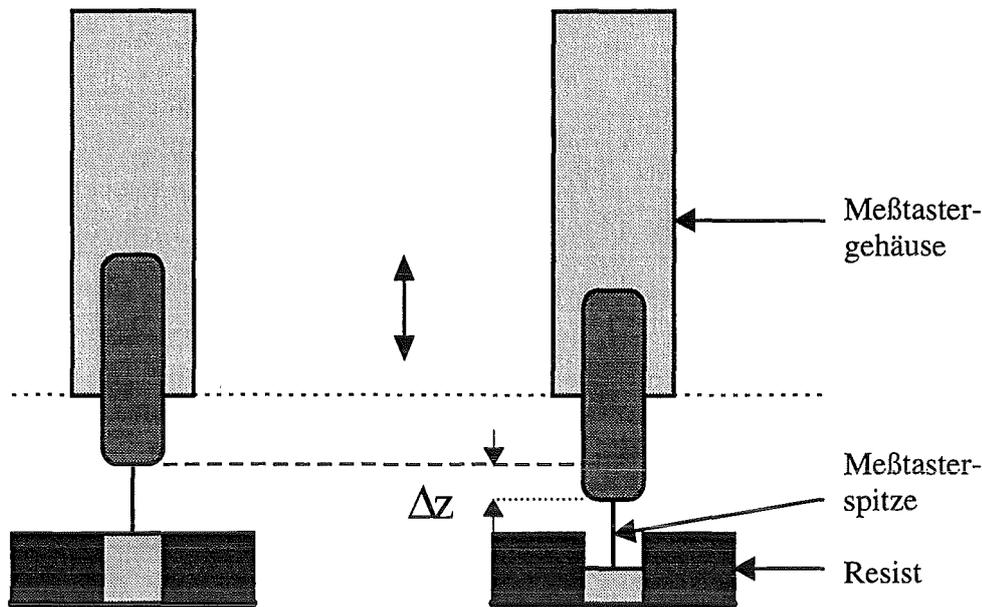


Abb. 3.1: Prinzipielle Darstellung des Meßverfahrens

Hohe Anforderungen werden an den Meßtampel gestellt. Bei einer Mindestlänge von 500 μm sollte der Durchmesser möglichst klein sein, dennoch so stabil, daß ein Verbiegen oder Brechen bei sachgerechter Behandlung ausgeschlossen ist. Darüber hinaus muß er resistent gegen den GG-Entwickler sein. Als ein geeignetes Material wurde Hartmetall ausgewählt. Die Hartmetallstifte wurden auf einer Präzisionsdrehbank auf die erforderliche Dicke abgedreht. Damit konnten Meßtampel gefertigt werden, die bei einer Länge von 600 μm einem Durchmesser von 30 μm an der Basis hatten, der sich auf etwas über 25 μm an dem freien Ende verjüngt. Es können mit diesem Meßtampel Abtragsverläufe in Mikrostrukturen mit einer minimalen lateralen Abmessung von 30 μm bis zu einer Tiefe von 500 μm genau ermittelt werden, d.h. es ist ein Aspektverhältnis von ca. 15 möglich.

Der Meßtampel übt bei einer Auflagefläche πr^2 von ca. 500 μm^2 und einer Masse m von 4 g einen Auflagedruck p von

$$p = \frac{m \cdot g}{\pi \cdot r^2} = 80 \frac{\text{N}}{\text{mm}^2} \quad (3.2)$$

aus. Um einen Maßstab für die Druckfestigkeit von bestrahltem PMMA zu gewinnen, wurde bestrahltes PMMA durch einem Stempel (ca. 7 mm^2) mit definierter, zunehmender Kraft bis zum Bruch belastet. PMMA mit einer Oberflächendosis von 13 kJ/cm^3 hat demnach eine Druckfestigkeit von ungefähr 85 N/mm^2 . Aufgrund des geringfügig unter dieser Druckfestigkeit liegenden Auflagedrucks des Meßtampels wäre es wahrscheinlich, daß der Stempel bei einer Abtragsmessung in das (reine) Polymer eindringt. Um dies zu vermeiden, wurde eine Zusatzkonstruktion in Form einer Waage mit Gegengewicht konstruiert (siehe [Osch96]), mit der die aufliegende Masse des Tasters auf ca. 1 g und der Auflagedruck auf $p = 20 \text{ N}/\text{mm}^2$ verringert werden konnte. Durch direkte Beobachtung beim Aufsetzen des

Meßstempels auf einen mit Entwickler benetzten bestrahlten Bereich, wurde festgestellt, daß der Meßstempel in die Gelschicht eindringt, daß aber das Ausmaß nur bei einigen Mikrometern liegt und für alle Strukturen gleich ist. Eine Vergleichbarkeit zwischen den gemessenen Strukturen ist somit gewährleistet. Es ist allerdings, aufgrund fehlender Beobachtungsmöglichkeiten, keine Aussage hinsichtlich der Fehlerhaftigkeit der Abtragswerte bei einer veränderlichen Gelschichtdicke möglich. So kann es grundsätzlich sein, daß eine mit der Resisttiefe zunehmende Gelschichtdicke (als Folge des zunehmenden Molekulargewichts) ein tieferes Eindringen des Meßstempels erlaubt und so zu einer Zunahme des relativen Abtragsfehlers führt.

Bevor die Meßapparatur eingesetzt werden konnte, mußten zahlreiche Fehlerquellen behoben werden, die zu einem nicht realistischen Abtragsverlauf geführt haben. Dies wird in Abb. 3.2 dokumentiert, wo neben einem negativen Abtrag (also einem Materialzuwachs) während der ersten 30 Minuten der Entwicklung auch große Unregelmäßigkeiten im Abtragsverlauf beobachtbar sind. Durch eine geeignete Probenfixierung wurde ein Aufschwimmen der Probe verhindert, das Meßtastergewicht wurde reduziert und eine konstante Entwicklungstemperatur sichergestellt. Außerdem wurde die Meßrate deutlich verringert. Die Qualität und Meßgenauigkeit sei an dem Beispiel in Abb. 3.3 demonstriert, das den Abtragsverlauf von 4 Kreisringen zeigt, die unabhängig voneinander entwickelt wurden und bei denen der Abtrag in-situ nach jeweils 30 min gemessen wurde. Der maximale Abtragsunterschied betrug in diesem Fall weniger als 10 µm. Insgesamt kann festgehalten werden, daß Abtragsmessungen mit einer Genauigkeit von ± 5 µm durchgeführt werden können.

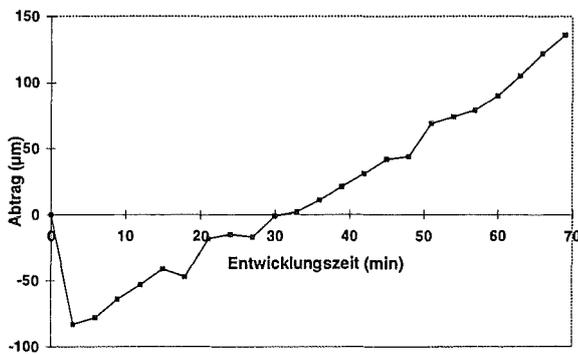


Abb.3.2: Abtragsverlauf unter nicht geeigneten Versuchsbedingungen

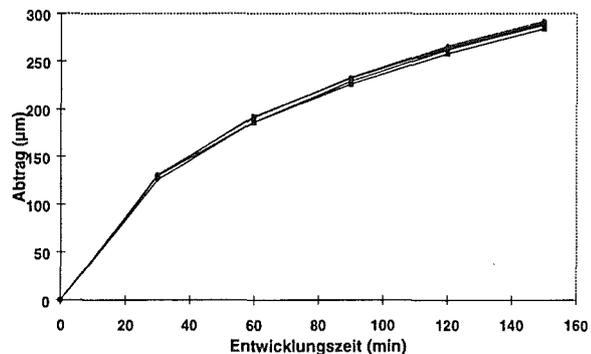


Abb.3.3: Abtragsverlauf von 4 Kreisringen unter optimierten Versuchsbedingungen

Mit Hilfe dieser Apparatur kann der Abtrag auch ex-situ gemessen werden. Insbesondere bietet sich diese Vorgehensweise dann an, wenn der Entwicklungsvorgang bei unterschiedlichen Strukturen auf ein und derselben Probe untersucht werden soll, die somit unter identischen Entwicklungsbedingungen entwickelt wurden. Mit der Apparatur kann der Abtrag in einer Reihe von Strukturen innerhalb kurzer Zeit ex-situ gemessen werden. In-situ ist die Messung nur bei einer einzigen Struktur möglich, da eine genaue Positionierung des Tasters im Entwickler aufgrund von Schlierenbildung nicht möglich ist. Die

Meßwertabweichung zwischen in-situ Messung und ex-situ Messung ist vernachlässigbar klein, wenn für jeden Entwicklungszeitpunkt der ex-situ Messung eine neue Probe verwendet wird [Osch96].

Anstelle des Abtrags $s(t)$ ist es vielfach sinnvoller, eine wesentlich aussagekräftigere Größe zu verwenden: das Ausmaß der Ortsänderung der Phasengrenze pro Zeit, also die Abtragsrate R . Dies geschieht im folgenden durch die einfache Bildung des Differenzenquotienten:

$$R = \frac{s_2 - s_1}{t_2 - t_1} \quad (3.3)$$

und auf die jeweilige mittlere Tiefe bezogen:

$$s_{\text{mittel}} = s_1 + \frac{(s_2 - s_1)}{2} \quad (3.4)$$

Hierbei ist s_1 der Abtrag nach der Entwicklungszeit t_1 und s_2 der Abtrag nach der Entwicklungszeit t_2 , wobei $t_1 < t_2$ gilt. Der Fehler für die Abtragsrate berechnet sich nach dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz. Der zeitliche Meßfehler ist mit wenigen Sekunden vernachlässigbar klein. So ergibt sich zum Beispiel für einen Abtragsmeßfehler von $\Delta s = \pm 5 \mu\text{m}$ und für ein Meßintervall $(t_2 - t_1)$ von 30 min ein Fehler für die Abtragsrate ΔR von

$$\Delta R = \sqrt{2 \cdot \frac{1}{(t_2 - t_1)^2} \cdot (\Delta s)^2} = 0,24 \frac{\mu\text{m}}{\text{min}} \quad (3.5)$$

Zur Untersuchung des Entwicklungsverhaltens von Mikrostrukturen müssen grundlegende Geometrien mit systematisch variierten lateralen Abmessungen auf einen Resist gebracht werden. Es wurde daher eine Maske entworfen, auf der die in Tab. 3.1 aufgelisteten Mikrostrukturen enthalten sind. Nicht unproblematisch bei den Untersuchungen ist die prinzipielle Möglichkeit, daß bei der Resistbestrahlung der Synchrotronstrahl teilweise ausgeblendet wird. Dies würde dazu führen, daß weniger Dosis im Resist abgelagert wird, als aufgrund der Formel 2.2 berechnet wurde. Da das Ausmaß einer möglichen Ausblendung vom zeitlich veränderlichen Elektronenstrahlstrom und dem -profil abhängt, kann eine identische Dosisablagerung - für zu unterschiedlichen Zeiten bestrahlte Proben - nicht gewährleistet werden. Um die Vergleichbarkeit der Proben untereinander sicherzustellen, mußte somit versucht werden, diese identisch zu bestrahlen. Dies gelingt auf einfache Weise, indem alle Proben zur selben Zeit bestrahlt werden, d.h. die Maske wurde in 14 identische Einzelfelder aufgeteilt. Der so belichtete Resist wurde anschließend über eine Laserritztechnik in ebenfalls 14 identische Resistfelder vereinzelt. Auf diese Weise konnte sichergestellt werden, daß in allen Resistteilen die gleiche Dosis abgelagert worden ist. Die nachfolgenden experimentellen Untersuchungen ließen allerdings keinen signifikanten Unterschied in der Entwicklungsgeschwindigkeit bei Proben erkennen, deren einziger Unterschied der Zeitpunkt der Bestrahlung war. Auch Anzeichen einer vertikal unterschiedlichen Dosisablagerung

konnten nicht festgestellt werden. Die Vergleichbarkeit der Proben, bezüglich ihrer abgelagerten Dosis, kann für die folgenden Untersuchungen somit als gegeben bezeichnet werden.

Laterale Geometrie der Struktur	Variierte laterale Abmessung	Abmessungen
Loch	Lochdurchmesser	5, 10, 30, 50, 80, 100, 150, 200, 250 und 300 μm
Graben	Länge	5 μm - 1000 μm
	Breite	5 μm - 150 μm
Kreisring	Ringbreite; Durchmesser: Außen/Innen	10, 30, 50, 80, 100 und 150 μm 0,2; 0,33; 0,67; 0,75
Graben (rechtwinklig)	Länge (Breite)	400 (100); 320 (80); 200 (50); 120 (30); 40 (10) und 20 μm (5 μm)
Stern	Innendurchmesser „Länge der Zacken“	10, 20, 30, 50, 80, 100 und 200 μm - Radius - Halber Radius
Dreieck	Seitenlänge	30 μm - 300 μm
Loch - Graben	Lochdurchmesser	100 und 200 μm
	Grabenlänge	250 und 500 μm
	Grabenbreite	10, 30, 50, 80, 100 μm

Tab. 3.1: Strukturgeometrien und deren Variationen auf der verwendeten Maske

4 Abtragsverhalten im ruhenden Entwickler

Um die Gesetzmäßigkeiten des Entwicklungsvorgangs zu erfassen, muß grundsätzlich geklärt werden, welcher Art der Entwicklungsvorgang ist. Desweiteren sind die Entwicklungsbedingungen so einfach wie möglich zu gestalten, damit einzelne Einflußparameter getrennt voneinander untersucht werden können und sich nicht überlagern.

4.1 Bestimmung der Art des Entwicklungsvorgangs bei PMMA/GG

Bei den Lösungsreaktionen werden grundsätzlich zwei unterschiedliche Lösungsarten unterschieden: die diffusionskontrollierten und die durchtrittskontrollierten Lösungsreaktionen. Im ersten Fall ist der Transportvorgang von Lösungsmittel und Resistmaterial abtragsbestimmend. Im zweiten Fall hingegen limitiert der Abbau des Festkörpergitters die Abtragsrate [Barr84]. Kann die Abtragsrate durch Anströmen der Probe erhöht werden, so liegt das an einer Verringerung der Grenzschicht und des damit verbundenen schnelleren Materialtransportes. In diesem Fall läge somit ein diffusionskontrollierter Prozeß vor [Asmu67]. Blicke die Entwicklungsrate konstant, so sind die Transportbedingungen offensichtlich für den Abtrag irrelevant.

Um die Art des Lösungsprozesses von PMMA/GG zu bestimmen, wurden die Abtragsraten im unbewegten Entwickler mit den Abtragsraten bei strömendem Entwickler gegenübergestellt. In diesem Zusammenhang sollte auch die Frage nach der Eindringtiefe einer äußeren Strömung in eine Mikrostruktur beantwortet werden. Es wurden daher zwei Lochstrukturen mit unterschiedlichen Durchmessern von 300 μm und 30 μm für die Versuchsreihe ausgewählt. Durch einen Propeller, der senkrecht über der Probe angebracht war, wurde eine Strömung parallel zur Probenoberfläche erzeugt. Die Entwicklertemperatur betrug $(22 \pm 1) ^\circ\text{C}$. Die Abtragsmessungen wurden für jeden Meßpunkt dreifach durchgeführt, daraus der arithmetische Mittelwert und die Standardabweichung gebildet. Dabei zeigte sich, daß die Ungenauigkeit der Abtragsrate bei dem größeren Loch mit 0,5 $\mu\text{m}/\text{min}$ fast doppelt so groß war, wie bei dem 30 μm Loch. Die Ergebnisse für die angeströmten Proben und die nicht angeströmten Proben sind in Abb. 4.1 enthalten. Deutlich ist zu erkennen, daß die Abtragsrate zu Beginn der Entwicklung durch den strömenden Entwickler signifikant erhöht wird. Allerdings ist ebenso klar zu erkennen, daß der Einfluß der Strömung mit zunehmender Entwicklungstiefe von den lateralen Abmessungen der Struktur abhängt. Gerade bei dem Loch mit einem Durchmesser von 30 μm wird der mit zunehmender Tiefe abnehmende Einfluß der äußeren Strömung sehr deutlich. Bei einem Aspektverhältnis von ungefähr 10 schließlich, ist die Abtragsrate innerhalb der Fehlergrenzen identisch mit der im ruhenden Entwickler. Offensichtlich hat die äußere Strömung nur eine begrenzte Eindringtiefe, die von dem Aspektverhältnis abhängt. Diese Erkenntnis deckt sich mit den Ergebnissen von bestehenden Untersuchungen [z.B. Shin89, Alki90, Occh92].

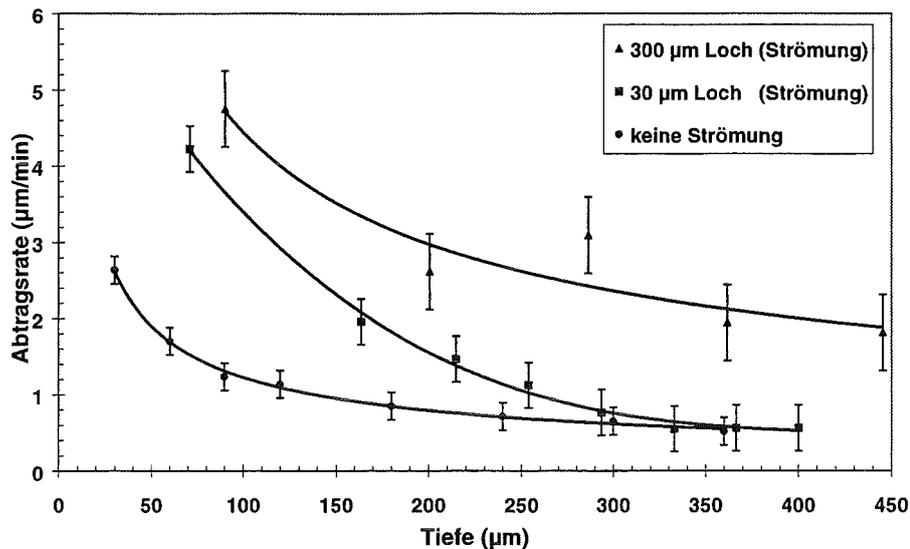


Abb. 4.1: Abtragsraten in Abhängigkeit von der Strukturtiefe mit und ohne äußerer Anströmung des Entwicklers und in Abhängigkeit vom Lochdurchmesser

Basierend auf den experimentell gewonnenen Erkenntnissen läßt sich eine für das weitere Vorgehen notwendige Randbedingung formulieren. Da es sich bei PMMA/GG eindeutig um einen diffusionskontrollierten Lösungsvorgang handelt, der zudem durch eine äußere Entwicklerströmung von den lateralen Abmessungen abhängig ist, müssen für die grundlegenden Experimente jegliche Entwicklerströmungen vermieden werden. Eine Entwicklung, die im unbewegten Entwickler - ohne Rühren und ohne Eintrag von Ultraschall - stattfindet, wird im folgenden auch als *Becherglasentwicklung* bezeichnet.

4.2 Abhängigkeit der Abtragsrate von der Geometrie und den lateralen Abmessungen

Um die Frage nach dem Einfluß der zu entwickelnden Geometrie, bzw. der lateralen Abmessung auf den Entwicklungsvorgang zu beantworten, wurden Resists mit identischem Dosisprofil und unterschiedlichen Geometrien mit variierten lateralen Abmessungen unter identischen Bedingungen, d.h. gleicher Entwicklungsdauer und gleicher Entwicklertemperatur, entwickelt und die erzielten Abträge gemessen. Da der einzige variable Parameter die Geometrie ist, kann ein möglicher Einfluß unmittelbar anhand eines Abtragsvergleichs festgestellt werden. In Abb. 4.2 ist das Dosisprofil und in Abb. 4.3 sind die ermittelten Abträge für verschiedene Strukturen bei identischem Dosisprofil aufgetragen. Die Entwicklung wurde bei 37 °C mit Entwicklungsdauern von 90 min und 180 min durchgeführt.

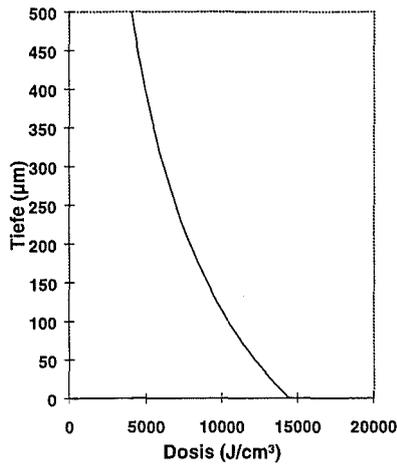


Abb. 4.2: Dosisprofil

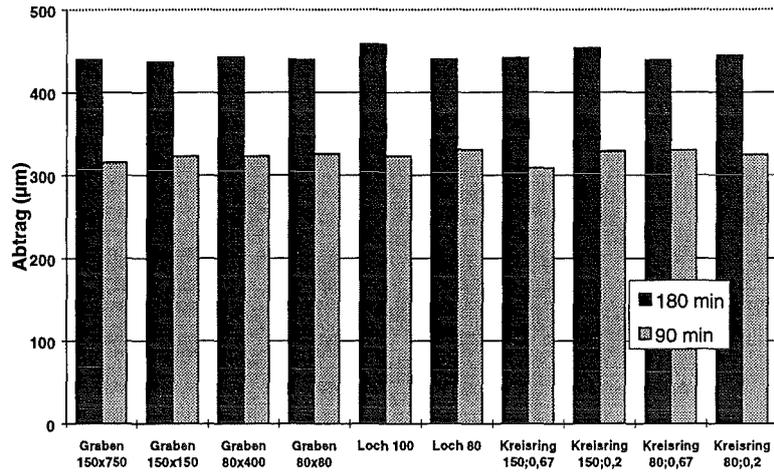


Abb. 4.3: Abtrag in Abhängigkeit von der Strukturgeometrie bei einer Entwicklertemperatur von 37 °C und Entwicklungszeiten von 90 und 180 min

Der mittlere Abtrag nach 90 Minuten betrug $(323 \pm 6) \mu\text{m}$ und nach 180 Minuten $(443 \pm 7) \mu\text{m}$. In diesen - grundsätzlich schon geringfügigen - Schwankungen um den Mittelwert wurden auch vergleichsweise stark vom Mittelwert abweichende Abträge bei einzelnen Strukturen miteinbezogen. Für die Meßreihe nach 180 min weicht zum Beispiel das Loch mit einem Durchmesser von 100 μm (Loch 100) und der Kreisring mit einer Ringbreite von 150 μm und einem Verhältnis des Innenradius zum Außenradius von 0,2 (Kreisring 150; 0,2), um jeweils ca. 3 % vom Mittelwert ab. Diese relativ deutlichen Abweichungen sind aber nicht in einen systematischen Zusammenhang zu bringen und müssen daher als zufallsbedingt gelten. Um zu einem allgemein gültigen Ergebnis zu gelangen, wurden entsprechende Experimente auch für unterschiedliche Dosisprofile mit Oberflächendosen zwischen 9 und 19 kJ/cm^3 und bei Entwicklertemperaturen zwischen 21 °C und 37 °C, durchgeführt. Beispielhaft sind zwei Meßreihen nach einer Entwicklungszeit von 180 min für eine Entwicklertemperatur von 26 °C und einem „niedrigen“ Dosisprofil (siehe Abb. 4.4) in Abb. 4.5 dargestellt.

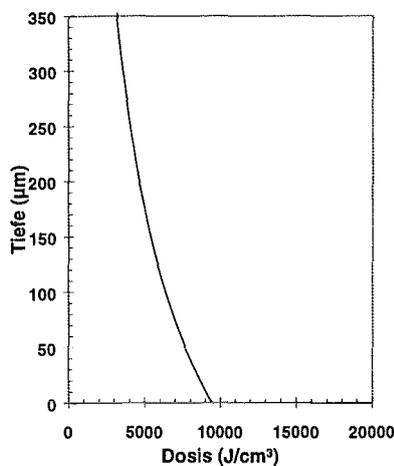


Abb.4.4: Dosisprofil

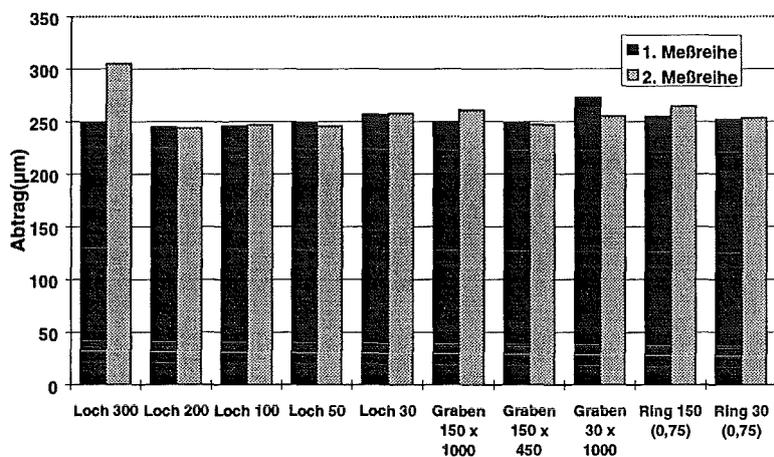


Abb. 4.5: Abtrag in Abhängigkeit von der Strukturgeometrie bei einer Entwicklertemperatur von 26 °C - Zwei Abtragsmessungen nach 180 min

Für die erste Meßreihe ergibt sich ein Mittelwert von $(252 \pm 8) \mu\text{m}$. Da bei der zweiten Meßreihe das Loch mit dem Durchmesser von $300 \mu\text{m}$ um knapp 20 % über dem durchschnittlichen Abtrag liegt, wobei die Ursache hierfür in einem Materialfehler zu suchen ist, wurde dieser Wert bei der Mittelwertbildung nicht berücksichtigt. Für die übrigen Strukturen der zweiten Meßreihe wurde ein mittlerer Abtrag von $(252 \pm 7) \mu\text{m}$ ermittelt.

Als Ergebnis kann festgehalten werden, daß die Mikrostrukturen innerhalb der Meßgrenzen, für alle Geometrien und lateralen Abmessungen, gleich tief entwickelt werden. Einzelne Unregelmäßigkeiten sind weder reproduzierbar, noch können sie in einen systematischen Zusammenhang gebracht werden. Es bildet sich in den voneinander getrennten Strukturen praktisch eine Entwicklungsfront aus. Da das Entwicklungsverhalten innerhalb des Meßbereichs somit unabhängig von der Geometrie und deren lateralen Abmessungen ist, wird dieser Parameter bei der weiteren Betrachtung nicht mehr berücksichtigt.

Bei den Untersuchungen zeigte sich jedoch ein signifikantes Phänomen. So waren die Abtragsunterschiede zwischen einzelnen Strukturen bei sehr hohen Oberflächendosen und einem anschließenden steilen Dosisabfall, im Vergleich zu homogenen Dosisprofilen oder niedrigeren Oberflächendosen, beträchtlich. Es wurden maximale Abtragsunterschiede von bis zu $60 \mu\text{m}$ gemessen. Die Abträge einer Probe (Dosisprofil in Abb. 4.6) dieser Charakteristik ist in Abb. 4.7 enthalten, die Entwicklungstemperatur betrug 180 min bei Entwicklertemperaturen von 21°C und 26°C .

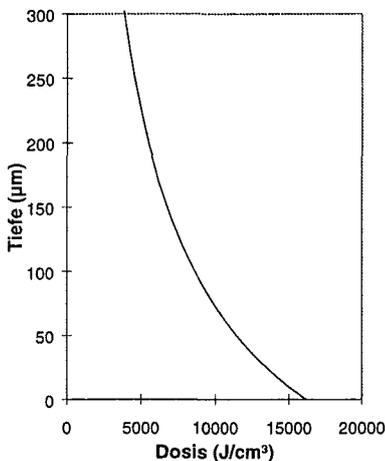


Abb.4.6: Dosisprofil

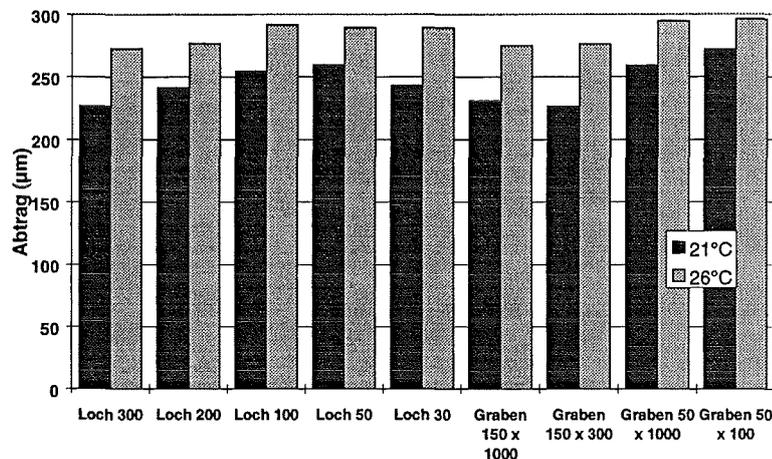


Abb. 4.7: Abtrag in Abhängigkeit von der Strukturgeometrie bei Entwicklertemperaturen von 21°C und 26°C („steiles“ Dosisprofil)

Für 21°C bzw. 26°C stellt sich ein mittlerer Abtrag von $x = (250 \pm 17) \mu\text{m}$ bzw. $(284 \pm 9) \mu\text{m}$ ein. Begründet durch weitere Beobachtungen wird die Schlußfolgerung gezogen, daß bei einer hohen Dosisbelastung, die zudem noch innerhalb kurzer Zeit aufgebracht wurde, der Resist verhältnismäßig stark und unregelmäßig aufschäumt. Hierdurch entstehen Hohlräume innerhalb des bestrahlten Bereichs, die dem eindringenden Entwickler eine größere

Angriffsfläche bieten. Eine - signifikante - Abhängigkeit von der Größe der Strukturoberfläche konnte dabei allerdings nicht festgestellt werden.

Das innerhalb des Meßbereichs geometrieunabhängige Entwicklungsverhalten wird durch Berücksichtigung der freien Weglänge eines Polymermoleküles plausibel. Die freie Weglänge ist die Strecke, die das Polymermolekül ohne Stoß zurücklegen kann. Dabei sind Stöße mit anderen Polymermolekülen ebenso zu berücksichtigen, wie Stöße mit eventuell vorhandenen Seitenwänden. Ist der Abstand zwischen den Seitenwänden aber größer, als die freie Weglänge, so führt dies nicht zu einer „strukturbedingten“ Reduzierung der freien Weglänge und somit zu keiner Diffusionsbehinderung. Für alle lateralen Abmessungen und damit auch für jede beliebige Geometrie, ist das Verhältnis von herauszulösendem Resistvolumen zur Strukturoberfläche nur proportional zur Tiefe. Dies führt dazu, daß der Abstand der Strukturbegrenzung keinen meßbaren Einfluß auf die Entwicklungsgeschwindigkeit hat.

Unabhängig von der Geometrie kann jetzt der allgemeine Abtragsverlauf bei der Entwicklung einer Mikrostruktur untersucht werden. In Abb. 4.8 ist als Beispiel der Abtragsverlauf dargestellt, der bei einer Lochstruktur mit einem Durchmesser von 100 µm und einer Resisthöhe von 500 µm gemessen wurde.

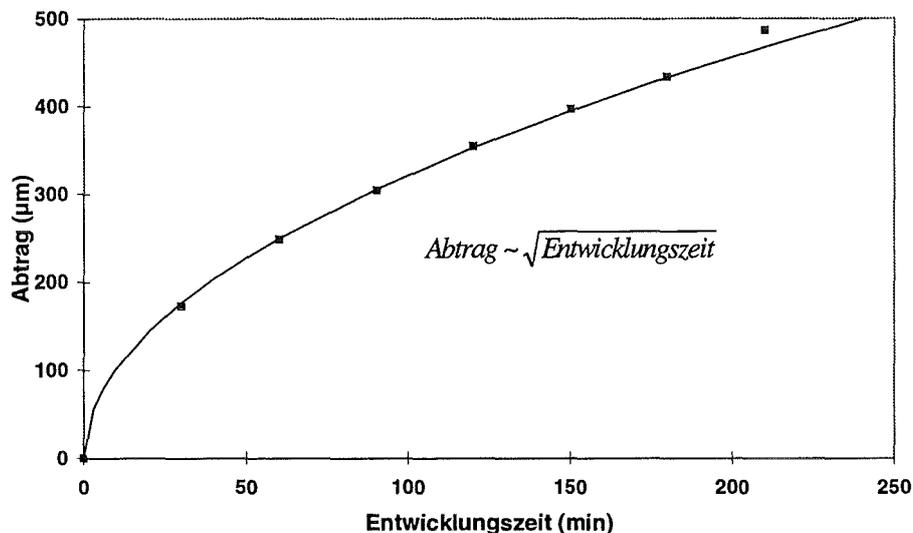


Abb. 4.8: Abtrag in Abhängigkeit von der Entwicklungszeit (Abtragsverlauf)

Hervorzuheben ist, daß der Abtrag einer Mikrostruktur in einem Becherglas - bei konstanter Temperatur - stets proportional zur Quadratwurzel aus der Entwicklungszeit ist. Außerdem ist in Abb. 4.8 ein deutlich erhöhter Abtrag kurz vor der Durchentwicklung der Probe festzustellen (siehe den Abtragswert nach 210 min). Dies war bei allen durchgeführten Experimenten zu beobachten, wobei zwei Ursachen hierfür verantwortlich sein können. So kann zum einen Fluoreszenzstrahlung seitens des Substrates dazu führen, daß ein zusätzlicher Betrag an Dosis im substratnahen PMMA abgelagert wird. Zum anderen kann eine Entwicklungsbeschleunigung aber auch dadurch hervorgerufen werden, daß die im Polymer voranschreitende Lösungsmittelfront an die Substratplatte stößt, sich nicht mehr weiter

ausbreiten kann und es somit zu einer deutlichen Erhöhung der Lösungsmittelkonzentration im Resist kommt, die wiederum den Lösungsvorgang beschleunigt.

Der empirisch ermittelte Abtragsverlauf entspricht damit dem Verlauf, der durch Anwendung des Fick'schen Gesetzes auf das Herausdiffundieren von Polymeren aus einer Struktur ermittelt wurde (siehe Kap. 2.2.2). Die Schlußfolgerung, daß der Abtragsverlauf damit allein das Resultat des Transportvorgangs ist, kann aufgrund der folgenden Überlegung nicht aufrecht erhalten werden. Vorhandene empirische Untersuchungen haben gezeigt, daß eine positive Korrelation zwischen abgelagerter Dosis und Lösungsrate besteht [z.B. Stut86, Zang95, Feie96]. Da bei einem real bestrahlten Resist die abgelagerte Dosis mit der Tiefe abnimmt, führt allein dies schon zu einer wesentlichen Reduzierung der Abtragsrate. Dieser Dosis einfluß wurde in dem „Fick'schen“ Modell aber nicht berücksichtigt. Daraus folgt, daß versucht werden muß, die Einflußgrößen der Abtragsrate - Dosis und Materialtransport - in einem einzigen Modell zusammenzufassen. Ein möglicher Lösungsansatz wird im folgenden Kapitel dargestellt.

4.3 Abhängigkeit der Abtragsrate von der Dosis- und der Dositiefe

Wie bereits erwähnt, gibt es in der Literatur zahlreiche Beispiele, in der die Lösungsgeschwindigkeit mit dem Molekulargewicht bzw. der Dosis korreliert wurde. Dazu wurde sehr häufig die Lösungsgeschwindigkeit an oberflächennahen Bereichen durch den Abtrag oder Masseverlust pro Zeiteinheit gemessen. Der so ermittelte Zusammenhang kann als Grundlage für ein einparametrisches Entwicklungsmodell verwendet werden, bei dem der Entwicklungsverlauf mit Hilfe von unterschiedlichen Modellierungsverfahren, wie zum Beispiel Ketten- oder Zellenmodellen anhand der dosisabhängigen Lösungsrate, berechnet wird [Münc84, Pong85]. Die Überprüfung anhand tatsächlicher Entwicklungen zeigt allerdings, daß dabei ein deutlich zu hoher Abtrag berechnet wurde.

Mit dieser Arbeit soll aber gerade das Ziel erreicht werden, den Entwicklungsverlauf innerhalb einer Mikrostruktur für die in der Praxis relevanten Bestrahlungs- und Entwicklungsbedingungen berechnen zu können, der auch mit dem realen Abtragsverlauf übereinstimmt. Eine einfache Korrelation zwischen Dosis und Abtragsrate gibt zwar einen wichtigen und grundlegenden Zusammenhang wieder, ist aber für den tatsächlichen Entwicklungsvorgang innerhalb einer Mikrostruktur, als noch nicht ausreichend zu bewerten. Im folgenden soll daher ein erweiterter Ansatz dargelegt und überprüft werden. Dieser besteht im wesentlichen darin, daß für die Bestimmung der Abtragsrate zusätzlich zur Dosis die tatsächliche Entwicklungsumgebung berücksichtigt wird [Zang97]. Unberücksichtigt können die lateralen Abmessungen bleiben, die innerhalb des Meßbereichs keinen Einfluß haben. Da der Entwicklungsvorgang aber am Grund einer Mikrostruktur abläuft, ist es wahrscheinlich, daß die sich ausbildenden Konzentrationsverhältnisse entscheidenden Einfluß auf die Entwicklungsrate haben. So nimmt z.B. der Konzentrationsgradient des gelösten PMMA mit zunehmender Tiefe ab. Der Transportvorgang, sowohl des gelösten PMMA's, als auch der des

Entwicklers, könnte somit von der Strukturtiefe abhängen. Zusammen mit der Dosis soll daher die Tiefe, in der die Dosis abgelagert wurde (sog. Dositiefe), für die Bestimmung der Lösungsgeschwindigkeit erschlossen werden.

Um dies zu realisieren, wurden Resists mit unterschiedlichen Dosisprofilen beaufschlagt und somit bestimmte Dosiswerte in unterschiedlichen Tiefen abgelagert. Durch in-situ Abtragsmessungen wurde der Abtragsverlauf bei einer Entwicklertemperatur von 37 °C ermittelt und aus diesem über die einfache Bildung des Differenzenquotienten die Abtragsrate in Abhängigkeit von der mittleren Tiefe bestimmt. Abb. 4.9 zeigt die Dosisprofile der zugrundeliegenden Proben und Abb. 4.10 die korrespondierenden Abtragsraten.

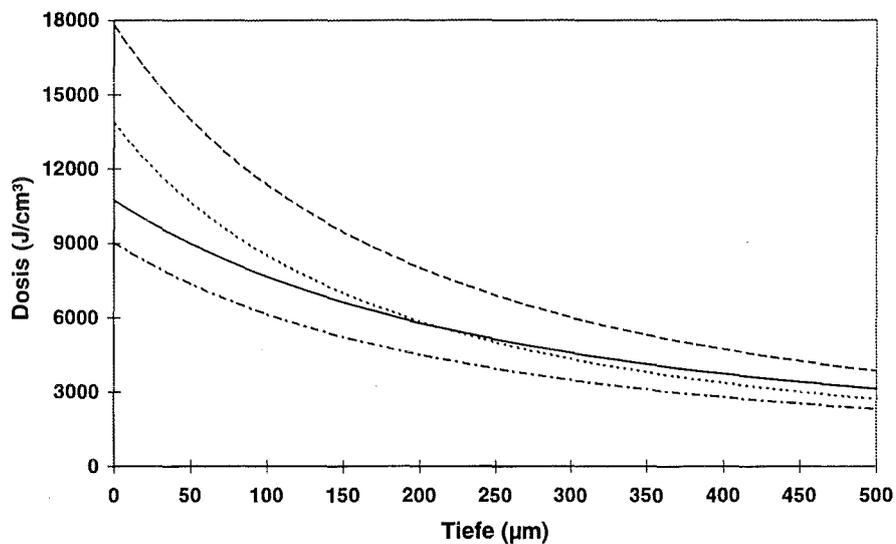


Abb. 4.9: Dosisprofile der Resists, an denen die Experimente zum Einfluß der Dositiefe durchgeführt wurden

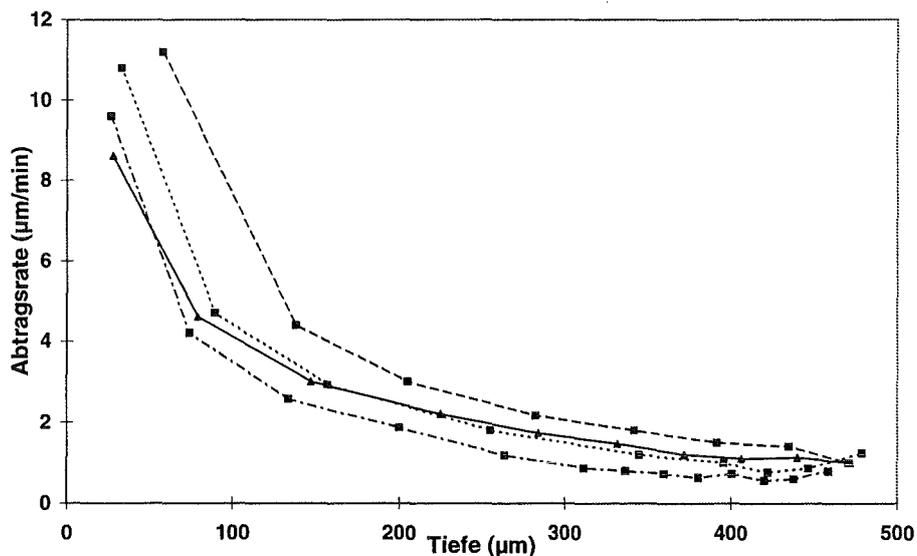


Abb. 4.10: Zu den Dosisprofilen der Abb. 4.9 korrespondierende Abtragsraten in Abhängigkeit von der Entwicklungstiefe

Es ist festzuhalten, daß sich ein sehr konsistentes Ergebnis einstellt, das sich darin zeigt, daß der Resist mit dem durchgehend höchsten (niedrigsten) Dosisprofil auch zu den höchsten (niedrigsten) Abtragsraten führt. Desweiteren befindet sich der Schnittpunkt der beiden mittleren Dosisprofile bei ca. 200 µm Tiefe und auch die Abtragsraten schneiden sich in der selben Tiefe.

Die Verwendung einer Darstellungsform, bei der die Abtragsrate über der jeweilige Dosis aufgetragen ist (siehe Abb. 4.11), liefert Erkenntnisse über die grundsätzliche Natur des Entwicklungsvorgangs. Es ist deutlich zu erkennen, daß oberhalb einer Dosis von 4 kJ/cm³ gleiche Dosiswerte zu unterschiedlichen Abtragsraten führen. Der Unterschied ist offensichtlich mit der Dosistiefe verknüpft: je größer die Tiefe ist, in der die Dosis abgelagert wurde, desto kleiner ist die Abtragsrate. Für Dosiswerte unter 4 kJ/cm³ sind die Unterschiede in den Abtragsraten nicht mehr signifikant. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ist daher eine Abhängigkeit der Abtragsrate von der Tiefe nicht mehr feststellbar.

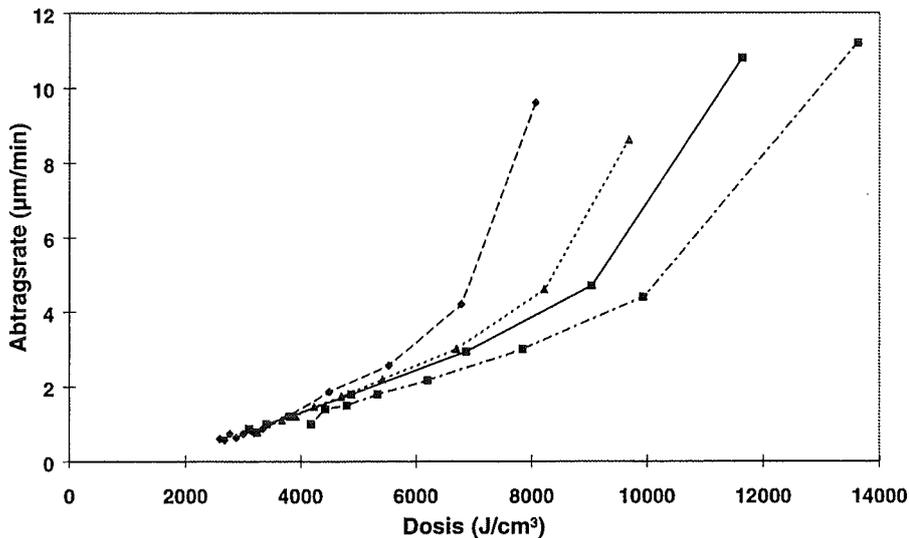


Abb. 4.11: Abtragsrate in Abhängigkeit von der abgelagerten Dosis

Die rein qualitative Erkenntnis, daß die Abtragsrate von der Tiefe abhängt, muß im folgenden zu einer quantitativen Aussage erweitert werden. Um die Art der Tiefenabhängigkeit zu ermitteln, ist in Abb. 4.12 die Abtragsrate für feste Dosiswerte zwischen 5 und 9 kJ/cm³ in Abhängigkeit von der Tiefe, aufgetragen. Obwohl für höhere Dosiswerte ebenfalls eine Tiefenabhängigkeit erwartet werden kann, ist eine Auftragung solcher Werte aufgrund der folgenden Begründung wenig sinnvoll. Die Ablagerung derart hoher Dosiswerte in entsprechenden Tiefen, bedingt eine hohe Dosisablagerung an der Resistoberfläche, und führt zu einem Aufschäumen des Resistmaterials und der Entstehung freier Volumina. Beides führt zu einem sehr unregelmäßigen Entwicklungsvorgang, der zufallsabhängig ist, somit nicht kontrolliert werden kann und daher für die weitere Auswertung unbrauchbar ist.

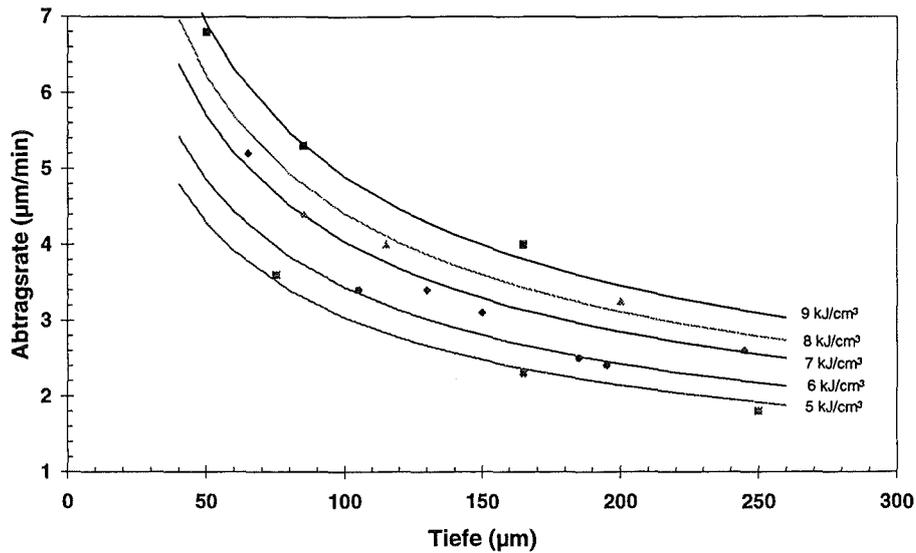


Abb. 4.12: Abtragsrate in Abhängigkeit von der abgelagerten Dosis und der Dosistiefe

Sehr gut ist zu erkennen, daß die Ausgangsvermutung bestätigt wird, nach der die Abtragsrate nicht nur durch die Dosis, sondern ganz wesentlich auch durch die Dosistiefe bestimmt wird. Dabei zeigt sich, daß die Abtragsrate für einen konstanten Dosiswert umgekehrt proportional zur Quadratwurzel aus der Tiefe ist, in der diese abgelagert wurde:

$$Rate \sim \frac{1}{\sqrt{Tiefe}} \quad (4.1)$$

Deutlich wird aus Abb. 4.12 außerdem, daß die Dosisabhängigkeit der Abtragsrate in einer Parallelverschiebung aus der die Tiefenabhängigkeit beschreibenden Funktion besteht. Diese Parallelverschiebung für die einzelnen Dosiswerte kann durch einen dosisabhängigen Vorfaktor $r(D)$ erfaßt werden. Für die verschiedenen Dosiswerte ist dieser Faktor in Abb. 4.13 aufgetragen.

Der Faktor ist in dem untersuchten Dosisbereich linear von der Dosis abhängig und läßt sich durch die empirische Gleichung 4.2 darstellen.

$$r(D) = 4,922 \cdot Dosis\left(\frac{kJ}{cm^3}\right) + 4,848 \quad (4.2)$$

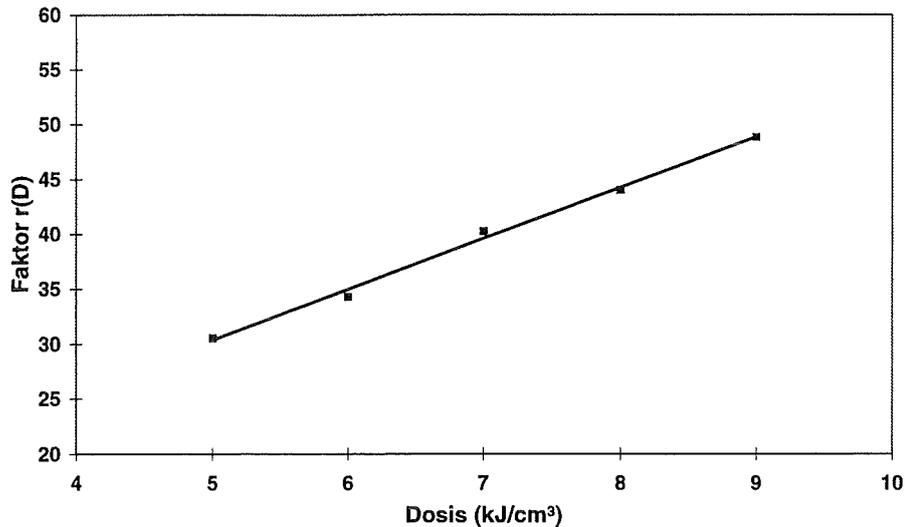


Abb. 4.13: Abhängigkeit des Vorfaktors $r(D)$ von der Dosis

Deutlich muß hervorgehoben werden, daß die ermittelte Linearität nur für den zugrundeliegenden Dosisbereich gilt. Der Zusammenhang zwischen Dosis und Molekulargewicht [z.B. Schn78, Zang95 aber auch Abb. 2.2] zeigt aber, daß innerhalb des untersuchten Dosisbereichs das Molekulargewicht gleichmäßig abnimmt und somit die Linearität von Dosis und Abtragsrate in diesem Dosisbereich rechtfertigen könnte. Dieser Verlauf setzt sich für höhere Dosen fort, so daß eine Extrapolation über die 9 kJ/cm³ sinnvoll erscheint. Für kleinere Dosiswerte hingegen nimmt das Molekulargewicht überproportional zu, was wiederum eine überproportionale Abnahme der Lösungsgeschwindigkeit für niedrigere Dosen erwarten läßt. Für kleinere Dosiswerte kann die dargestellte Dosisratenfunktion somit keinen Anspruch auf Gültigkeit erheben.

4.4 Abhängigkeit der Abtragsrate von der Entwicklertemperatur

Neben unterschiedlichen Bestrahlungsbedingungen, die in unterschiedlichen Dosisprofilen resultieren, sollen im folgenden ebenfalls unterschiedliche Entwicklungsbedingungen untersucht werden, die sich im Fall der Becherglasentwicklung auf die Entwicklertemperatur beschränken [Zang98]. Auch in diesem Fall muß die mit der Tiefe abnehmende Dosis besondere Berücksichtigung bei der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit finden, bzw. es muß versucht werden, ihren Einfluß zu eliminieren. Dazu wurde der Abtragsverlauf anhand von identisch bestrahlten Proben bei Entwicklertemperaturen von 21, 26, 32 und 37 °C bei einer Abweichung von $\pm 0,2$ °C gemessen. Die zu den Werten korrespondierenden Abtragsraten sind in Abb. 4.14 aufgetragen.

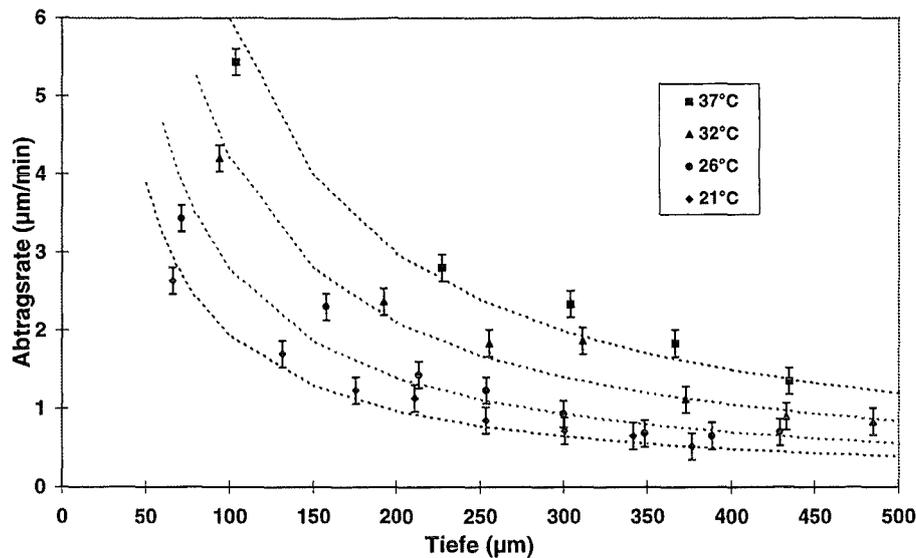


Abb. 4.14: Abtragsraten in Abhängigkeit von der Entwicklungstiefe und von der Entwicklungstemperatur

Wie einwandfrei zu erkennen ist, werden die bisherigen Aussagen einer positiven Korrelation zwischen Abtragsrate und Entwicklertemperatur bestätigt [z.B. Menz97]. Im folgenden wird der Doseeinfluß, durch den Zugriff auf bereits ermittelte Erkenntnisse, eliminiert und auf diese Weise ein ausschließlich temperaturabhängiger Ratenfaktor ermittelt. Der Abtragsverlauf innerhalb einer Mikrostruktur ist - wie eingangs dargestellt - stets proportional zur Quadratwurzel aus der Entwicklungszeit. Die Abtragsrate ist somit umgekehrt proportional zur Tiefe. Aus diesem Grund kann an die ermittelten Abtragsraten ein Funktionsverlauf mit

$$a(\vartheta) \cdot \frac{1}{\text{Tiefe}} \quad (4.3)$$

angefittet (gestrichelte Linie in Abb. 4.14) und auf diese Weise ein rein temperaturabhängiger Vorfaktor $a(\vartheta)$ bestimmt werden. Der Wert des Vorfaktors ist in Abb. 4.15 gegen die Temperatur aufgetragen.

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen wird im allgemeinen durch die Arrhenius-Gleichung erfaßt [Mort87]. Eine strukturgleiche Form findet auch Anwendung bei der Auflösung von Polymeren [Gree80]:

$$R = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (4.4)$$

Dabei ist R die Geschwindigkeitskonstante, A eine Konstante die von der jeweiligen Reaktion abhängt, E_a die Aktivierungsenergie, T die absolute Temperatur und k der Boltzmannfaktor. Die empirisch ermittelten Daten können mit dieser Funktion, die in Abb. 4.15 durch die gestrichelte Linie dargestellt ist, beschrieben werden. Die ungenaue Erfassung liegt eventuell daran, daß der Vorgang in einer Mikrostruktur stattgefunden hat. Eine grundlegende Klärung

aber ist bei dem derzeitigen Wissensstand, das Lösungsverhalten von PMMA/GG betreffend, nicht möglich.

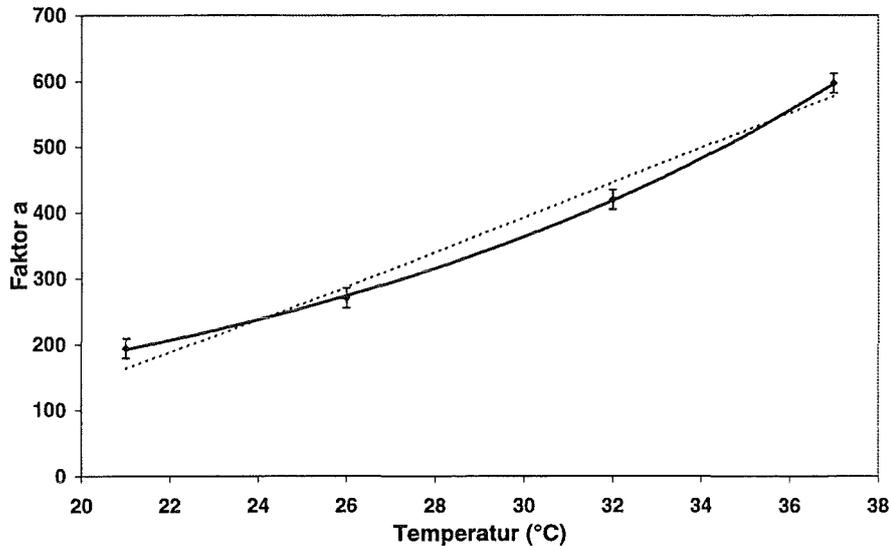


Abb. 4.15: Vorfaktor a in Abhängigkeit von der Entwicklertemperatur

Zur exakten Erfassung der Temperaturabhängigkeit soll die folgende empirische Funktion (durchgezogene Linie in Abb. 4.15) verwendet werden:

$$a(\vartheta) = 43,565 \cdot \exp(0,0707 \cdot \vartheta) \quad (4.5)$$

Die im vorigen Kapitel abgeleitete Beziehung zwischen Abtragsrate, abgelagerter Dosis und der Dosistiefe gilt ausschließlich für eine Entwicklertemperatur von 37 °C. Die Erweiterung um einen temperaturabhängigen Koeffizienten erfordert somit, daß dieser auf 37 °C normiert werden muß, d.h. es gilt damit folgende Bestimmungsgleichung für die Temperatur:

$$a(T) = \frac{a(\vartheta)}{a(\vartheta = 37^\circ C)} = 0,0731 \cdot \exp(0,0707 \cdot T) \quad (4.6)$$

Abschließend soll nicht unerwähnt bleiben, daß es Hinweise auf einen temperaturabhängigen Kontrast bei dem System PMMA/GG gibt [Pant98]. Damit ist gemeint, daß das Verhältnis der hochdosigen zur niedrigdosigen Abtragsrate von der Entwicklertemperatur in der Form abhängt, daß mit abnehmender Temperatur das Verhältnis größer wird. Die Reduzierung von unerwünschten Materialabträgen infolge unvermeidlicher (niedrigdosiger) Streustrahlung, könnte somit durch eine niedrigere Entwicklertemperatur ermöglicht werden. Innerhalb der hier durchgeführten Untersuchungen zum Abtragsverhalten in Mikrostrukturen, konnte ein derartiger Einfluß jedoch nicht festgestellt werden.

4.5 Quantitative Beschreibung des Entwicklungsverlaufes

Die ermittelten Einzelergebnisse lassen sich zu der nachstehenden empirischen Gesamtformel für die Entwicklungsrate zusammenstellen, mit der der Abtrag für PMMA/GG innerhalb der Dosisgrenzen von 5 - 9 kJ/cm³ und Entwicklungstemperaturen von 21 - 37 °C berechenbar ist.

$$R(T, D, z_D) = \{0,0731 \cdot \exp(0,0707 \cdot T)\} \{4,922 \cdot D(z) + 4,848\} \cdot \frac{1}{\sqrt{z_D}} \quad (4.7)$$

mit:

T: Temperatur (°C)

D: Dosis (kJ/cm³)

z_D: Tiefe, in der die Dosis D abgelagert ist (µm)

Auf der Grundlage der empirischen Ratengleichung soll im folgenden der Abtragsverlauf mittels des Dosisprofils und der Entwicklungstemperatur berechnet und mit dem korrespondierenden realen Abtragsverlauf verglichen werden. Die Berechnung der nach einer bestimmten Zeit erzielten Abtragstiefe, erfolgte in der Form, daß der Resist in äquidistante Schichten der Dicke d zerlegt und die Entwicklungszeit für jede dieser Schichten, anhand des arithmetischen Dosismittelwerts D_i und der mittleren Tiefe der Schicht z_D berechnet wurde. Die Entwicklungszeit t für einen Resist der Dicke n · d beträgt somit

$$t_{n \cdot d} = \sum_{i=1}^n \frac{d}{R = R_i(D_i, z_{D_i}, T)} \quad (4.8)$$

Exemplarisch ist für zwei unterschiedliche Proben der Abtragsverlauf und die Abtragssimulation, in den Abb. 4.16 und Abb. 4.17 aufgetragen, wobei die Ratengleichung auch auf Werte oberhalb von 9 kJ/cm³ angewandt wurde.

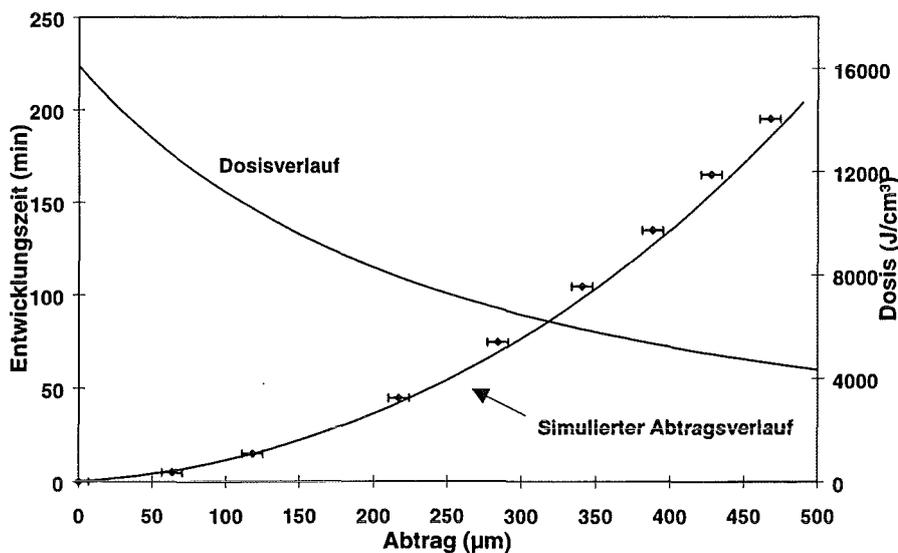


Abb. 4.16: Vergleich zwischen realem Abtragsverlauf (Meßpunkte) und simuliertem Abtragsverlauf (durchgezogene Linie) bei einer Entwicklungstemperatur von 37 °C

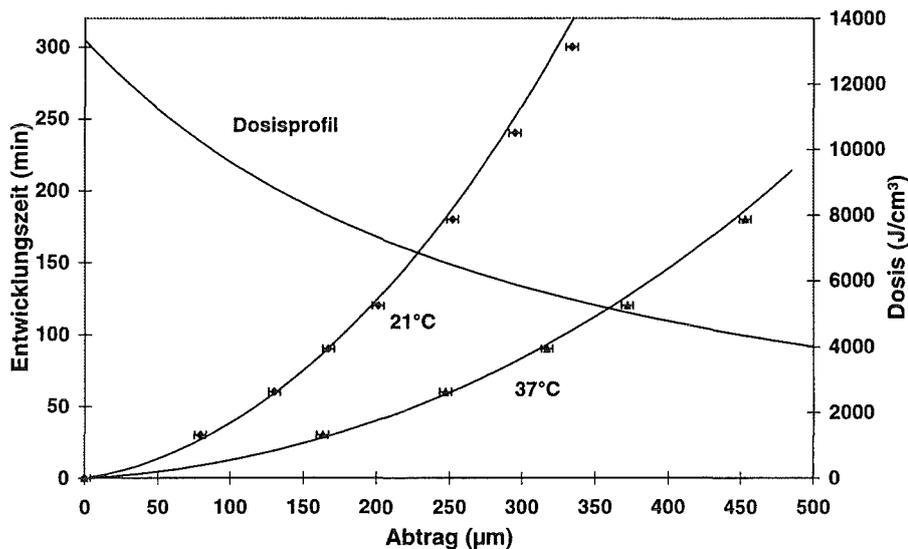


Abb. 4.17: Vergleich zwischen realen Abtragsverläufen (Meßpunkte) und simulierten Abtragsverläufen (durchgezogene Linien) bei Entwicklertemperaturen von 21 und 37 °C

Bei den in Abb. 4.17 enthaltenen Abträgen trat ein bestrahlungsbedingter Materialverlust von $(25 \pm 5) \mu\text{m}$ der belichteten Bereiche, gegenüber den unbelichteten Bereichen, auf. Da dieser „Abtrag“ schon vor der eigentlichen Entwicklung stattgefunden hat, wurde dieser Betrag in der Simulation berücksichtigt, um eine bessere Beurteilung der Simulationsgüte zu ermöglichen. Ist der Materialverlust nicht bekannt, so bleibt der simulierte Abtragsverlauf genau um diesen Betrag hinter dem realen zurück.

Wie anhand der beiden Abbildungen deutlich wird, stimmt der simulierte mit dem realen Abtragsverlauf sehr gut überein. Die Abweichung zwischen simuliertem und realem Abtrag betrug maximal $30 \mu\text{m}$. Bei einer Entwicklungstiefe von $500 \mu\text{m}$, liegt der relative Fehler somit bei 6 %. Für weitere durchgeführte Entwicklungen wurde der Abtrag ebenfalls berechnet und mit den experimentellen Daten verglichen. Der reale Abtrag wurde mit Hilfe mehrerer Strukturen ermittelt und als arithmetischer Mittelwert mit Standardabweichung in Tab. 4.1 eingetragen. Der für die Meßreihe jeweils kleinste Abtragswert wurde gesondert eingetragen.

Dosis (kJ/cm³)	Entwicklungsdauer (min)	Temperatur (°C)	Abtrag - real (μm)	Abtrag - real kleinster Wert (μm)	Abtrag - simuliert (μm)
9,4 - 2,3	180	26	$251 \pm 4,5$	244	243
16 - 2,2	180	21	244 ± 11	221	225
16 - 2,2	180	26	286 ± 8	265	267

Tab.4.1: Vergleich zwischen realen und berechneten Abtragswerten und des kleinsten gemessenen Abtragswertes

Die Auswirkung auf die Entwicklungsdauer, bei einer Becherglasentwicklung mit unterschiedlichen Temperaturen und/oder Dosisprofile für einen Resist mit einer Schichtdicke von 500 μm , ist in Tabelle 4.2 enthalten.

Dosis (kJ/cm^3) (Ober- zu Tiefendosis)	Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	Entwicklungsdauer (min)
17.8 - 4.6	21	600
17.8 - 4.6	37	140
9.4 - 2.3	21	1030
9.4 - 2.3	37	330

Tab. 4.2: Entwicklungsdauern, die gemäß der Ratenformel berechnet wurden

Wie aus der Auflistung deutlich wird, handelt es sich bei den Einflußfaktoren von Dosis und Temperatur auf die Abtragsrate keinesfalls nur um marginale Einflüsse. So führt z.B. die Reduktion der Entwicklertemperatur um 16 $^{\circ}\text{C}$ auf 21 $^{\circ}\text{C}$, bei dem hochdosigen Resist, zu einer Entwicklungsgeschwindigkeit, die um 1/4 kleiner ist.

Ergänzend soll noch kurz auf die beiden, dem eigentlichen Entwicklungsschritt mit GG-Entwickler folgenden Spülschritte mit BDG und mit H_2O , eingegangen werden. H_2O verursacht keinen nachweisbaren Abtrag bei bestrahltem PMMA. Hingegen zeigten Abtragsmessungen in der BDG-Spülflüssigkeit, daß innerhalb der Meßgenauigkeit identische Abtragsverläufe wie bei der GG-Entwicklung - sowohl für 21 als auch für 37 $^{\circ}\text{C}$ - stattfanden!

Insgesamt kann das Fazit gezogen werden, daß der Abtragsverlauf durch die hier abgeleitete Ratenfunktion hinsichtlich seiner Verlaufsform, sehr gut wiedergegeben wird und die absoluten Abtragsabweichungen in bis jetzt nicht kontrollierbaren äußeren Umständen - wie z.B. dem Aufschäumen des bestrahlten PMMA's - zu suchen sind. Einschränkend muß aber auch gesagt werden, daß der Entwicklungsvorgang im Übergangsbereich von bestrahltem und unbestrahltem Resist, der durchaus im μm -Bereich liegt [Feie96], bisher nicht erfaßt wurde. Da gerade hier Probleme zu erwarten sind, sind abschließend noch Aussagen zur Qualität der entwickelten Strukturen erforderlich.

4.6 Qualitative Darstellung entwickelter Mikrostrukturen

Die bisherigen Erkenntnisse und das darauf aufbauende Modell basieren auf Abtragsmessungen mit der in Kapitel 3 vorgestellten Meßtastermethode. Mit dieser Methode wird der (wesentliche) Materialabtrag gemessen, jedoch ist letztlich damit keine Aussage gemacht, in welchem Qualitätszustand sich die Mikrostruktur nach der Entwicklung befindet. Um diese Frage zu klären, wurden die Entwicklungszeiten gemäß der empirischen Abtragsratenformel berechnet und ein realer Resist entsprechend lange entwickelt. Die Proben waren 500 μm hoch und wurden nach dem Entwicklungsschritt für 20 min in der Spülflüssigkeit BDG gespült, getrocknet und anschließend mit einem

Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht. Beispielhaft sind einige REM-Aufnahmen nachfolgend aufgeführt.

In Abb. 4.18 ist eine Sternstruktur dargestellt, bei der die tatsächliche Entwicklungszeit um 20 % kürzer war als die berechnete Entwicklungszeit.

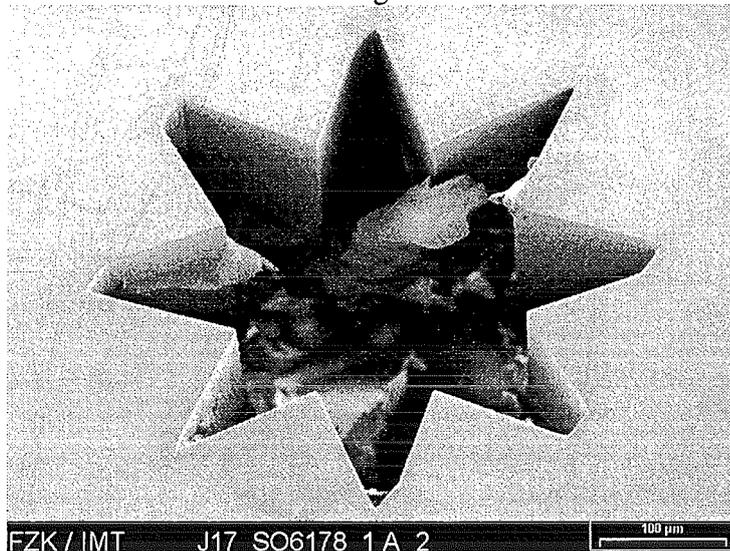


Abb. 4.18: REM-Aufnahme einer Mikrostruktur, nach einer Entwicklungszeit, die um 20 % kleiner ist als die berechnete Entwicklungszeit

Der Strukturgrund war nach dieser zu „kurzen“ Entwicklungszeit noch vollständig mit PMMA bedeckt. Dieses Ergebnis entspricht somit den Erwartungen. Für die Stern- und die Lochstruktur in Abb. 4.19 und Abb. 4.20 ist die Entwicklung genau so lange durchgeführt worden, wie es der berechneten Entwicklungszeit entsprochen hat. Gut zu erkennen ist in beiden Fällen, daß der zentrale Strukturboden vollkommen resistfrei ist. Allerdings sind - teils erhebliche - Resistablagerungen in den Ecken und Kanten der Strukturen vorhanden.

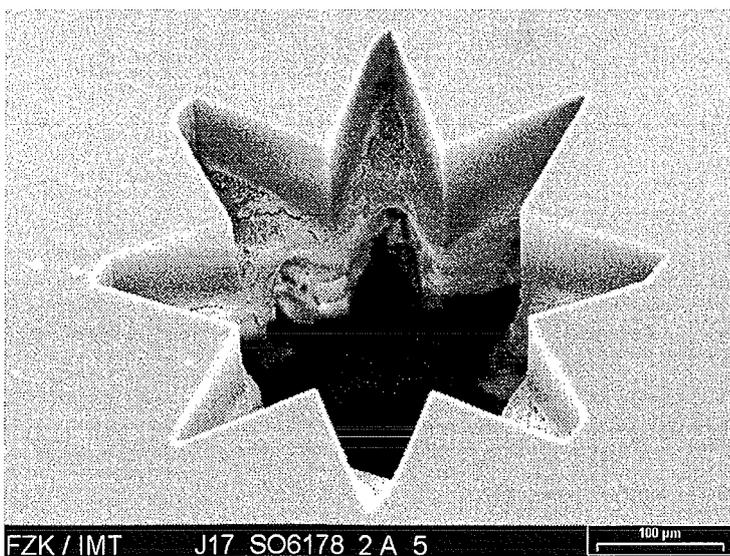


Abb. 4.19: REM-Aufnahme einer Mikrostruktur, nach einer Entwicklungszeit, die der berechneten Entwicklungszeit entspricht

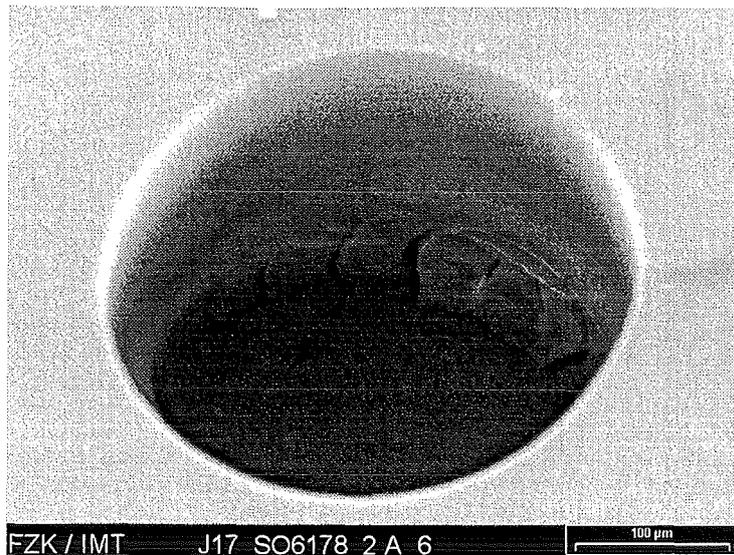


Abb. 4.20: REM-Aufnahme einer Mikrostruktur, nach einer Entwicklungszeit, die der berechneten Entwicklungszeit entspricht

Aus diesen Ergebnissen muß, in Verbindung mit den Erkenntnissen der vorherigen Kapitel, die folgende Schlußfolgerung gezogen werden: Die durch das empirische Modell berechnete Entwicklungsdauer stellen die Zeit dar, die benötigt wird, um den wesentlichen Teil des bestrahlten PMMA's zu lösen und abzutransportieren, so daß Teile des Substrats freigelegt werden. Für eine wirklich partikelfreie Entwicklung der Mikrostrukturen muß der Resist, über die berechnete Zeit hinaus, im Entwickler belassen werden. Die hierfür benötigte zusätzliche Entwicklungszeit hängt - nach ersten Ergebnissen - von der Resisthöhe und von der abgelagerten Dosis ab, so daß eine pauschale (z.B. prozentuale) Verlängerung der Entwicklungszeit nicht sachgerecht wäre. Insbesondere zeigte sich, daß in den Strukturen häufig kleinste Resistreste (die nur im Rasterelektronenmikroskop erkennbar waren) verblieben, und die herauszulösen beträchtliche zusätzliche Entwicklungszeiten erforderte. Eine Systematik, die eine Quantifizierung ermöglichen würde, konnte dabei allerdings nicht festgestellt werden, so daß auf die bildliche Darstellung partikelfreier Strukturen bewußt verzichtet wurde.

5 Abtragsverhalten bei der megaschallunterstützten Entwicklung

Wird der Entwicklungsvorgang durch Eintrag von Ultraschall in das Entwicklermedium unterstützt, so sind zusätzlich zu den bisher untersuchten Einflußparametern noch die Intensität und die Frequenz des Ultraschalls, aber auch die lateralen Abmessungen, der zu entwickelnden Struktur, zu berücksichtigen. Gerade die Vielzahl der Einflußparameter und deren mögliche Interdependenzen macht die quantitative Erfassung der Ultraschallentwicklung äußerst schwierig und umfangreich. Hinzu kommt, daß der Ultraschall im Vergleich zur Becherglasentwicklung zu einem sehr unregelmäßigen Abtrag führt. Gerade die Reproduzierbarkeit von Entwicklungsvorgängen war bei „identischen“ Proben, unter sonst gleichen Rahmenbedingungen, anfangs nicht gegeben. Erst durch umfangreiche vorbereitende Experimente konnten Entwicklungsverhältnisse gefunden werden, die aussagekräftige Erkenntnisse über die Ultraschallentwicklung lieferten. Entscheidend hierfür war, daß die Entwicklung bei niedrigen Entwicklertemperaturen und bei niedrigen Ultraschallintensitäten durchgeführt wurde, um das Ausmaß der Unregelmäßigkeiten zu reduzieren und Erkenntnisse bzgl. ultraschalltypischer Effekte zu erzielen. Die Entwicklung bei Raumtemperatur ($22 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$) und „niedriger“ Ultraschallintensität ($2 - 10 \text{ W/cm}^2$) führt zu ultraschalltypischen Entwicklungsmustern. Gerechtfertigt werden die Untersuchungen bei einer, gegenüber der Standardentwicklertemperatur von $37 \text{ }^\circ\text{C}$, niedrigeren Entwicklungstemperatur dadurch, daß die temperaturbedingte Reduzierung der Entwicklungsgeschwindigkeit durch Eintrag von Ultraschall ausgeglichen werden kann, der Vorteil einer Entwicklung bei niedrigen Temperaturen aber erhalten bleibt. Gedacht wird hierbei an eine Verbesserung der Strukturqualität infolge verminderter Spannungsrißbildung. Dies soll Abb. 5.1 verdeutlichen, in der der Abtrag identischer Proben bei unterschiedlichen Entwicklertemperaturen (21 und $37 \text{ }^\circ\text{C}$), mit den Abträgen bei Ultraschalleintrag, mit unterschiedlicher Intensität (2 und 10 W/cm^2), enthalten ist.

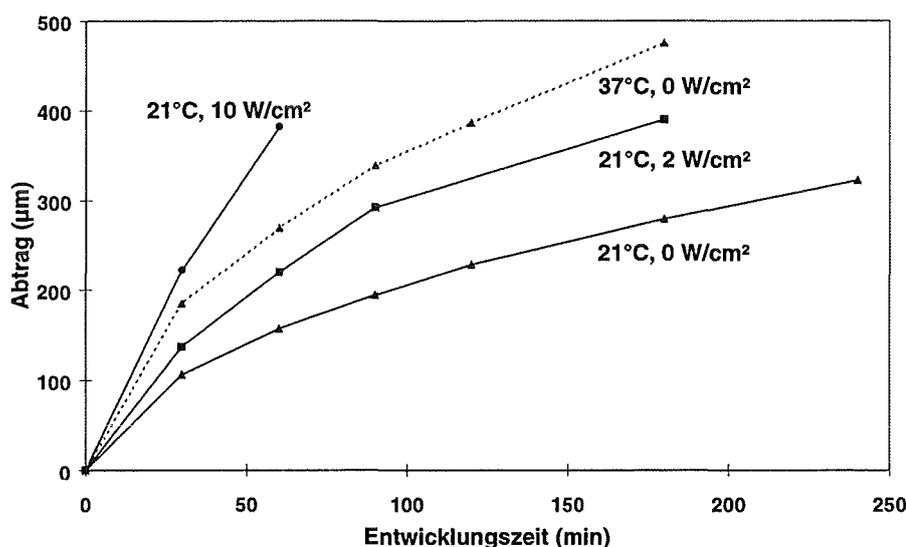


Abb. 5.1: Abtrag in Abhängigkeit von der Entwicklungszeit für unterschiedliche Entwicklertemperaturen und bei unterschiedlicher Ultraschallintensität

Durch den Einsatz von Ultraschall kann der Abtrag signifikant erhöht werden und übertrifft, bei einer Intensität von 10 W/cm^2 und einer Entwicklertemperatur von $21 \text{ }^\circ\text{C}$, sogar die erreichten Abträge einer Entwicklung mit der Standardentwicklertemperatur von $37 \text{ }^\circ\text{C}$ im ruhenden Entwickler. In den folgenden Untersuchungen zur Ultraschallentwicklung wird die Temperatur daher nicht als zu variierender Entwicklungsparameter behandelt, sondern stellt eine konstante Größe dar. Desweiteren werden grundlegende Untersuchungen zum Ultraschall berücksichtigt, die eine Ultraschallfrequenz von 1 MHz , als optimal für die Strukturqualität, nahelegt [Elkh94]; daher wird im folgenden anstelle Ultraschall der Begriff Megaschall verwendet. Die systematische Untersuchung der Einflußgrößen umfaßt somit die Parameter Geometrie, Dosis, Dosis- bzw. Strukturtiefe und Megaschallintensität.

Wie im Kapitel 2.3.1 erläutert und in Abb. 2.3 dargestellt, wurden die Megaschallentwicklungen mit einem Transducer durchgeführt, der den Resist von der Substratseite in Richtung Flüssigkeitsoberfläche beschallt. Teilweise wird in der Praxis eine Entwicklungsweise realisiert, bei der Transducer und Substrat/Resist senkrecht zur Flüssigkeitsoberfläche stehen. Der Megaschall wird bei dieser Entwicklungsweise nicht an der Flüssigkeitsoberfläche reflektiert, sondern an der Seitenwand des Beckens. Aufschlußreich ist der Vergleich von Entwicklungen, bei denen der Megaschall an unterschiedlichen Flächen reflektiert wird. Wird der Megaschall mit einer Intensität von 10 W/cm^2 derart eingetragen, daß die Schallabstrahlung gegen eine Kunststoffwand gerichtet ist, so benötigt die Entwicklung eines $30 \text{ }\mu\text{m}$ Lochs mit einer Tiefe von $350 \text{ }\mu\text{m}$ eine um 50% längere Entwicklungszeit, als wenn der Schall an der Flüssigkeitsoberfläche reflektiert wird. Der Unterschied liegt in den Verlusten durch Transmission der Schallwellen durch die Beckenwand, aufgrund derer sich eine niedrigere Energiedichte im Entwickler einstellt. Der Einfluß des Reflektors auf die Entwicklungsgeschwindigkeit zeigt deutlich, daß auch die Anordnung von Probe und Transducer grundsätzlich ein entwicklungsbestimmender Parameter ist. Die Auswirkungen einer ebenfalls möglichen Entwicklungsweise, bei der der Resist dem Megaschall direkt zugewandt ist, findet sich bei *Stransky* [Stra93], führte aber - bei den in dieser Arbeit verwendeten Megaschallintensitäten - zu einem Aufschmelzen des Resists.

Der in dieser Arbeit verwendete Tauschallgeber der Firma *SONOSYS* besteht aus vier nebeneinanderliegenden Transducern, die seriell durchgetaktet werden. Megaschall wird somit nur während eines Taktes von 2 s abgestrahlt, die folgenden 6 s entwickelt sich der Bereich schallfrei. Die Zeitangaben in dieser Arbeit beziehen sich immer auf die Gesamtverweildauer im Entwickler, so daß die effektive Beschallungsdauer bei ungefähr $1/4$ der Gesamtdauer liegt. Desweiteren soll darauf hingewiesen werden, daß in den folgenden Untersuchungen ausschließlich Proben verwendet wurden, die ausreichend kleine äußere Abmessungen hatten, um vollkommen dem Megaschallfeld ausgesetzt zu sein. Bei realen Proben ist es durchaus möglich, daß Bereiche dieser Probe geringerer bis gar keiner Megaschallintensität ausgesetzt sind.

5.1 Abhängigkeit von der Geometrie und den lateralen Abmessungen

Wegen der im Kapitel 2.3.4 aufgeführten Ultraschalleffekte und den daraus resultierenden Entwicklerströmungen, ist eine Abhängigkeit der Entwicklungsrate von der Geometrie bzw. deren lateralen Abmessungen möglich. Dieser Frage soll im folgenden nachgegangen werden, wobei die ersten grundlegenden Untersuchungen an der geometrisch einfachsten Struktur, also der Lochstruktur, durchgeführt wurden. Bei dieser muß lediglich eine einparametrische Variation, nämlich die des Lochdurchmessers, durchgeführt werden. Sie ist somit eindeutig erfaßbar.

5.1.1 Lochstrukturen

Entscheidend für die Aussagequalität sind identische Entwicklungsbedingungen für die zu untersuchenden, in ihrem Durchmesser unterschiedlichen Lochstrukturen. Dies bedeutet, daß neben dem Dosisprofil und der Entwicklertemperatur auch die Megaschallintensität für alle Lochstrukturen identisch sein muß. Während die beiden ersten Bedingungen stets gewährleistet werden können, ist die dritte Bedingung als kritisch einzustufen, da beim Megaschallfeld sowohl zeitliche, als auch räumliche Inhomogenitäten beobachtet wurden. Es stellt sich an dieser Stelle somit die Frage nach der methodisch richtigen Versuchsdurchführung. Bei einer in-situ Messung kann grundsätzlich während einer Entwicklung nur eine einzige Struktur vermessen werden. Da aber der Abtragsunterschied zwischen einzelnen Lochstrukturen entscheidend ist, muß experimentell ein neuer Weg eingeschlagen werden. Statt in-situ, wurde der Abtrag der verschiedenen Lochstrukturen bei der Megaschallentwicklung ex-situ, direkt im Anschluß an die Entwicklung, durchgeführt. Der Meßvorgang selbst dauerte bei 8 Lochstrukturen ungefähr 2 Minuten. Die vermessenen Proben wurden nicht zu weiteren Entwicklungsversuchen herangezogen, um die Entwicklungsbeeinträchtigung durch die Messung nicht auf eine sich anschließende Weiterentwicklung zu übertragen. Für die Ermittlung eines Abtragsverlaufs wurde also für jeden Entwicklungszeitpunkt eine neue unentwickelte Probe verwendet.

In Abb. 5.2 und Abb. 5.3 ist der Abtrag von Lochstrukturen unterschiedlichen Durchmessers nach Entwicklungszeiten von 20 und 30 min aufgetragen. Die Oberflächendosis betrug $17,8 \text{ kJ/cm}^3$ und in einer Tiefe von $500 \mu\text{m}$ waren $4,7 \text{ kJ/cm}^3$ abgelagert. Megaschall wurde mit einer Intensität von 2 W/cm^2 in den Entwickler ($22 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$) eingetragen. Die Messungen wurden an jeweils 3 unabhängig voneinander entwickelten Proben durchgeführt.

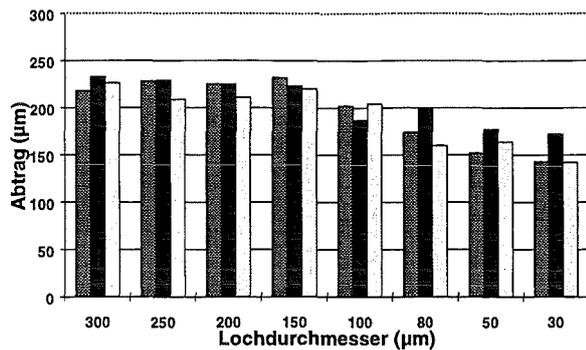


Abb. 5.2: Abträge in Abhängigkeit vom Lochdurchmesser nach einer Entwicklungszeit von 20 min für 3 unabhängige Messungen

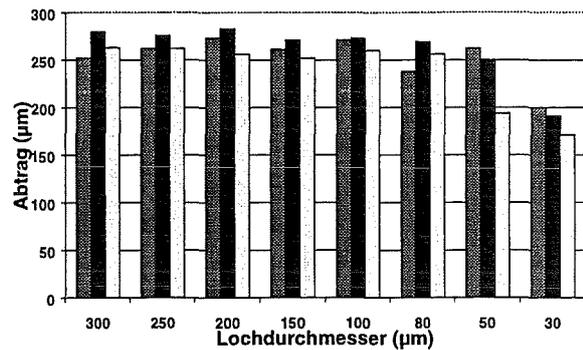


Abb. 5.3: Abträge in Abhängigkeit vom Lochdurchmesser nach einer Entwicklungszeit von 30 min für 3 unabhängige Messungen

Rein qualitativ sieht man sowohl eine Abnahme des mittleren Abtrags mit abnehmendem Lochdurchmesser, als auch verhältnismäßig große Abtragsabweichungen. In Tabelle 5.1 sind daher sowohl die arithmetischen Mittelwerte für jeden Lochdurchmesser aufgetragen, als auch die jeweilige Standardabweichung.

Durchmesser (μm)	Entwicklungszeit: 20 min		Entwicklungszeit: 30 min	
	Mittelwert (μm)	Standard- abweichung (μm)	Mittelwert (μm)	Standard- abweichung (μm)
300	226	6	265	12
250	222	9	267	7
200	220	7	271	11
150	225	5	261	8
100	198	8	268	6
80	178	16	254	13
50	164	10	235	30
30	152	14	187	12

Tab. 5.1: Abträge in Abhängigkeit vom Lochdurchmesser für zwei unterschiedliche Entwicklungszeiten von 20 min und 30 min

Für die Abträge nach 20 min ist erkennbar, daß oberhalb eines Lochdurchmesser von 150 μm der arithmetisch gemittelte Abtrag für alle Lochstrukturen innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Diese Strukturen haben durchschnittlich einen mittleren Abtrag von $(223 \pm 7) \mu\text{m}$. Dagegen sinkt der mittlere Abtrag für kleinere Durchmesser, wobei zudem noch die Lochstrukturen mit Durchmessern von 80, 50 und 30 μm deutlich höhere Abtragsunterschiede aufweisen. Nach einer Entwicklungszeit von 30 min besitzen die Lochstrukturen - oberhalb von 80 μm Durchmesser - alle den selben mittleren Abtrag, nämlich $(264 \pm 11) \mu\text{m}$. Ein deutlich geringerer Abtrag ist nur für kleinere Lochdurchmesser zu beobachten, wobei für den Lochdurchmesser von 50 μm die Standardabweichung der Abtragswerte signifikant größer ist, als bei den übrigen Lochdurchmessern. Als erstes Ergebnis kann somit festgehalten werden, daß durch den Megaschall eine Abhängigkeit von einer lateralen Abmessung induziert wird.

Dabei deutet sich an, daß mit zunehmender Entwicklungstiefe eine Abhängigkeit von der lateralen Abmessung nur noch bei immer kleiner werdenden Lochdurchmessern zu beobachten ist. Dieser spezifische Einfluß der Entwicklungstiefe soll im folgenden näher untersucht werden. In Abb. 5.5 ist die Abtragtiefe von Lochstrukturen mit Durchmessern von 300 μm bis 30 μm für verschiedene Entwicklungszeiten aufgetragen. Die Entwicklertemperatur betrug 22 ± 3 °C und die Megeschallintensität 2 W/cm². Das verwendete Dosisprofil zeigt Abb. 5.4 und weist mit 18,1 kJ/cm³ an der Oberfläche einen relativ hohen Wert auf.

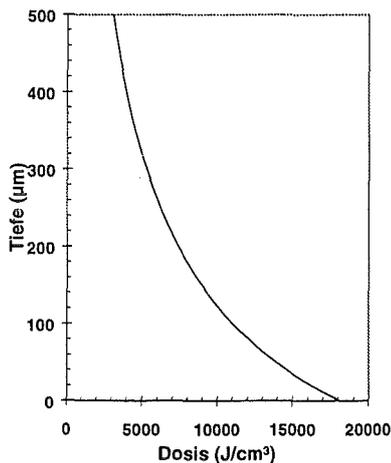


Abb. 5.4 Dosisprofil

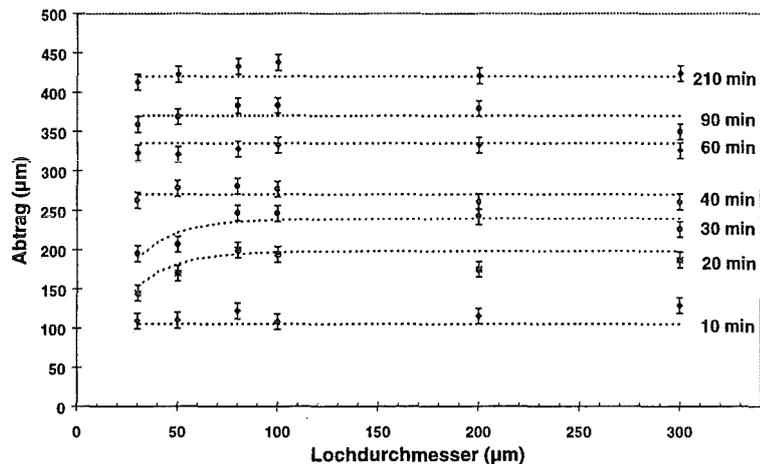


Abb. 5.5: Abtrag in Abhängigkeit vom Lochdurchmesser für unterschiedliche Entwicklungsdauern bei einer „hochdosigen“ Probe

Insgesamt können drei markante Ergebnisse festgehalten werden.

1. Für eine geringe Entwicklungstiefe, respektive Entwicklungszeit, hat der Durchmesser der Struktur keinen Einfluß auf das Entwicklungsverhalten. So ist in Abb. 5.5 nach 10 min für alle untersuchten Strukturen eine Entwicklungstiefe von ungefähr 100 μm erreicht worden.
2. Bei größeren Entwicklungstiefen hingegen zeigt sich eine Abhängigkeit vom Durchmesser. So gibt es einen bestimmten Durchmesser unterhalb dessen der Abtrag mit dem abnehmendem Lochdurchmesser abnimmt, oberhalb dessen aber das Abtragsverhalten vollkommen unabhängig vom Lochdurchmesser ist.
3. Bei weiter zunehmenden Entwicklungstiefen nimmt die Abhängigkeit vom Lochdurchmesser wieder ab.

Diese Abhängigkeit ist noch prägnanter für eine Probe mit einer Oberflächendosis von 19,3 kJ/cm³ und 4,8 kJ/cm³ in 500 μm Tiefe. Vergleichsweise sind zwei Lochstrukturen mit Durchmessern von 30 μm und 300 μm in Abb. 5.6 dargestellt. Zusätzlich ist zum direkten Vergleich der Abtragsratenverlauf einer diffusionskontrollierten Entwicklung in die Abbildung aufgenommen worden. Die Entwicklertemperatur betrug (22 ± 3) °C und die Megeschallintensität 2 W/cm². In Abb. 5.6 ist die Entwicklungsrate in Abhängigkeit von der Entwicklungstiefe für beide Strukturen aufgetragen und in Abb. 5.7, die sich daraus ergebende Differenz der Abtragstiefe in Abhängigkeit von der Entwicklungszeit. Der Abtragsverlauf

wurde an einer einzigen Probe durchgeführt. Dies hatte einen insgesamt leicht erhöhten Abtrag wegen des Meßvorgangs zur Folge.

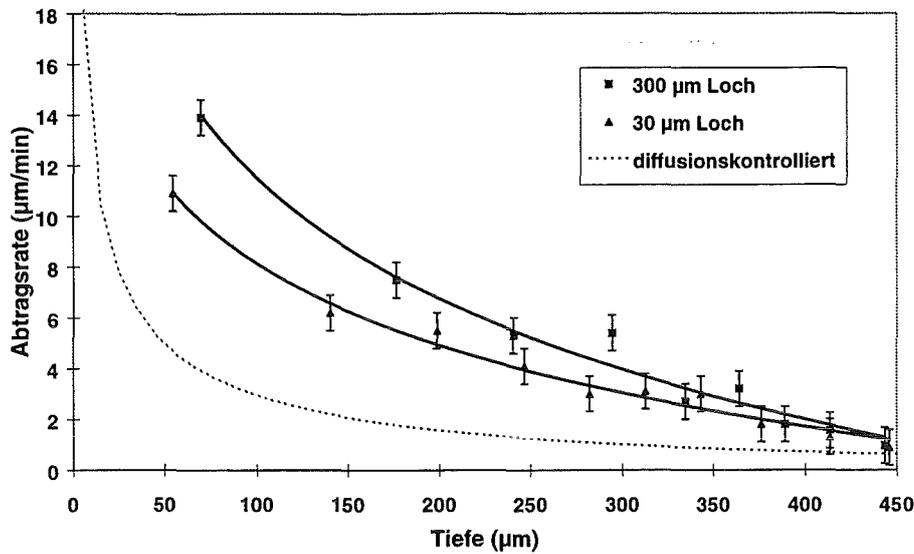


Abb. 5.6: Abtragsraten für zwei Lochstrukturen mit Durchmessern von 30 und 300 µm in Abhängigkeit von der Entwicklungstiefe

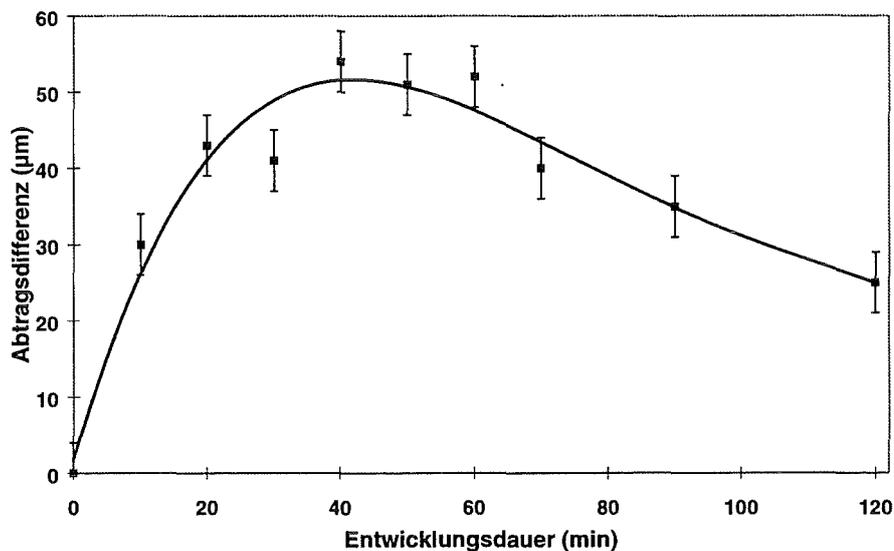


Abb.5.7: Korrespondierende Abtragsdifferenz, bei der die Lochstruktur mit einem Durchmesser von 300 µm tiefer entwickelt ist

Hierbei ist festzuhalten, daß der Einfluß der Abmessung auf die Abtragsrate mit zunehmender Entwicklungstiefe abnimmt, bis sie sich bei einer Tiefe von 350 µm entsprechen. Daraus resultiert eine Abtragsdifferenz, die bis zu einem Maximalwert zunimmt und sich dann stetig verringert. Erklärbar ist dies als Konsequenz aus dem Verlauf der Abtragsraten. Die höhere Abtragsrate des größeren Lochs zu Beginn der Entwicklung führt zu einem entsprechend höheren Abtrag gegenüber dem kleineren Loch. Die Abtragsdifferenz vergrößert sich solange, bis die Abtragsraten zwischen großem und kleinem Loch gleich werden und der Punkt der maximalen Abtragsdifferenz erreicht wird. Danach ist die Rate des kleinen Lochs - das zu

diesem Zeitpunkt erst eine geringere Tiefe erreicht hat - aufgrund der tiefenabhängigen Abtragsrate größer, als die des großen Lochs. Voraussetzung für einen derartigen „Aufholprozeß“, der letztlich zu einer Reduzierung des „Geometrieeffekts“ führt, ist ein Abtragsratenverlauf, der für beide Lochstrukturen ab einer bestimmten Tiefe zu den gleichen und stetig fallenden Abtragsraten führt. Gleiche, aber konstante Abtragsraten hingegen würden dazu führen, daß eine ausgebildete Abtragsdifferenz bestehen bliebe.

Im folgenden wurden die gleichen Experimente bei einer stufenweise verringerten Dosisbelastung durchgeführt, um den Einfluß des Parameters Dosis auf den beobachteten Effekt näher zu untersuchen. Die Ergebnisse sind inklusive Dosisprofil in den Abb. 5.8 bis Abb. 5.11 enthalten.

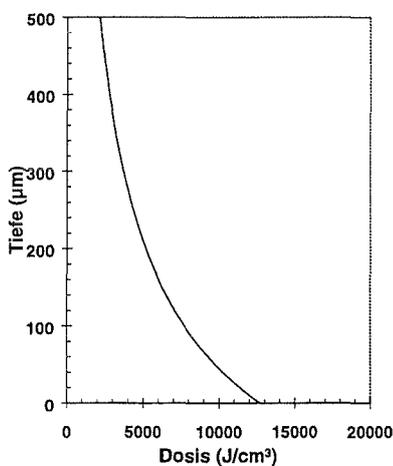


Abb. 5.8: Dosisprofil

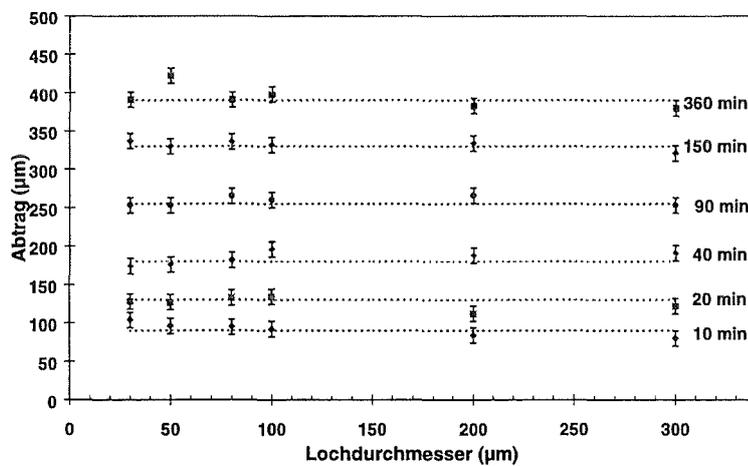


Abb. 5.9: Abtrag in Abhängigkeit vom Lochdurchmesser für unterschiedliche Entwicklungszeiten bei einer „mitteldosigen“ Probe

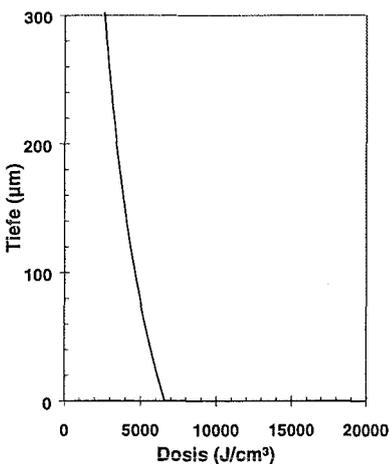


Abb. 5.10: Dosisprofil

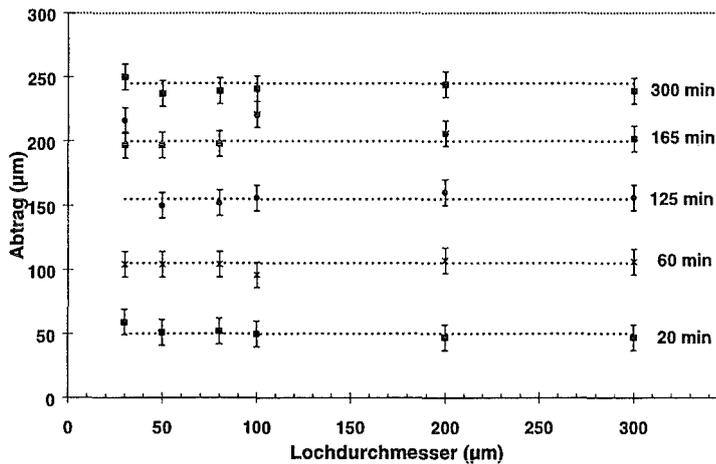


Abb. 5.11: Abtrag in Abhängigkeit vom Lochdurchmesser für verschiedene Entwicklungszeiten bei einer „niedrigdosigen“ Probe

Deutlich ist zu erkennen, daß schon bei einem „mittleren“ Dosisprofil eine mögliche Entwicklungstendenz von Löchern - mit kleinem Durchmesser hin zu kleineren

Abtragswerten - innerhalb der Fehlergrenzen für die Abtragsschwankungen liegt (Abb. 5.8 und Abb. 5.9). Bei dem „niedrigsten“ Dosisprofil (Abb. 5.10) schließlich ist zweifelsfrei keine Abhängigkeit des Abtrags mehr vom Lochdurchmesser zu erkennen; für alle Lochdurchmesser wird innerhalb der Meßgenauigkeit der selbe Abtrag erzielt (Abb. 5.11). Daraus läßt sich die Erkenntnis ableiten, daß die Abhängigkeit von der lateralen Abmessung verursacht wird durch die Höhe der abgelagerten Dosis. Ein möglicher Erklärungsansatz für dieses Phänomen wird in Kapitel 5.3 gegeben.

Insgesamt kann somit eine Abhängigkeit des Entwicklungsverhaltens von der Strukturabmessung - ab einer ausreichend hohen Dosis und hinreichend großer Strukturgröße - festgestellt werden. Zur Klärung der Frage, wie sich eine höhere Megaschallintensität auf den Geometrieeffekt auswirkt, wurde der Entwicklungsvorgang durch den Eintrag von Megaschall mit einer Intensität von 2 W/cm² und 10 W/cm² für einen Resist mit ausreichend hoher Dosis durchgeführt. In Abb. 5.13 sind zum direkten Vergleich die Abträge in Abhängigkeit vom Lochdurchmesser eingetragen. Die Abträge der selben Entwicklungszeit wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit miteinander verbunden (2 W/cm² - durchgezogene Linie; 10 W/cm² - gestrichelte Linie).

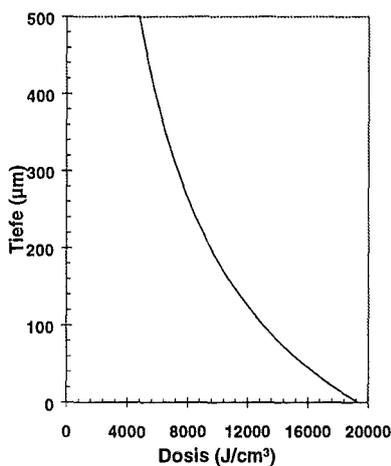


Abb. 5.12: Dosisprofil

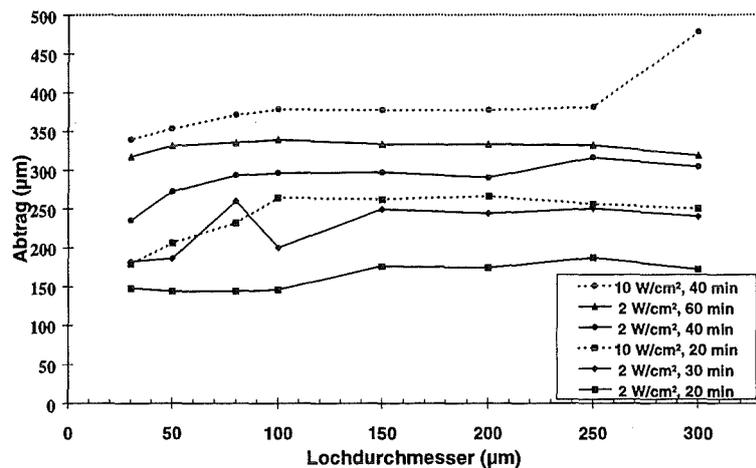


Abb. 5.13: Abtrag in Abhängigkeit vom Lochdurchmesser für verschiedene Entwicklungszeiten bei unterschiedlichen Megaschallintensitäten von 2 und 10 W/cm² und bei einer „hochdosigen“ Probe

Dabei wird deutlich, daß die höhere Megaschallintensität zu einem generell höheren Abtrag führt. Die Erhöhung der Megaschallintensität von 2 auf 10 W/cm² erhöht den Materialabtrag bei einer Lochstruktur mit einem Durchmesser von 200 µm nach einer Entwicklungszeit von 20 Minuten um 50 %. Zum anderen ist aber auch ersichtlich, daß bei höheren Megaschallintensitäten eine Abhängigkeit vom Lochdurchmesser gegeben ist. Diese hat den gleichen tiefenabhängigen Verlauf, wie bei niedrigerer Intensität. Um zu überprüfen, ob die Geometrieunabhängigkeit, die bei niedrigen Dosen und niedrigen Megaschallintensitäten beobachtet wurde, auch bei hohen Megaschallintensitäten bestehen bleibt, ist das Ergebnis eines entsprechenden Versuchs in Abb. 5.15 eingetragen.

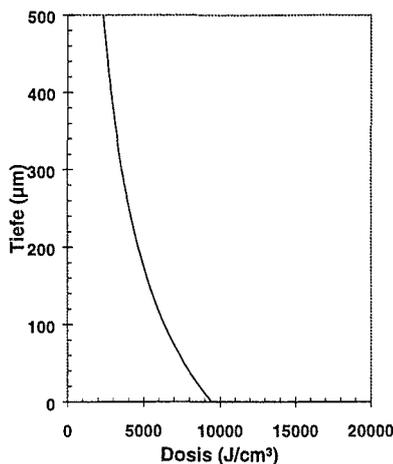


Abb. 5.14: Dosisprofil

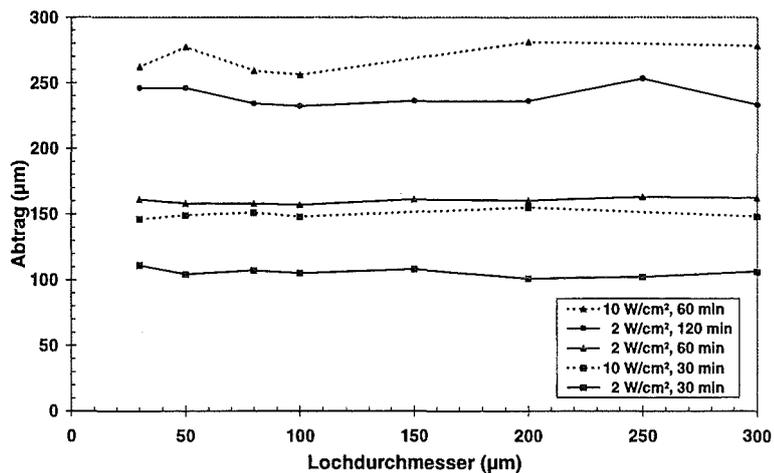


Abb. 5.15: Abtrag in Abhängigkeit vom Lochdurchmesser für verschiedene Entwicklungszeiten bei unterschiedlichen Megaschallintensitäten von 2 und 10 W/cm² und bei einer „niedrigdosigen“ Probe

Auch hier ist eine Erhöhung des Abtrags als Folge der höheren Megaschallintensität zu beobachten. Allerdings hat auch die hohe Intensität keine Auswirkung auf die Abhängigkeit vom Lochdurchmesser.

Insgesamt lassen sich die beobachteten Ergebnisse wie folgt zusammenfassen: Eine Abhängigkeit des Abtrags von der lateralen Abmessung läßt sich für die gemessenen lateralen Abmessungen nur für höhere Dosen feststellen, so daß der Effekt dosisabhängig ist. Der Zusammenhang mit der Dosis soll im Kapitel 5.2 näher untersucht werden. Festzuhalten ist aber, daß die kritische Dosis von 5 - 7 kJ/cm³ in einer Tiefe von mehr als 150 µm erreicht werden muß, damit die Abtragsraten der kleinen Lochstrukturen hinter den größeren zurückbleibt.

5.1.2 Grabenstrukturen und Ringstrukturen

Als nächstes gilt es zu überprüfen, ob die bei den Lochstrukturen gewonnenen Erkenntnisse auch auf andere Geometrietypen übertragbar sind, und wenn, in welcher Art und Weise. Dazu sollen in diesem Kapitel zwei weitere grundlegende Geometrien, die Graben- und die Ringstrukturen systematisch untersucht werden. In einem ersten Schritt wird die jeweilige Abhängigkeit von der spezifischen lateralen Abmessung untersucht. Bei den Gräben ist dies Länge und Breite und bei den Ringstrukturen die Ringbreite.

Ein charakteristisches Phänomen, das sich schon bei den untersuchten Lochstrukturen mit einem Durchmesser von 300 µm andeutete, ist, daß sich bei Strukturen mit einer großen Querschnittsfläche ein deutlicher Unterschied im Abtragsniveau innerhalb einer Struktur zeigt, wie es bei der Becherglasentwicklung, in dieser Ausprägung, nicht zu beobachten ist. Während der „Boden“ der Mikrostruktur, die in einem ruhenden Entwickler entwickelt wurde, relativ eben ist, kommt durch den Einsatz von Megaschall eine sehr ungleichmäßige

Phasengrenze von PMMA und Entwickler zustande. Eventuell werden durch die Megaschallwirkung größere Polymerverbunde aus dem Resist herausgerissen. Es ist somit bei großflächigen Strukturen absolut notwendig, den Abtrag an mehreren Stellen zu ermitteln. Ein Beispiel für Abtragsunterschiede bei Grabenstrukturen findet sich in der Abb. 5.16.

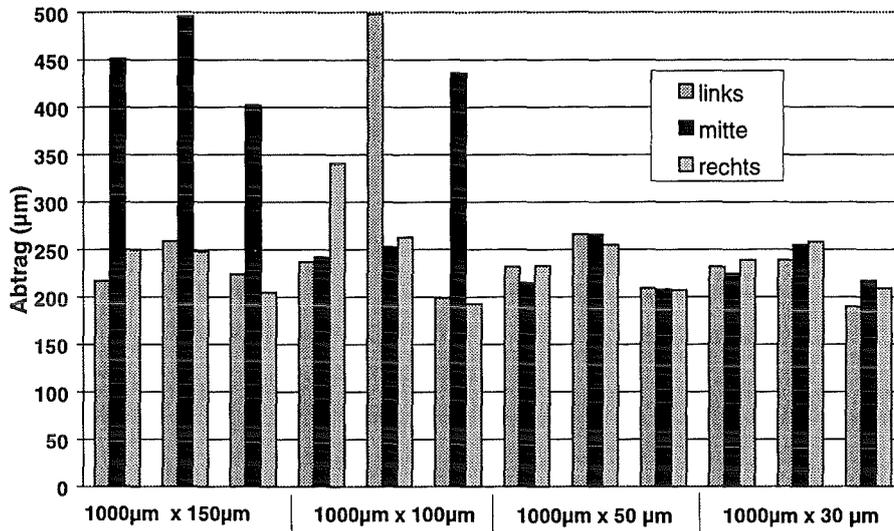


Abb. 5.16: Abträge innerhalb einer Grabenstruktur mit Grabenlänge von 1000 µm und Grabenbreiten von 150 bis 30 µm nach einer Entwicklungszeit von 20 min und 2 W/cm²

Deutlich ist zu erkennen, daß die Abtragsunterschiede innerhalb einer sehr großflächigen Struktur mitunter 200 µm betragen können und statistisch verteilt sind. Mit abnehmender Oberfläche gehen auch die Abtragsunterschiede zurück. Die verwendete Probe hatte eine Oberflächendosis von 18,5 kJ/cm³ und in einer Tiefe von 500 µm betrug die abgelagerte Dosis 4,2 kJ/cm². Wurde eine geringere Dosis abgelagert, so verringerten sich auch Abtragsunterschiede.

Es stellt sich somit die Frage, wie die quantitative Erfassung des Abtragsverhaltens bei „großflächigen“ Strukturen zu realisieren ist. Orientiert man sich an der Zielsetzung dieser Arbeit, so ist das entscheidende Kriterium für den Abtragsverlauf die vollständige Entwicklung einer Struktur, also der Zustand, bei dem das gesamte Resistmaterial bereits gelöst und abtransportiert worden ist. Es ist somit geboten, für die weitere Auswertung nur die minimalen Abtragswerte zu verwenden. Einen deutlichen Hinweis auf Gesetzmäßigkeiten, liefert schon Abb. 5.16. Denn die niedrigsten Abtragswerte liegen für alle Strukturen auf einem vergleichbaren Niveau von (223 ± 22) µm. Daraus kann die Schlußfolgerung gezogen werden, daß der minimale Abtrag den Normalfall darstellt und die höheren Abträge eher auf Unregelmäßigkeiten zurückführbar sind.

In Abb. 5.17 ist der minimale Abtrag bei Grabenstrukturen mit unterschiedlichen Breiten- und Längenabmessungen dargestellt. Verwendet wurde ein Dosisprofil (Abb. 5.4), bei dem sich auch schon bei den Lochstrukturen der Einfluß der lateralen Abmessung gezeigt hatte.

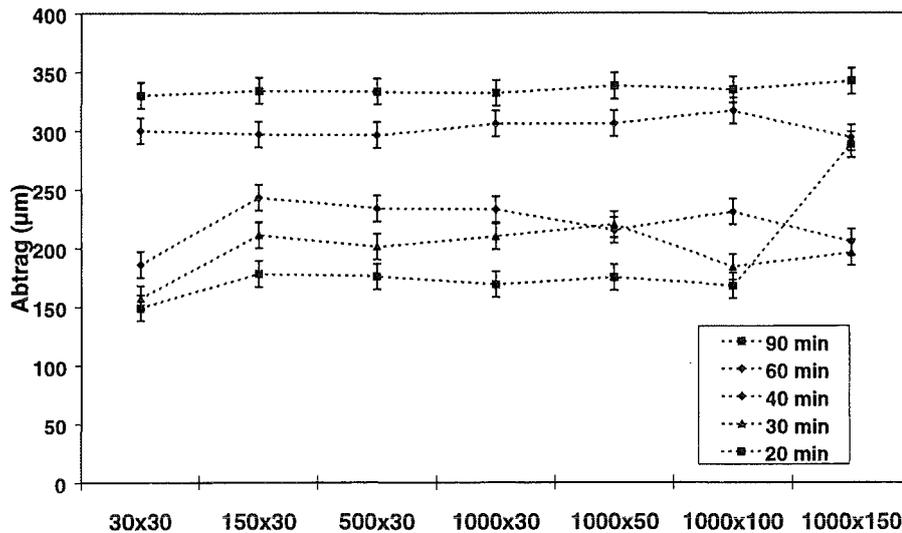


Abb. 5.17: Minimaler Abtrag in Grabenstrukturen in Abhängigkeit von der Grabenlänge und der Grabenbreite nach unterschiedlichen Entwicklungszeiten

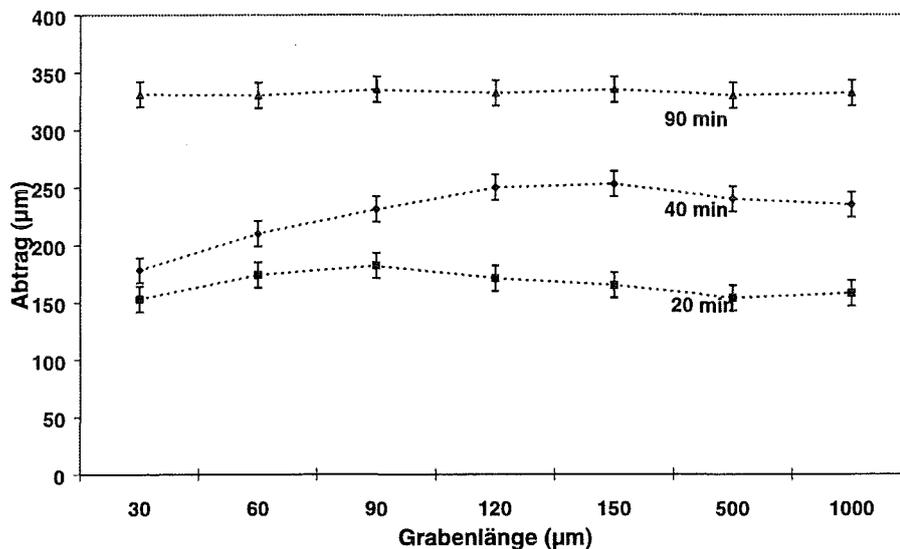


Abb. 5.18: Minimaler Abtrag in Grabenstrukturen mit einer Grabenbreite von 30 µm und Grabenlängen zwischen 1000 bis 30 µm nach unterschiedlichen Entwicklungszeiten

Wie gut zu erkennen ist, zeigen Grabenstrukturen oberhalb einer Größe von ungefähr $150 \times 30 \mu\text{m}^2$ ein nahezu identisches Abtragsverhalten. Unterhalb dieser Größe macht sich eine Abhängigkeit von der lateralen Abmessung bemerkbar. In Abb. 5.18 sind die Ergebnisse von Grabenstrukturen einer konstanten Breite von $30 \mu\text{m}$ und Längen von $30 \mu\text{m}$ bis $1000 \mu\text{m}$ für Entwicklungszeiten von 20 und 40 min dargestellt. Analog zu den Ergebnissen bei Lochstrukturen wird auch bei den Grabenstrukturen das Abtragsverhalten ab einer bestimmten Abmessung unabhängig von der Abmessung. Unterhalb dieser Abmessung zeigt sich deutlich eine Abhängigkeit, die qualitativ genau dem bei den Lochstrukturen beobachteten Verhalten entspricht: Der Materialabtrag ist abhängig von der lateralen Abmessung, die wiederum von der Entwicklungstiefe abhängig ist.

Als weiteren grundlegenden Geometriety wurden die Ringstrukturen untersucht. Ein repräsentatives Beispiel ist in Abb. 5.20 enthalten.

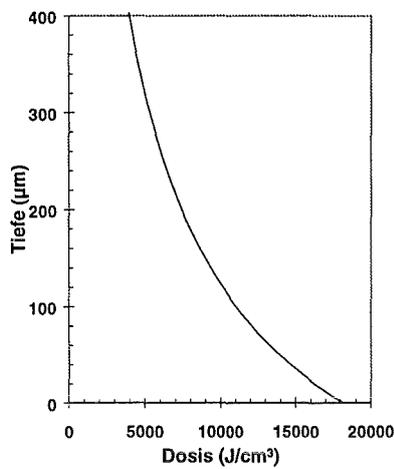


Abb. 5.19: Dosisprofil

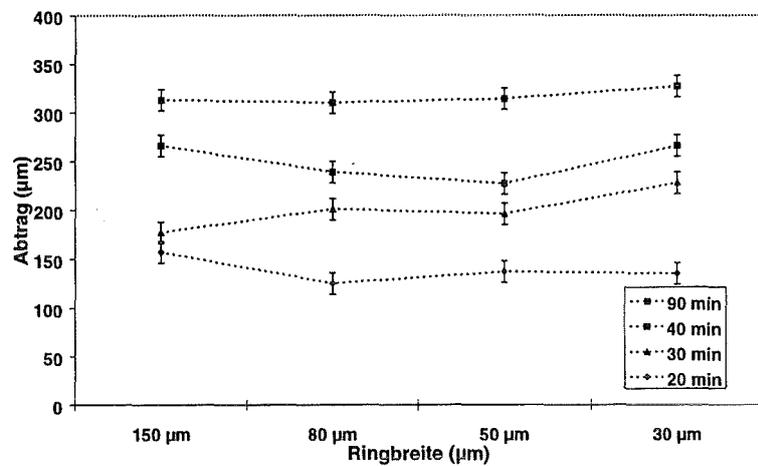


Abb. 5.20: Abtrag von Ringstrukturen in Abhängigkeit von der Ringbreite nach unterschiedlichen Entwicklungszeiten

Bei den Ringstrukturen gibt es im meßbaren Bereich - bis zu einer Ringbreite von 30 μm - keine erkennbare Abhängigkeit von der Ringbreite. Der Grund hierfür könnte darin bestehen, daß nicht die Ringbreite selbst die entwicklungsbestimmende laterale Abmessung darstellt, sondern zusätzlich die gesamte Ringlänge berücksichtigt werden muß. So ergibt sich bei einem Verhältnis von Innen- zu Außenradius von 0,75 ein äußerer Ringumfang von 120 μm (bei einer Grabenstruktur mit dieser Grabenlänge war ebenfalls noch kein beschränkender Einfluß der lateralen Abmessung feststellbar).

5.1.3 Vergleich des Abtragsverlaufs bei unterschiedlichen Geometrien

Um ein konsistentes Bild zu erhalten, ist es notwendig, den Abtragsverlauf unterschiedlicher Geometrien zu vergleichen. Schon bei den Lochstrukturen hatte sich angedeutet, daß oberhalb eines „kritischen Durchmessers“ der Abtrag unabhängig vom Lochdurchmesser war. Gleiches zeigte sich auch bei den Grabenstrukturen, bei denen die großflächigen Strukturen nahezu identische minimale Abträge verzeichneten. Es muß somit die Frage beantwortet werden, ob es in diesem „unkritischen Bereich“ zu gleichen Abtragsverläufen kommt, unabhängig von der zu entwickelnden Geometrie.

In Abb. 5.21 ist der „abmessungsunabhängige“ Abtragsverlauf einer Lochstruktur und einer Grabenstruktur eingetragen, wobei das Dosisprofil des zugrundeliegenden Resists, oberhalb der für den Geometrieeffekt kritischen Dosis lag.

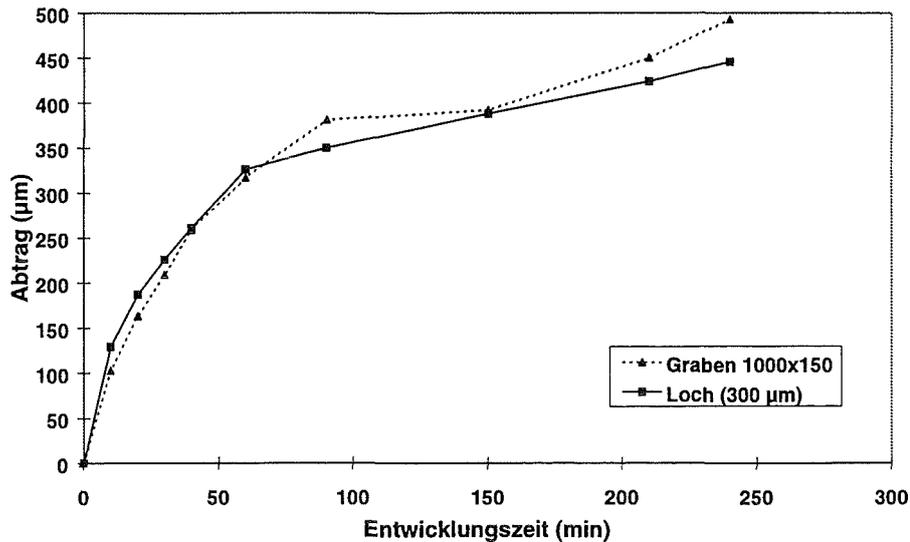


Abb. 5.21: Vergleich der Abtragsverläufe einer Lochstruktur und einer Grabenstruktur, die unter identischen Bedingungen bestrahlt und entwickelt wurden - „hochdosige“ Probe

Die Abbildung zeigt deutlich, daß sich die beiden Abtragsverläufe entsprechen. Unregelmäßigkeiten im Abtragsverlauf sind darauf zurückzuführen, daß jeder Abtragswert aus einer eigenen Probe gewonnen wurde. Die deutlich höhere Entwicklungstiefe bei der Grabenstruktur zum Ende der Entwicklung, ist hingegen auf megaschallbedingte Unregelmäßigkeiten zurückzuführen. So handelt es sich bei der Grabenstruktur z.B. um eine wesentlich großflächigere Probe. Bei großflächigen Proben wurden Abtragsunregelmäßigkeiten jedoch grundsätzlich häufiger beobachtet. In Abb. 5.22 ist schließlich der Abtragsverlauf unterschiedlicher Geometrien mit verschiedenen Abmessungen bei einer niedrigdosigen Probe eingetragen.

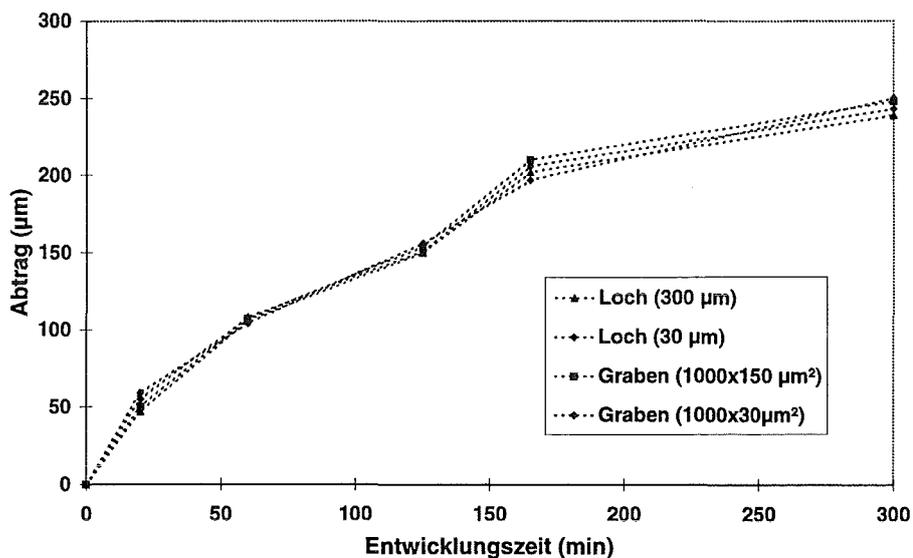


Abb. 5.22: Vergleich der Abtragsverläufe von Lochstrukturen und Grabenstrukturen, die unter identischen Bedingungen bestrahlt und entwickelt wurden - „niedrigdosige“ Probe

Auch hierbei ist deutlich zu erkennen, daß alle Strukturen einen nahezu identischen Abtragsverlauf besitzen. Weder die Art der Geometrie (Lochstruktur versus Grabenstruktur) noch deren unterschiedliche Abmessungen (Lochstruktur mit 30 μm Durchmesser versus Lochstruktur mit 300 μm Durchmesser) haben einen erkennbaren Einfluß auf das Abtragsverhalten.

Insgesamt kann festgehalten werden, daß bei Eintrag von Megaschall zwar ein dosisabhängiger Geometrieeffekt entsteht, dieser aber nur unterhalb einer bestimmten lateralen Abmessung beobachtet werden kann. Oberhalb dieser Abmessung ist keine Abhängigkeit feststellbar. Dennoch soll nochmals besonders hervorgehoben werden, daß bei der Megaschallentwicklung starke Abtragsschwankungen, innerhalb einer Reihe von gleichartigen Messungen, zu beobachten sind.

5.2 Abhängigkeit von der Dosis und der Dositiefe

Die im vorigen Kapitel durchgeführten Untersuchungen sollen im folgenden die Beantwortung der Frage nach einem allgemeinen Zusammenhang von der abgelagerten Dosis und der erzielten Abtragsrate ermöglichen. Dazu wird die Erkenntnis genutzt, daß oberhalb einer bestimmten lateralen Strukturgröße, auch für hochdosierte Proben, das Entwicklungsverhalten strukturunabhängig ist. Im folgenden soll untersucht werden, wie die Entwicklungsrate von der abgelagerten Dosis abhängt, wenn in den Entwickler Megaschall mit einer Leistung von 2 W/cm^2 eingetragen wird. Die Dosisprofile der dafür verwendeten Resists sind in Abb. 5.23 enthalten. Die korrespondierenden Abtragsraten in Abb. 5.24.

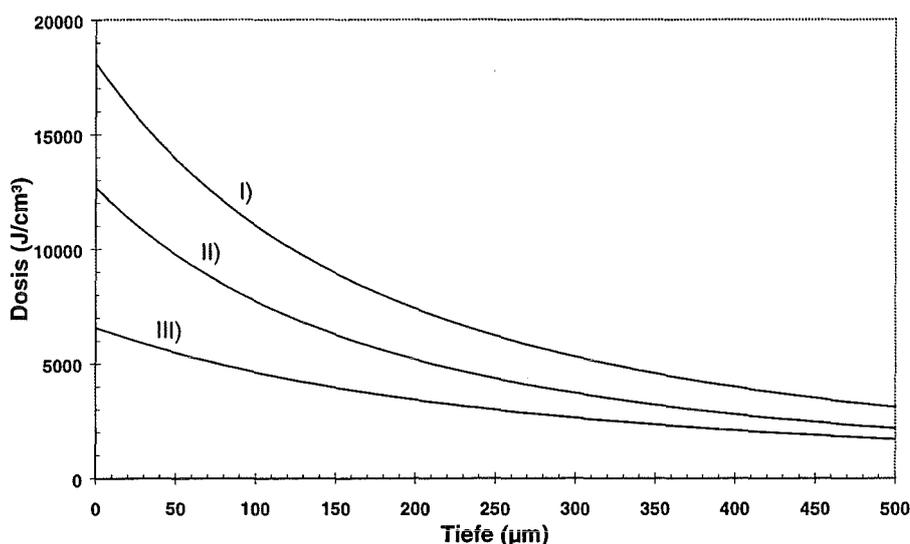


Abb.5.23: Dosisprofile der Resists, an denen die Experimente zum Einfluß der Dositiefe durchgeführt wurden

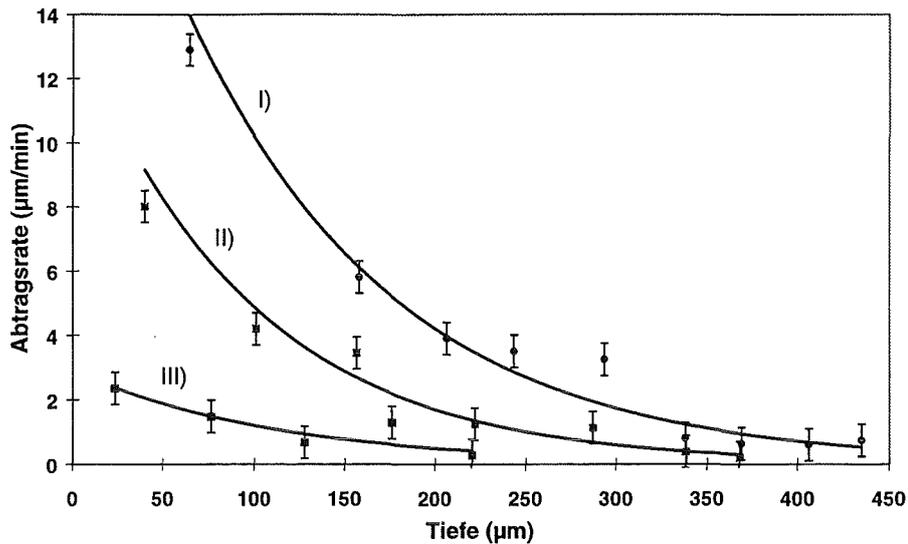


Abb. 5.24: Zu den Dosisprofilen in Abb. 5.23 korrespondierende Abtragsraten in Abhängigkeit von der Tiefe

Je höher die abgelagerte Dosis ist, desto höher ist auch die Abtragsrate, wie dies deutlich aus Abb. 5.23 und 5.24 hervorgeht. Da also, wie bei der Becherglasentwicklung, die Entwicklungsgeschwindigkeit auch bei Eintrag von Megashall mit einer Intensität von 2 W/cm^2 von der abgelagerten Dosis bestimmt wird, soll nun untersucht werden, ob auch die Dosis- bzw. Strukturtiefe sie beeinflusst. Dazu ist in Abb. 5.25 die Abtragsrate in Abhängigkeit von der Dosis aufgetragen, wobei zu beachten ist, daß die einzelnen Dosiswerte in unterschiedlichen Tiefen abgelagert worden sind.

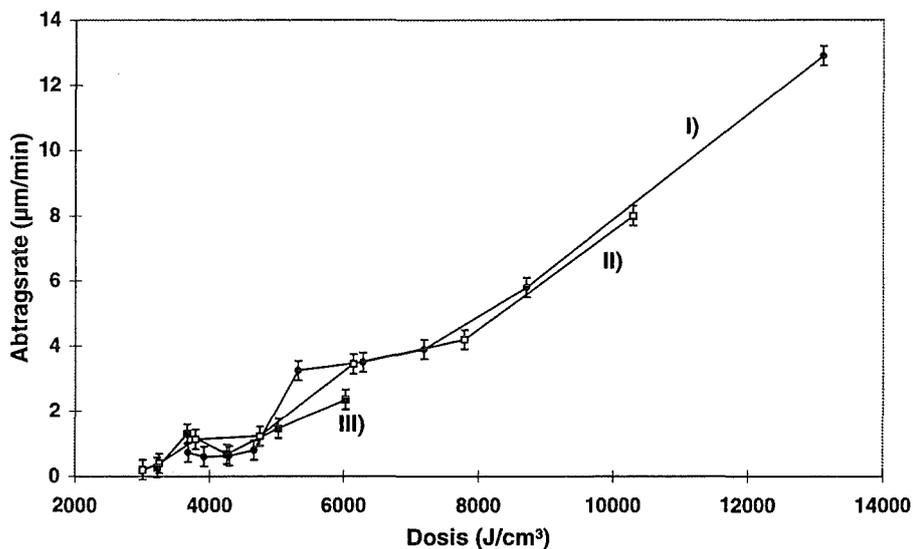


Abb. 5.25: Vergleich der Abtragsraten in Abhängigkeit von der Dosis für die drei Proben, in denen die jeweiligen Dosiswerte in unterschiedlichen Resistiefen abgelagert wurden

Wie gut erkennbar - insbesondere im Vergleich zu der Becherglasentwicklung (Abb. 4.11) - hat die Dosistiefe keinen signifikanten Einfluß auf die Abtragsrate, sondern die Abtragsrate scheint einzig eine Funktion der Dosis zu sein. Diese Vereinfachung nutzend, soll versucht

werden, diesen Zusammenhang quantitativ zu erfassen. Die Ergebnisse weiterer zu diesem Zwecke durchgeführter Messungen sind in Abb. 5.26 enthalten. Die zueinandergehörenden Meßpunkte sind nicht miteinander verbunden. Trotz der relativ großen Streuung zeigte sich hierbei keine Systematik hinsichtlich einer Tiefenabhängigkeit der Abtragsrate.

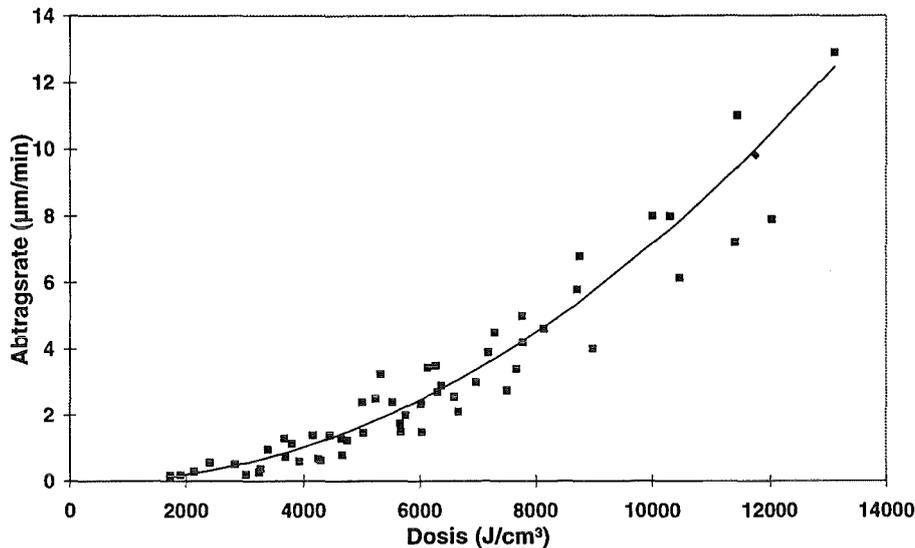


Abb. 5.26: Abtragsrate in Abhängigkeit von der Dosis bei einer Megaschallintensität von 2 W/cm²

Die Abtragsrate in Abhängigkeit von der Dosis D bei einer Megaschallintensität von 2 W/cm² und bei einer Entwicklertemperatur von (23 ± 3) °C kann für einen Dosisbereich von 1,7 kJ/cm³ bis 13 kJ/cm³ durch die nachstehende einfache Gleichung beschrieben werden:

$$\text{Rate}(D) = a \cdot D^2 + b \cdot D + c \quad (5.1)$$

mit

$$a = 7,5748 \cdot 10^{-8} \frac{\mu\text{m} \cdot \text{cm}^6}{\text{min} \cdot \text{J}^2}, \quad b = -0,00004 \frac{\mu\text{m} \cdot \text{cm}^3}{\text{min} \cdot \text{J}}, \quad c = -0,02318 \frac{\mu\text{m}}{\text{min}}$$

Mit der aufgestellten Ratengleichung soll der Abtragsverlauf von drei unterschiedlich bestrahlten Proben simuliert werden, die unter einem Megaschalleintrag von 2 W/cm² entwickelt wurden. Das Ergebnis ist in Abb. 5.27 enthalten.

Deutlich ist zu erkennen, daß der Abtragsverlauf für eine Megaschallintensität von 2 W/cm² durch diese einfache Funktion gut beschreibbar ist. Weitere Untersuchungen sollen zeigen, welchen Einfluß eine höhere Megaschallintensität auf das Entwicklungsverhalten hat. Dazu wurde in den weiteren Experimenten die 5-fache Megaschalleistung von 10 W/cm² in den Entwickler eingetragen. Der Entwickler hatte eine Temperatur von ca. (23 ± 3) °C. Gemessen wurde wiederum der Abtrag in ausreichend großen Strukturen, so daß die Ergebnisse wiederum frei sind vom Einfluß der Abmessung.

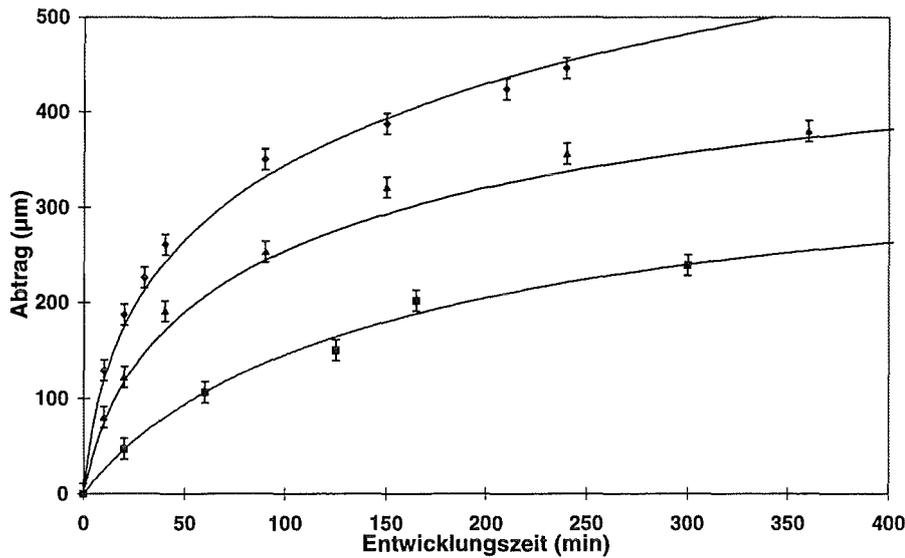


Abb. 5.27: Vergleich zwischen realen Abtragsverläufen (Meßpunkte) und simulierten Abtragsverläufen (durchgezogene Linien) für eine Megaschallintensität von 2 W/cm^2

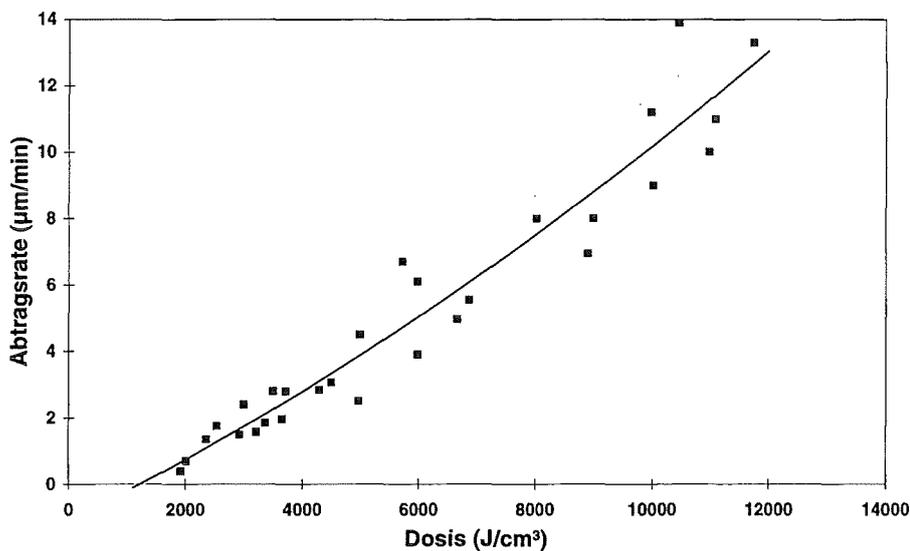


Abb. 5.28: Abhängigkeit der Abtragsrate von der Dosis bei einer Megaschallintensität von 10 W/cm^2

Auch für eine Megaschalleistung von 10 W/cm^2 wurde die Abtragsrate in Abhängigkeit von der Dosis und mit dem selben funktionalen Zusammenhang ermittelt. Die Parameter für eine Entwicklertemperatur von $(23 \pm 3)^\circ\text{C}$ wurden für einen Dosisbereich von 2 bis 12 kJ/cm^3 bestimmt und lauten:

$$a = 2,5732 \cdot 10^{-8} \frac{\mu\text{m} \cdot \text{cm}^6}{\text{min} \cdot \text{J}^2}; \quad b = 0,00087 \frac{\mu\text{m} \cdot \text{cm}^3}{\text{min} \cdot \text{J}}; \quad c = -1,1055 \frac{\mu\text{m}}{\text{min}}$$

Der vorangegangenen Methode entsprechend, wurde auch für die höhere Megaschallintensität der Abtragsverlauf auf der Basis der entsprechenden Raten-Dosis-Funktion berechnet und mit dem realen Ablauf konkreter Mikrostrukturen verglichen. Das Ergebnis ist in Abb. 5.29 dargestellt.

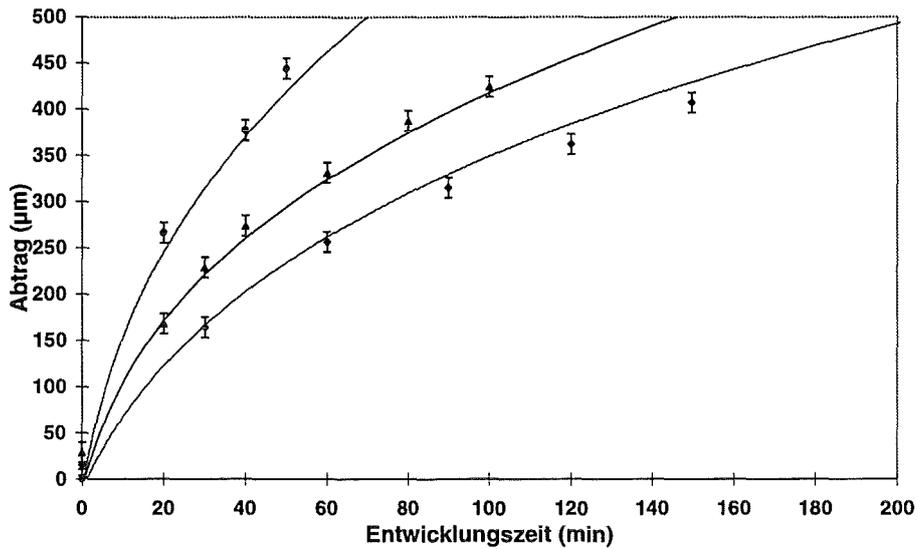


Abb. 5.29: Vergleich zwischen realen Abtragsverläufen (Meßpunkte) und simulierten Abtragsverläufen (durchgezogene Linien) für eine Megaschallintensität von 10 W/cm^2

Auch hierbei zeigt sich eine befriedigende Übereinstimmung zwischen den Meßwerten und den berechneten Werten. Dennoch sind beim Megaschall immer wieder Unregelmäßigkeiten im Abtragsverlauf zu beobachten. Ein besonders erstaunliches Beispiel ist in Abb. 5.30 enthalten. Aufgetragen ist der Abtragsverlauf einer bei 22 °C und 2 W/cm^2 entwickelte Probe und der für das Dosisprofil simulierte Abtragsverlauf.

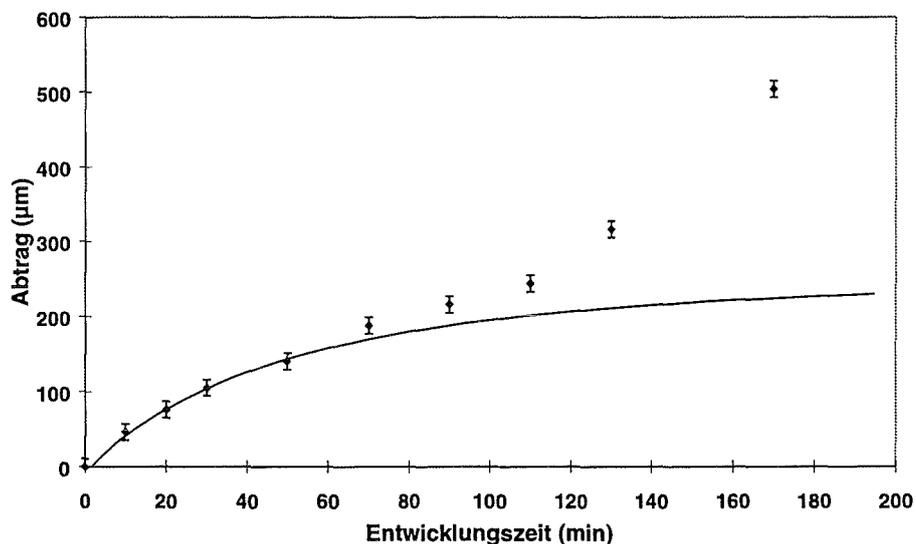


Abb. 5.30: Realer und simulierter Abtragsverlauf für eine Megaschallentwicklung einer Intensität von 2 W/cm^2

Während der simulierte mit dem tatsächlichen Abtragsverlauf während der ersten 50 Minuten identisch ist, kommt es danach zu einer Erhöhung des tatsächlichen Abtrags. Besonders hervorhebenswert ist hierbei, daß nach 110 min bzw. ungefähr 250 µm der Abtrag deutlich - und bis zum Substrat bei 500 µm Resisttiefe - zunimmt. Der Grund hierfür könnte ein Riß im

bestrahlten Bereich sein, der bei 300 μm beginnt und bis zum Substratboden reicht und der dem Entwickler eine größere Angriffsfläche bietet.

Die Einbeziehung des dosisunabhängigen Fitparameters in der Ratengleichung ermöglicht die Bestimmung einer Mindestdosis, die überschritten werden muß, damit ein Materialabtrag stattfinden kann. Diese Mindestdosis liegt bei der mit 2 W/cm^2 beschallten Probe bei ca. $(0,9 \pm 0,7) \text{ kJ}/\text{cm}^3$ und bei der 10 W/cm^2 beschallten Probe bei ca. $(1,2 \pm 0,8) \text{ kJ}/\text{cm}^3$. Um einen vergleichbaren Wert für eine Becherglasentwicklung zu bekommen, wurden mehrere Resists über 120 Stunden bei Raumtemperatur entwickelt und anschließend der Abtrag ermittelt. Der zu dem Abtragswert korrespondierende Dosiswert liegt bei $(1,3 \pm 0,2) \text{ kJ}/\text{cm}^3$. Dieser Wert entspricht, innerhalb der Fehlergrenzen, dem von *Feiertag* ermittelten von $(1,5 \pm 0,2) \text{ kJ}/\text{cm}^3$ [Feie96]. Eine offensichtliche Erkenntnis ist damit, daß der Eintrag von Megaschall nicht zu einer signifikant niedrigeren Mindestdosis führt, die eventuell durch ultraschallinduzierte Materialerosion hervorgerufen werden könnte. Die Mindestdosis stellt sehr wahrscheinlich einen von der Entwicklungsart unabhängigen Entwicklungsparameter dar.

5.3 Erklärungsansätze für das Entwicklungsverhalten bei der Megaschallentwicklung

Im folgenden sollen Erklärungsansätze für die in diesem Kapitel ermittelten Ultraschallphänomene gegeben werden. Zur Vereinfachung wird diese Diskussion auf der Basis der Ergebnisse der Lochstrukturen durchgeführt. In Abb. 5.31 ist das Entwicklungsverhalten hochdosiger Proben schematisch dargestellt.

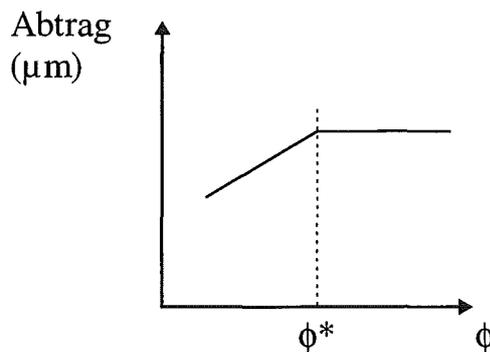


Abb. 5.31: Abhängigkeit des Abtrags vom Lochdurchmesser (prinzipielle Verdeutlichung)

Unterhalb eines charakteristischen Lochdurchmessers ϕ^* wird der erzielte Abtrag geringer. Für größere Durchmesser ist keine Abhängigkeit mehr zu beobachten.

Bei einer Erklärung muß beachtet werden, daß der Megaschall keine konstante, gerichtete Strömung hervorruft, sondern ein periodisch wechselnder Strömungsvorgang ist. *Landau* behandelt ein ähnlich gelagertes Problem, bei dem die Auswirkung eines zeitlich harmonisch

variierenden Druckgradienten auf eine Flüssigkeit - zwischen zwei parallelen Platten mit dem Abstand h - anhand der mittleren Strömungsgeschwindigkeit berechnet wird [Land59]. Der Druckgradient verläuft hierbei parallel zu der Plattenanordnung. Das Ergebnis für den von Landau behandelten Fall wird besonders gut durch zwei Grenzfälle wiedergegeben:

- Für $h/\delta \ll 1$ ist die mittlere Geschwindigkeit proportional zum Quadrat des Abstands der Platten. Hierbei ist $\delta = \sqrt{\frac{2\nu}{\omega}}$, mit ν als kinematischer Viskosität und der Kreisfrequenz ω .
- Für $h/\delta \gg 1$ hingegen ist die mittlere Geschwindigkeit unabhängig vom Plattenabstand.

Für gleichbleibende Viskosität und Frequenz existiert somit ein bestimmter Plattenabstand h^* , unterhalb dessen die Strömungsgeschwindigkeit eine Abhängigkeit vom Plattenabstand besitzt, während oberhalb von h^* der Plattenabstand nicht mehr relevant für die Strömungsgeschwindigkeit ist. Das Ergebnis stimmt somit rein qualitativ mit dem von der megaschallunterstützten Entwicklung von Lochstrukturen überein. Allerdings errechnet sich, mit einer kinematischen Viskosität $\nu = 9 \text{ mm}^2/\text{s}$ für reinen GG-Entwickler bei $21 \text{ }^\circ\text{C}$ und Megaschall einer Frequenz von 1 MHz , ein Abstand von nur $2 \text{ }\mu\text{m}$, oberhalb dessen keine Abhängigkeit vom Seitenwandabstand auftritt. Beobachtet wurde eine derartige Abhängigkeit bei Lochstrukturen, allerdings bis zu einem Durchmesser von $100 \text{ }\mu\text{m}$. Als Ursache für diese erhebliche Abweichung kommen folgende Gründe in Frage:

- Die betrachtete reale Struktur ist im Unterschied zum verwendeten Beispiel sowohl seitlich, als auch zur Megaschallseite hin, begrenzt.
- Es darf nicht von reinem GG-Entwickler ausgegangen werden, sondern es muß berücksichtigt werden, daß im GG-Entwickler PMMA gelöst ist, so daß von einer sehr viel höheren Viskosität ausgegangen werden muß.

Die behandelte Abhängigkeit wird aber nur bei einer ausreichend hohen abgelagerten Dosis beobachtet, bei „niedrigeren“ Dosen hingegen ist der Abtrag vollkommen unabhängig vom Lochdurchmesser. Eine höhere abgelagerte Dosis führt zu einem niedrigeren Molekulargewicht (siehe Formel 2.1). Im Falle einer konstanten gelösten Polymermenge führt dies zu einer niedrigeren Viskosität des Entwickler/Polymer-Systems. Berücksichtigt man, daß bei der höheren Dosis die Abtragsrate wesentlich höher ist, die Beladung des Entwicklers mit PMMA somit steigt, so ist von einer Erhöhung der Viskosität des Entwicklers auszugehen. Die Bedingung für eine Abhängigkeit vom Durchmesser $h/\delta \ll 1$ wird damit für höhere Dosen im Vergleich besser erfüllt, als für Proben, die mit niedriger Dosis bestrahlt wurden. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 5.32 dargestellt.

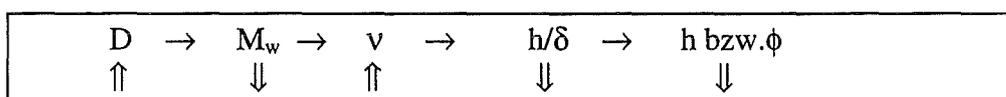


Abb. 5.32: Wirkungszusammenhänge

Ein mehr phänomenologischer Ansatz zur Erklärung der Abhängigkeit des dosisabhängigen Abtrags vom Lochdurchmesser knüpft an den Zusammenhang von Dosis und Lösungsgeschwindigkeit an und bezieht die ultraschallbedingte Transportkapazität ein. Dabei wird unter der Lösungsgeschwindigkeit die maximal mögliche Lösungsgeschwindigkeit verstanden, bei der der Abtragsvorgang nicht von der Konzentration an gelöstem Polymer über der Phasengrenze beeinflusst wird. Eine bestimmte Dosis führt also zu einer bestimmten (maximalen) Lösungsgeschwindigkeit von bestrahltem Material, die für alle Lochdurchmesser gleich ist. Die Transportkapazität des Ultraschalls ist aber abhängig vom Lochdurchmesser und von der Menge gelöstem Materials. Die Verhältnisse sind in Abb. 5.33 dargestellt.

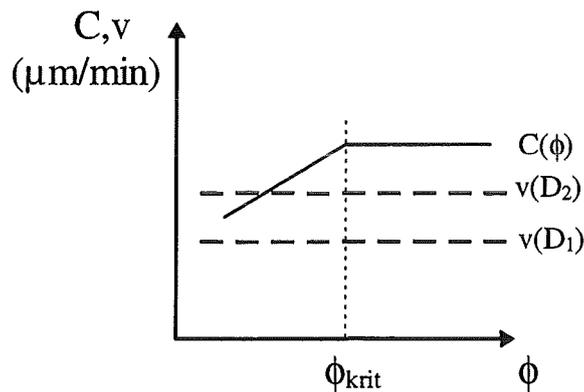


Abb. 5.33: Erklärungsansatz für die Dosisabhängigkeit des „Geometrieeffekts“: Lösungsgeschwindigkeit v und Transportkapazität C in Abhängigkeit vom Lochdurchmesser Φ

Für eine Dosis D_1 ist die Menge von gelöstem Material so klein, daß die Grenze der Transportkapazität des Ultraschalls für alle - gemessenen - Lochdurchmesser noch nicht erreicht ist. Es gibt somit keine Abhängigkeit des Abtrags vom Lochdurchmesser. Anders verhält es sich bei einer höheren Dosis D_2 ($D_2 > D_1$), bei der die lösbare Materialmenge so groß ist, daß sie bei kleinen Lochdurchmessern nicht durch den Ultraschall abtransportiert werden kann. In Abb. 5.33 ist dies der Schnittpunkt der Lösungsgeschwindigkeitskurve $v(D_2)$ mit der Transportkapazitätskurve $C(\phi)$. Für diesen Fall limitiert - für Lochdurchmesser links des Schnittpunkts - nicht die Lösungsgeschwindigkeit, sondern die Transportkapazität den Abtragsvorgang. Liegt die Lösungsgeschwindigkeitskurve für alle Lochdurchmesser oberhalb der Transportkapazitätskurve, so ist allein die Transportkapazität bestimmend für den Abtragsvorgang. Dies führt zu einem von der Abmessung abhängigen Abtragsverhalten unterhalb des kritischen Abmessung ϕ_{krit} .

Mit diesem Ansatz läßt sich auf einfache Weise eine Erklärung dafür finden, warum sich der Geometrieeffekt bei größerer Strukturtiefe verliert. Verantwortlich hierfür ist die Abnahme der Dosis unter einen Wert, bei dem die Lösungsgeschwindigkeit zu einer Menge von gelöstem Material führt, die wieder vollständig abtransportierbar ist. In dem

Übergangsbereich kommt es zu einer Verschiebung der Unabhängigkeits-Grenze hin zu kleineren Lochdurchmessern, was auch beobachtet wurde.

Geklärt werden muß noch, wie sich die Auswirkung einer Intensitätserhöhung auf das Abtragsverhalten erklären läßt. Eine Erhöhung der Intensität verändert die Geometrieabhängigkeit nicht, wohl aber das Niveau des erzielten Abtrags. Dies ist im Grunde genommen ein Widerspruch zu der These, daß der Ultraschall schon bei kleineren Intensitäten alles Material abtransportiert, bzw. wirft die Frage auf, wo der zusätzliche Materialabtrag herkommen soll. Ein möglicher Erklärungsansatz - der auch durch Beobachtungen gestützt wird - ist, daß eine erhöhte Ultraschallintensität zu einer erhöhten Entwicklertemperatur führt. Obwohl bei der Versuchsdurchführung sichergestellt wurde, daß die Entwicklertemperatur nicht die angegebenen Grenzen übersteigt, kann dies sicher nur für den Entwickler außerhalb der Strukturen und außerhalb des Ultraschallfeldes ausgesagt werden. Es ist durchaus denkbar, daß der Megaschall (insbesondere bei hoher Intensität) zu einer deutlich höheren Entwicklertemperatur innerhalb der Mikrostrukturen führt und damit den Abtragsvorgang, sowohl auf der Transportebene als auch auf der Lösungsebene, entscheidend beschleunigt.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Das Entwicklungsverhalten von Mikrostrukturen des in der LIGA-Technik verwendeten Resist/Entwickler-Systems aus PMMA und GG-Entwickler, ist Thema der vorliegenden Arbeit. Um den Abtragsverlauf innerhalb von Mikrostrukturen für die zwei grundlegenden Entwicklungsarten, der Entwicklung im ruhenden Entwickler und der Entwicklung unter Eintrag von Ultraschall, berechnen zu können, wurden die abtragsbestimmenden Parameter ermittelt und deren quantitativer Einfluß bestimmt.

Der Abtragsvorgang ist formal durch zwei Transportprozesse beschreibbar: Zum einen diffundieren Lösungsmittelmoleküle in das Polymer ein und führen zur Ausbildung einer Gelschicht. An deren Phasengrenze zum Entwickler findet der eigentliche Abtragsvorgang, das Ablösen vollständig solvatisierter Polymermoleküle, statt. Dem ersten Transportprozeß entgegengerichtet ist die Diffusion der gelösten Polymermoleküle in Richtung niedrigerer Polymerkonzentration. Beide Prozesse unterscheiden sich erheblich in ihrer mathematischen Behandlung. Die Lösungsmitteldiffusion in glasartigen Polymeren läßt sich weder durch die Fick'schen Diffusionsgesetze beschreiben, noch existiert eine allgemeingültige mathematische Erfassung dieses Vorgangs. Der entgegengesetzt gerichtete Transport von gelöstem Polymer im Entwickler hingegen ist durch die Fick'schen Gesetze beschreibbar. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß der Entwicklungsvorgang aus einer Mikrostruktur heraus erfolgt, deren Tiefe während des Entwicklungsvorgangs zunimmt. Wesentlich komplexer wird der Entwicklungsvorgang bei zusätzlichem Eintrag von Ultraschall in den Entwickler. Zahlreiche Wirkungsmechanismen, wie z. B. der Schallstrahlungsdruck, die Absorption von Schallenergie und Kavitation, führen zu einem beschleunigten Abtransport der gelösten Polymere. Unklar ist allerdings, in welchem Ausmaß die einzelnen Wirkungsmechanismen zu einer Entwicklungsbeschleunigung beitragen und welche zusätzlichen Auswirkungen der Ultraschall, z.B. auf den Lösungsmitteltransport oder mögliche Lösungsreaktionen, hat. Allein die Simulation des Entwicklungsvorgangs im ruhenden Entwickler auf der Grundlage eines Diffusionsmodells mit dem Ziel der praktischen Verwendbarkeit ist, aufgrund mangelnder Kenntnis der wesentlichen Einfluß- und Materialparameter, nicht aussichtsreich. Für die praktische Anwendung muß der zusätzlich eingetragene Ultraschall unbedingt erfaßt werden. Dadurch wird das Unterfangen, eine Simulation, basierend auf einem theoretisch fundiertem Modell durchzuführen, aussichtslos.

In dieser Arbeit wurde daher ein Weg erschlossen, dessen Grundlage die experimentelle Untersuchung des Entwicklungsvorgangs für beide grundlegenden Entwicklungsarten bildet. Dazu wurden durch systematische Experimente die wesentlichen, abtragsbestimmenden Einflußgrößen ermittelt und durch „empirische“ Gleichungen quantitativ beschrieben. Die notwendige Voraussetzung ist eine geeignete Meßmethode und -apparatur, die die Bestimmung von Materialabträgen innerhalb der Mikrostrukturen ermöglicht. Diesen Anforderungen wird eine Meßapparatur, bei der ein aus Hartmetall bestehender Meßtaster mikrometergenau in eine Mikrostruktur eingeführt und auf den Strukturboden mit geringem

Auflagedruck (20 N/mm^2) aufgesetzt wird, gereicht. Mit Hilfe dieser Apparatur können Materialabträge in Mikrostrukturen mit minimalen lateralen Abmessungen von $30 \mu\text{m}$ und Strukturiefen von $500 \mu\text{m}$ mit einer Genauigkeit von $\pm 5 \mu\text{m}$ gemessen werden. Darüber hinaus können die Messungen im ruhenden Entwickler ohne Unterbrechung des Entwicklungsvorgangs (in-situ) durchgeführt werden. Bei der Ultraschallentwicklung kann der Abtrag unmittelbar nach der Entwicklung gemessen werden, was bei Einzelmessungen zu keinem erhöhten Meßfehler führt.

Vorbereitende Experimente der Tauchentwicklung zeigten, daß der Abtragsvorgang diffusionskontrolliert ist; die Abtragsrate kann also durch eine äußere Anströmung erhöht werden. Zusätzlich ist die Abtragsrate bei einer äußeren Anströmung abhängig von der lateralen Abmessung der Struktur und dem (von der Entwicklungsdauer abhängigen) Aspektverhältnis. Zur Vermeidung dieser Einflüsse und der damit verbundenen Reduzierung der zu untersuchenden Parameter, wurden die grundlegenden experimentellen Untersuchungen im unbewegten Entwickler durchgeführt. Dabei zeigte sich in dem untersuchten Meßbereich bis zu einer minimalen lateralen Abmessung von $30 \mu\text{m}$ und innerhalb der Meßgenauigkeit, daß die laterale Abmessung der Strukturen und damit insbesondere auch der zu entwickelnde Geometriotyp, keinen Einfluß auf die Abtragsrate hat und somit nicht als abtragsbestimmender Parameter für die weiteren Untersuchungen berücksichtigt werden muß. Die Abhängigkeit der Abtragsrate von der Bestrahlungsdosis hingegen konnte nicht nur bestätigt, sondern darüber hinaus um eine entscheidende Dimension erweitert werden. So wurde erarbeitet, daß bei der Entwicklung einer Mikrostruktur die Entwicklungsrate oberhalb von 5 kJ/cm^3 von zwei Größen abhängt: zum einen von der abgelagerten Dosis und zum anderen von der Dositiefe, d.h. der Resisttiefe in der die betreffende Dosis abgelagert wurde. Innerhalb eines Dosisbereichs von 5 bis 9 kJ/cm^3 ist die Abtragsrate für eine konstante Dosis umgekehrt proportional zur Quadratwurzel aus der Dositiefe. Innerhalb dieses Dosisbereichs nimmt für eine feste Tiefe die Abtragsrate linear mit der Dosis zu. Mit abnehmender Dosis verringert sich der Dositiefeneinfluß und ab einer Dosis von 4 kJ/cm^3 ist schließlich innerhalb der Meßgenauigkeit keine signifikante Abhängigkeit von der Dositiefe mehr feststellbar. Untersuchungen bei Entwicklertemperaturen zwischen 21 und $37 \text{ }^\circ\text{C}$ legten einen exponentiellen Zusammenhang der Abtragsrate von der Entwicklertemperatur offen. Die multiplikative Verknüpfung der drei Einflußgrößen - Dosis, Dositiefe und Entwicklertemperatur - liefert eine „empirische“ Abtragsratengleichung mit der, für ein gegebenes Dosisprofil und gegebener Entwicklertemperatur, der daraus resultierende Abtragsverlauf von Mikrostrukturen im ruhenden Entwickler berechnet werden kann. Im Vergleich mit den entsprechenden realen (gemessenen) Abtragsverläufen zeigt sich die große Ähnlichkeit der Verlaufsformen. Die maximale Abweichung zwischen dem simulierten und dem realen Abtrag bei $500 \mu\text{m}$ tiefen Strukturen beträgt weniger als 7% .

Obwohl nach der berechneten Entwicklungszeit die Mikrostrukturen größtenteils freigelegt werden, muß für eine vollkommen rückstandsfreie Entwicklung von Mikrostrukturen über diese Zeit hinausentwickelt werden. Gerade an Strukturecken und an Strukturkanten ist häufig noch ungelöstes Resistmaterial vorhanden. Die Gründe hierfür sind derzeit noch nicht sicher bekannt, könnten aber in einer Entwicklungsbehinderung oder einer reduzierten Dosisablagerungen in diesen Bereichen zu suchen sein. Die Bewältigung dieses „Randproblems“ würde die exakte Bestimmung der Entwicklungsdauer für eine vollkommen rückstandsfreie Entwicklung ermöglichen.

Eine zusätzliche Erweiterung des Dosisbereichs des hier erarbeiteten Entwicklungsmodells ist aus mindestens zwei Gründen sinnvoll. Zum einen werden zur Erhöhung der Strukturqualität zunehmend auch Dosen unterhalb von 4 kJ/cm^3 in dem Resist abgelagert um z.B. Dosisablagerungen durch Fluoreszenzstrahlung zu reduzieren. Zum anderen kommt es grundsätzlich auch weiterhin durch z.B. Streustrahlung an Substrat und Maske zu Dosisablagerungen in den abgeschatteten Bereichen, die oberhalb der Minstdosis liegen und somit zu einem Materialabtrag führen. Deshalb scheint die funktionale Erschließung der Abtragsrate bis zu der für den Abtrag notwendigen Minstdosis geboten. Diese Erweiterung würde über die Bestimmung des Abtragsverlaufs hinausgehen und die Berechnung von dreidimensionalen Strukturprofilen ermöglichen.

Eine Beschleunigung des Entwicklungsvorgangs und eine deutliche Verkürzung der Entwicklungszeit wird durch Eintrag von Ultraschall in den Entwickler bewirkt. Die durch den Ultraschall induzierten Entwicklerströmungen machten es notwendig, den Einfluß der lateralen Abmessungen, als möglichen abtragsbestimmenden Parameter, in diesem Fall wieder in die Untersuchung einzubeziehen. So zeigte sich eine signifikante Abhängigkeit des Entwicklungsverhaltens von der lateralen Abmessung, deren Auftreten allerdings an massive Einschränkungen und Voraussetzungen geknüpft ist. Die eigentliche Abhängigkeit besteht darin, daß die nach einer bestimmten Entwicklungszeit erreichten Abträge in Mikrostrukturen mit abnehmender Abmessung geringer werden. Dies trifft aber nur bis zu einer bestimmten lateralen Abmessung zu. Oberhalb von dieser bestimmten Abmessung sind die Abtragstiefen - abgesehen von ultraschallbedingten Abweichungen - für alle Strukturabmessungen gleich groß. Die laterale Abhängigkeit ist weiterhin erst ab einer bestimmten Entwicklungstiefe (ca. $100 \mu\text{m}$) zu beobachten und die Auswirkung verringert sich bei größeren Entwicklungstiefen (ca. $400 \mu\text{m}$) deutlich. Darüber hinaus lautet eine weitere notwendige Voraussetzung, daß eine Minstdosis von $5 - 7 \text{ kJ/cm}^3$ in einer Tiefe von ungefähr $150 \mu\text{m}$ abgelagert wird. Wird diese Dosis unterschritten, so sind die Abträge für alle Abmessungen innerhalb der Fehlergrenzen identisch, die Strukturabmessungen haben innerhalb des Meßbereichs somit keinen Einfluß mehr. Die Abhängigkeit von der lateralen Abmessung ist somit dosisabhängig. Diese Ergebnisse gelten für die untersuchten grundlegenden Geometrietypen: Loch-, Graben- und Ringstrukturen.

Ebenso wie bei der Entwicklung im ruhenden Entwickler, ist auch bei Eintrag von Megaschall die Abtragsrate von dem Dosiswert abhängig. Ein wesentlicher Unterschied besteht aber darin, daß bei gleichem Dosiswert die Entwicklungsrate unabhängig von der Tiefe ist, in der die Dosis abgelagert wurde und in der die Entwicklung stattfindet. Bei der Megaschallentwicklung hat die Dosistiefe somit keinen Einfluß, wodurch dieser Parameter eliminiert werden kann. Damit wird die Abtragsrate einzig durch die abgelagerte Dosis bestimmt. Für die beiden untersuchten Megaschallintensitäten von 2 und 10 W/cm² konnte der Zusammenhang zwischen Dosis und Abtragsrate durch eine einfache polynomische Gleichung zweiten Grades erfaßt werden. Der Vergleich mit entsprechenden realen (gemessenen) Abtragsverläufen ergab eine gute Übereinstimmung mit einer maximalen Abweichung von ± 50 µm. Aus den dosisabhängigen Bestimmungsgleichungen der Abtragsrate kann für beide Megaschallintensitäten eine für den Materialabtrag notwendige Mindestdosis, die zwischen 1 und 1,5 kJ/cm³ liegt, abgeleitet werden. Innerhalb der Fehlergrenzen stimmt diese mit derjenigen im ruhenden Entwickler überein. Der Megaschall führt somit zu keinem direkten, meßbaren Materialabtrag (Materialerosion). Diese Erkenntnis und die fehlende Tiefenabhängigkeit der Dosis sind ein Hinweis darauf, daß allein die Transportprozesse durch den Megaschall unterstützt werden.

Der Versuch, Erklärungsansätze für das beobachtete Entwicklungs„verhalten“ zu finden, offenbart die Komplexität der ablaufenden Prozesse. So kann zwar durch theoretisch fundierte Überlegungen begründet werden, warum es sowohl einen Bereich mit einer signifikanten Abhängigkeit von der lateralen Abmessung gibt, als auch einen Bereich ohne eine solche Abhängigkeit. Es ist aber derzeit nicht möglich, dies auch quantitativ zu bestätigen. Für die Erklärung des dosisabhängigen „Geometrieeffekts“ scheint ein Ansatz geeignet zu sein, bei dem Lösungsrate und Transportkapazität (als die vom Megaschall maximal transportierbare Menge an gelöstem Material) miteinander verbunden werden. Wird unterstellt, daß die Transportkapazität mit abnehmender lateraler Abmessung ebenfalls abnimmt, so würde eine (dosisbedingt) entsprechend hohe Lösungsrate dazu führen, daß ab einer bestimmten Abmessung die Lösungsrate größer ist als die Transportrate und diese dann den Abtrag limitiert. Während bei einer (dosisbedingt) geringen Lösungsrate das gesamte gelöste Material - gültig für die gemessenen Strukturen - abtransportiert werden kann.

Obwohl die Untersuchungen zur Megaschallentwicklung grundlegende Erkenntnisse geliefert haben, ist die Erforschung dieser Entwicklungsweise auf absehbare Zeit noch nicht beendet. Gerade die Vielzahl der möglichen Parameter und Megaschalleffekte machen eine allgemeingültige Erfassung für die Entwicklung unter Eintrag von Megaschall zumindest sehr schwierig. Dennoch muß hervorgehoben werden, daß für beide Entwicklungsarten - Becherglas- und auch Megaschallentwicklung - ein empirisches Abtragsmodell erstellt wurde, mit dem erstmals eine realitätsnahe Berechnung des Abtragsverlaufs in Mikrostrukturen möglich ist. Dadurch wird deutlich, daß es grundsätzlich machbar ist, den Entwicklungsprozeß in all seinen Facetten zu erfassen und die Erkenntnisse für die praktische Anwendung nutzbar zu machen.

Literaturverzeichnis

- [Alki90] Alkire, C.R., Deligianni, H., Ju, J.: „Effect of Fluid Flow on Convective Transport in Small Cavities“, J.Electrochem.Soc., Vol. 137, S. 818-824 (1990)
- [Asmu67] Asmussen, F.; Ueberreiter, K.: „Die Auflösungsgeschwindigkeit von Polymeren“, Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere, Vol. 223, S. 6-13 (1967)
- [Bach95] Bacher, W., Menz, W., Mohr, J.: „The LIGA Technique and Its Potential for Microsystems - A Survey“, IEEE Transactions on Industrial Electronics, Vol.42, S. 431-441 (1995)
- [Bagd77] Bagda, E.: „Bestimmung der Lösungsgeschwindigkeit und Löslichkeitsparameter von Polymeren“, Colloid & Polymer Sci., Vol. 255, S. 384-392 (1977)
- [Barr84] Barrow, G.M.: „Physikalische Chemie“, 5. Auflage, Bohmann-Verlag, Wien (1984)
- [Batz85] Batzer, H.: „Polymere Werkstoffe“, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York (1985)
- [Benz95] Benzmüller, E.: „Geometrieabhängiges Entwicklungsverhalten von bestrahlten Mikrostrukturen“, Studienarbeit, Universität Karlsruhe (1995)
- [Berg74] Bergmann, L.; Schäfer, Cl.: „Lehrbuch der Experimentalphysik. Band I“, Walter De Gruyter&Co, Berlin (1974)
- [Bütt91] Büttgenbach, S.: „Mikromechanik“, Teubner-Verlag, Stuttgart (1991)
- [Cohe71] Cohen, H.: „Nonlinear Diffusion Problems“, Studies in Applied Mathematics, Vol.7, S. 27-64 (1971)
- [Char60] Charlesby, A. : „Atomic Radiation and Polymers“, Pergamon Press, Oxford-London- New York - Paris (1960)
- [Cran74] Crank, J.: „Chemical and Biological Problems“, Moving Boundary Problems in Heat Flow and Diffusion, Proceedings of conference at Oxford, S.62-70 (1974)
- [Cran77] Crank, J.: „The Mathematics of Diffusion“, 2. Auflage, Clarendon Press, Oxford (1975)
- [Dany92] Dany, R.: „Untersuchungen zur Optimierung des Spektrums der Synchrotronstrahlung für die Röntgentiefenlithographie“, Diplomarbeit, Universität Bonn (1992)
- [Elkh94] El-Kholi, A., Mohr, J., Stransky, R.: „Ultrasonic supported development of irradiated micro-structures“, Microelectronic Engineering, Vol. 23, S.219- 222 (1994)
- [Feie96] Feiertag, G.: „Röntgentiefenlithographische Mikrostrukturfertigung: Genauigkeit der Abbildung und Strukturierung durch Schrägbelichtung“, Dissertation, Universität Bonn (1996)
- [Fris80] Frisch, H.L.: „Sorption and Transport in Glassy Polymers - A Review“, Polymer Engineering and Science, Vol. 20, S.2-13 (1980)

- [Ghic82] Ghica, V., Glashauser, W.: Deutsche Offenlegungsschrift DE 3039110 A1 (1982)
- [Gree80] Greeneich, J.S.: „Electron-Beam Process“, Electron-Beam Technology in Microelectronic Fabrication, Academic Press, New York (1980)
- [Kash93] Kashkoush, I.I., Busnaina, A.A.: „The use of acoustic streaming in the removal of submicron particles from silicon substrates“, Department of Mechanical and Aeronautical Engineering, Clarkson University Potsdam, NY (1993)
- [Kutt88] Kuttruff, H.: „Physik und Technik des Ultraschalls“, S. Hirzel Verlag, Stuttgart (1988)
- [Land59] Landau, L.D., Lifshitz, E.M.: „Fluid Mechanics“, Pergamon Press, Vol.6, (1959)
- [Ligh78] Lighthill, J.: „Acoustic Streaming“, Journal of Sound and Vibration, Vol. 61, S.391-418 (1978)
- [Maid88] Maid, B.: „Optimierung von Vorabsorbern als Filter für Synchrotronstrahlung in der Röntgentiefenlithographie“, Dissertation, Universität Bonn (1988)
- [Mata62] Matauscek, J.: „Einführung in die Ultraschalltechnik“, VEB Verlag, Berlin (1962)
- [Menz97] Menz, W., Mohr, J.: „Mikrosystemtechnik für Ingenieure“, 2. Auflage, VCH, Weinheim (1997)
- [Mors68] Morse, P.M., Ingard, K.U.: „Theoretical Acoustics“, McGraw-Hill Book Company, New York (1968)
- [Mort87] Mortimer, C.E.: „Chemie: Das Basiswissen der Chemie“, 5. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York (1987)
- [Münc84] Münchmeyer, D.: „Untersuchungen zur Abbildungsgenauigkeit der Röntgentiefenlithographie mit Synchrotronstrahlung bei der Herstellung technischer Trenndüsenelemente“, Dissertation, Universität Karlsruhe (1984)
- [Occh92] Occhialini, J.M., Higdon, J.J.L.: „Convective Mass Transport from Rectangular Cavities in Viscous Flow“, J.Electrochem. Soc., Vol. 139, S.2845-2855 (1992)
- [Olso88] Olson, L.G.: „Finite Element Model For Ultrasonic Cleaning“, Journal of Sound and Vibration, Vol. 126, S.387-405 (1988)
- [Osch96] Oschmann, J.: „Geometrieabhängiges Entwicklungsverhalten von bestrahlten Mikrostrukturen“, Studienarbeit, Universität Karlsruhe (1996)
- [Pant94] Pantenburg, F.J., Chlebek, J., El-Kholi, A., Huber, H.L., Mohr, J., Oertel H.: „Adhesion problems in deep-etch X-ray lithography caused by fluorescence radiation from the plating base“, Microelectronic Engineering, Vol. 23, S.223-226 (1994)
- [Pant98] Pantenburg, F.J., Achenbach, S., Mohr, J.: „Characterisation of defects in very high deep-etch X-ray lithography microstructures“, Microsystem Technologies, Vol. 4, S.89-93 (1998)

- [Pepp83] Peppas, N.A., Sinclair, J.L.: „Anomalous transport of penetrants in glassy polymers“, *Colloid & Polymer Sci.*, Vol. 261, S. 404-408 (1983)
- [Pong85] Pongratz, S.: „Modellbeschreibung des Belichtungsvorgangs in der Röntgenstrahlolithographie für integrierte Schaltkreise“, Dissertation, TU München (1985)
- [Rebe76] Rebenfeld, L., Makarewicz, P.J., Weigmann, H.D., Wilkes, G.L.: „Interactions between Solvents and Polymers in the Solid State“, *J. Macromol.Sci.-Rev. Macromol. Chem.*, S.279-393 (1976)
- [Scha63] Schaffs, W.: „Molekularakustik“, Springer-Verlag, Berlin (1993)
- [Schm93] Schmalz, O.: „Untersuchungen zu Strukturänderungen von Polymethylmethacrylat in der Röntgentiefenlithographie“, Dissertation, Universität Duisburg (1993)
- [Schm96] Schmidt, A.: „Röntgentiefenlithographische Mikrostrukturfertigung: Elektroneninduzierte Sekundäreffekte und Mehrfachbelichtungsprozesse“, Dissertation, Universität Bonn (1996)
- [Schn78] Schnabel, W. in Jellinek, H.H.G.: „Aspects of Degradation and Stabilisation of Polymers“, Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York (1978)
- [Shin89] Shin, C.B., Economou, D.J.: „Mass transfer by natural and forced convection in open cavities“, *J. Heat Mass Transfer*, Vol. 33, S.2191-2205 (1989)
- [Shwa85] Shwartzman, S., Mayer, A.: „Megasonic Particle Removal from Solid-State Wafers“, *RCA Review*, Vol.46, S. 81-105 (1985)
- [Stef89] Stefan, J.: „Sitzungsberichte der Akad. Wiss. Wien“, Wien (1889)
- [Stra93] Stransky, R.: „Ultraschallunterstützte Entwicklung von belichteten Resiststrukturen“, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1993)
- [Stut86] Stutz, A.: „Untersuchungen zum Entwicklungsverhalten eines Röntgenresists aus vernetztem Polymethylmethacrylat“, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1986)
- [Tu77] Tu, Y.O., Quano, A.C.: „Model for the Kinematics of Polymer Dissolution“, *IBM J.Res.Dev.*, Vol. 21, S. 131- 142 (1977)
- [Uebe62] Ueberreiter, K., Asmussen, F.: „Velocity of Dissolution of Polymers“, *Journal of Polymer Science*, Vol. 57, S.187-225 (1962)
- [Viet90] Vieth, W.R.: „Diffusion in and through Polymers“, Oxford University Press, München (1991)
- [Vren79] Vrentas, J.S.; Duda, J.L.: „Molecular Diffusion in Polymer Solutions“, *AIChE Journal*, Vol.25, S.1-24 (1979)
- [Wolle95] Wollersheim, O.: „Zur Strahlenchemie polymerer Röntgenresists“, Dissertation, Universität Bonn (1995)
- [Youn89] Young, F.R.: „Cavitation“, McGraw-Hill Book Company, London (1989)
- [Zang95] Zanghellini, J.: „Das Entwicklungsverhalten von röntgenempfindlichen Polymerresists“, Diplomarbeit, Universität Bonn (1995)

- [Zang97] Zanghellini, J., El-Kholi, A., Mohr, J.: „Development behaviour of irradiated microstructures“, *Microelectronic Engineering* Vol. 35, S.409-412 (1997)
- [Zang98] Zanghellini, J., Achenbach, S., El-Kholi, A., Mohr, J., Pantenburg, F.J.: „New development strategies for high aspect microstructures“, *Microsystem Technologies*, Vol. 4, S.94-97 (1998)