Forschungszentrum Karlsruhe Technik und Umwelt Wissenschaftliche Berichte FZKA 6576

Optimierung der Prozeßbedingungen zur Herstellung von Mikrostrukturen durch ultratiefe Röntgenlithographie (UDXRL)

S. Achenbach, F.J. Pantenburg, J. Mohr Institut für Mikrostrukturtechnik

Dezember 2000

Forschungszentrum Karlsruhe Technik und Umwelt

> Wissenschaftliche Berichte FZKA 6576

## Optimierung der Prozeßbedingungen zur Herstellung von Mikrostrukturen durch ultratiefe Röntgenlithographie (UDXRL)

S. Achenbach<sup>\*)</sup>, F. J. Pantenburg, J. Mohr Institut für Mikrostrukturtechnik

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

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe 2000

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

## Optimierung der Prozeßbedingungen zur Herstellung von Mikrostrukturen durch ultratiefe Röntgenlithographie (UDXRL)

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

#### Doktors der Ingenieurwissenschaften

von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe genehmigte

#### Dissertation

von Dipl.-Ing. Sven Achenbach aus Jülich

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Juli 2000

Hauptreferent: Prof. Dr. V. Saile Korreferent: Prof. Dr. W. Menz

### Kurzfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wird die erreichbare Strukturhöhe bei der röntgenlithographischen Polymer-Strukturierung von typischerweise einigen hundert Mikrometern auf mehrere Millimeter erweitert. Durch eine systematische Analyse und Optimierung der Beschichtungs-, Bestrahlungs- und Entwicklungsprozesse konnten Mikrostrukturen mit Schichtdicken bis 3100  $\mu$ m hergestellt werden. Die Mittenrauhwerte der Seitenwände liegen je nach Strukturhöhe zwischen 4,5 nm und 20,8 nm.

Die qualitätsbestimmenden Größen wie Spannungsrißbildung, Strukturgenauigkeit und Seitenwandqualität werden von den verschiedenen Parametern der Teilprozesse wechselseitig beeinflußt. Eine Hauptursache von Defekten sind die verschiedenen Temperaturen im Verlaufe der Prozeßkette:

Eine Reduktion der Entwicklertemperatur von üblicherweise 37°C auf 21°C vermindert einerseits die thermisch induzierten Spannungen im Resist, andererseits wächst der Kontrast des Systems aus PMMA-Resist und GG-Entwickler um etwa 50%. Dadurch lassen sich die Spannungsrißanfälligkeit vermindern und die Strukturtreue erhöhen. Eine weitere Steigerung des Kontrastes um 30% wird durch Verwendung eines quervernetzten PMMA-Typs (*Plexidon M 727*) statt des üblicherweise eingesetzten unvernetzten Resists (*GS 233*) erreicht. Die verbesserte Strukturtreue wird sowohl durch rasterkraftmikroskopische und rasterelektronenmikroskopische Vermessungen als auch durch die Beurteilung der optischen Eigenschaften von Mikrospektrometern als Teststruktur belegt.

Finite-Elemente-Simulationen der thermischen Belastung während des Bestrahlungsprozesses an *ELSA* zeigen, daß die Temperaturerhöhung bei Einsatz einer Berylliummaskenmembran anstelle einer Titanmembran um etwa eine Größenordnung zurückgeht. Die resultierende Erwärmung beträgt bis zu einem Kelvin. Die induzierten Verzüge belaufen sich je nach Resistdicke auf bis zu  $0,1 \,\mu$ m.

Experimentell werden für  $2300 \,\mu\text{m}$  hohe PMMA-Strukturen bis zu  $6,6 \,\mu\text{m}$  große Verzüge ermittelt. Dieses Untermaß sinkt bis zur Resistunterseite um  $3 \,\mu\text{m}$  bis  $5 \,\mu\text{m}$ , was einer mittleren Seitenwandneigung von  $89,95^{\circ}$  entspricht.

Thermodehnungen während der Bestrahlung dicker Resistschichten an *ELSA* haben damit keinen signifikanten Einfluß auf die gemessenen Strukturverzüge.

Neben Optimierungen der Prozeßtemperaturen und der Materialwahl hat eine Reihe weiterer Prozeßmodifikationen bei der Substratbeschichtung und Bestrahlung die Herstellung defektarmer ultratiefer Strukturen ermöglicht:

Die im Verlaufe der Prozeßkette thermisch induzierten Spannungen lassen sich minimieren durch Verwendung von alternativen Polymer-Substratwerkstoffen, die einen an den Resist angepaßten Ausdehnungskoeffizienten aufweisen.

Die spannungsarme Substratbeschichtung erfolgt durch Aufkleben einer getemperten Resistfolie mit minimaler Durchbiegung auf das Substrat bei 4 bar Anpreßdruck.

Mit wachsender Strukturtiefe wird die Goldabsorberdicke auf etwa 50 µm gesteigert. Als Maskenmembran bietet Beryllium thermomechanische Vorteile und eine verringerte Emission von Fluoreszenzstrahlung.

Ein reduzierter Dosiseintrag und ein Entwicklungsstart unmittelbar nach Bestrahlungsende reduzieren die Rißbildung in den PMMA-Seitenwänden.

#### Optimisation of the Process Conditions for the Fabrication of Microstructures by Ultra Deep X-Ray Lithography (UDXRL)

#### Abstract

In this study the achievable height of polymer structures produced by deep X-ray lithography has been increased from typically some hundred microns to several millimeters. The resist coating, irradiation and development processes were systematically analysed and optimised. This enabled the fabrication of up to 3100  $\mu$ m high microstructures. The average peak-to-valley sidewall roughness ranged from 4.5 nm to 20.8 nm depending on the structure height.

The different parameters of the single process steps mutually influence relevant properties like structure accuracy, side wall quality, and cracking of the resist. One major source of defects are the varying process temperatures:

Decreasing the development temperature from standardly 37°C to 21°C reduces the thermically induced stress. Additionally, the contrast of the system PMMA-resist / GG-developer rises by 50%. This lowers the susceptibility to cracking and enhances the structure accuracy. Applying highly crosslinked PMMA instead of the normally uncrosslinked resist further increases the contrast by 30%. Atomic force measurements, scanning electron micrographs and the evaluation of the optical performance of test spectrometers validate the improved structure accuracy.

The thermal load during exposures at the *ELSA* storage ring was calculated by finite element simulations. The temperature rise is reduced by one order of magnitude if beryllium mask membranes are used instead of titanium mask membranes. The heating of up to one Kelvin results in distortions as small as  $0.1 \,\mu\text{m}$ , depending on the resist thickness.

Distortions of 2300  $\mu$ m high structures have also been measured. At the resist surface, structures are up to 6.6  $\mu$ m smaller than the mask layout. At the bottom of the resist, structures are 3  $\mu$ m to 5  $\mu$ m too small. This corresponds to a sidewall angle of 89.95°.

Thermal distortions during the irradiation of thick resist layers therefore do not contribute significantly to the measured structure distortions, if conditions similar to *ELSA* and beryllium masks are applied.

Apart from optimised process temperatures and materials, a range of further process modifications has enabled the production of ultra deep structures with low defect rate:

Thermally induced stress during the various process steps can be minimised by alternative polymer substrates with expansion coefficients close to PMMA.

Low-stress resist coating is accomplished by applying an annealed resist foil with minimum bending. It is glued onto the substrate using 4 bar pressure.

The gold absorber thickness is increased to  $50\,\mu\text{m}$  with increasing resist thickness. Beryllium has thermo-mechanical advantages and less fluorescence emission when compared to titanium as a mask membrane material.

Cracks in the resist are minimised if the dose deposition is slightly reduced and if the development is started immediately after exposure.

## Inhalt

1	Einleitung						
2	Grundlagen der Röntgentiefenlithographie						
	2.1	Das L	IGA-Verfahren	5			
	2.2	Grund	llagen der Bestrahlungs- und Entwicklungsprozesse	7			
	2.3	Grenz	en der Strukturqualität bei der Röntgentiefenlithographie	9			
	2.4	Techn	ische Herausforderungen bei der ultratiefen Röntgenlithographie	15			
3	Anpassung der Beschichtungstechnik an die Anforderungen						
	der	ultrat	iefen Röntgenlithographie	17			
	3.1	Polym	erisation des Resists auf dem Substrat	17			
	3.2	Aufkle	eben des Resists auf das Substrat	18			
	3.3	Diffusionsverschweißen des Resists mit dem Substrat					
	3.4	Thermische Vorbehandlung der Resistfolien					
	3.5	Reduktion der Oberflächenrauhigkeit des Resists		22			
	3.6	Prozel	ßparameter der Beschichtungstechnik für ultratiefe Resiststrukturer	1 23			
4	Cha	arakte	risierung des Resist/Entwickler-Systems	24			
	4.1	Grundlagen des Entwicklungsverhaltens bestrahlter Polymere		24			
		4.1.1	Phänomenologische, kinematische und thermodynamische Beschreibung des Entwicklungsvorganges	24			
		4.1.2	Quantitative Beschreibung des Entwicklungsvorganges	27			
	4.2	Resist	/Entwickler-Systeme für die Röntgentiefenlithographie	28			
	4.3	4.3 Einfluß der Entwicklertemperatur auf die Abtragsrate		30			
	4.4	4.4 Bestimmung der Abtragsrate für verschiedene Resist/Entwickler		e 32			
		4.4.1	Resist/Entwickler-System PMMA und GG	33			
		4.4.2	Resist/Entwickler-System PMMA und MIBK/IPA	37			
	4.5	5 Prozeßparameter der Entwicklung bei der ultratiefen Röntgenlithogra					

5	Dosisdeposition bei der ultratiefen Röntgenlithographie						
	5.1	Grundlagen der Synchrotronstrahlung Dosisablagerung im Resist					
	5.2						
	5.3	Anpas	sung des Röntgenspektrums an die Röntgentiefenlithographie	. 42			
	5.4	Maske	entechnik für die ultratiefe Röntgenlithographie	. 43			
	5.5	Numerische Simulation thermisch induzierter Verzüge					
		5.5.1 Wärmetransportgleichungen		. 47			
		5.5.2	Modellerzeugung und Berechnungsablauf	. 48			
		5.5.3	Durchführung der FEM-Rechnungen am Beispiel d. Polygondesigns	s 50			
		5.5.4	Randbedingungen für die Temperatursimulationen	. 52			
		5.5.5	Ergebnisse der Temperatursimulationen	. 56			
		5.5.6	Ergebnisse der Verzugssimulationen	. 64			
		5.5.7	Ermittlung experimenteller Vergleichsdaten	. 72			
		5.5.8	Vergleich der Simulationsergebnisse mit den Meßdaten	. 74			
	5.6	Strukt	urgenauigkeit beim Einsatz alternativer Substratmaterialien	. 75			
6	Einfluß optimierter Prozeßparameter auf die Strukturgualität ultratiefer Mikrostrukturen 78						
	6.1	Spannungsrißverhalten prozessierter Mikrostrukturen					
		6.1.1	Einfluß der Beschichtungstechnik auf das Spannungsrißverhalten	. 80			
		6.1.2	Einfluß der Dosisablagerung auf das Spannungsrißverhalten	. 80			
		6.1.3	Einfluß der Zeit zwischen Bestrahlungsende und Entwicklungsstart sowie des Entwicklungsprozesses auf das Spannungsrißverhalten	. 82			
		6.1.4	Einfluß der Entwicklertemperatur auf das Spannungsrißverhalten	. 83			
6.2 Strukturgenauigkeit prozessierter Mikrostrukturen			urgenauigkeit prozessierter Mikrostrukturen	. 86			
		6.2.1	Quantitativer Einfluß des Resist/Entwickler-Systems auf die Strukturqualität prozessierter Mikrostrukturen	. 88			
		6.2.2	Quantitativer Einfluß des Resist/Entwickler-Systems auf die Strukturqualität prozessierter Mikrospektrometergitter	. 90			
		6.2.3	Verbesserung der optischen Eigenschaften prozessierter Mikrospektrometer durch optimierte Resist/Entwickler-Systeme	. 95			
		6.2.4	Resistbreitenänderung an Ober- und Unterseite	. 96			
	6.3	6.3 Seitenwandrauhigkeit					
	6.4 Bewertung der Strukturqualität ultratiefer Mikrostrukturen						

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

103

Abbildungsverzeichnis	109
Veröffentlichungen	112
Literaturverzeichnis	113
Glossar	123
Anhang	125

## 1 Einleitung

Die Mikrosystemtechnik wird als eine der Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts bezeichnet. In den vergangenen Jahren ist der Bedarf an Sensoren und Aktoren mit Eigenschaftsprofilen, die durch konventionelle Bauteile nicht erfüllt werden können, gestiegen: Kleine Konstruktionsvolumina, hohe Funktionsdichten, geringer Werkstoffund Betriebsmittelverbrauch und kurze Reaktionszeiten bei hoher Verläßlichkeit sind Anforderungen, die auch in extremer Umgebung zu erfüllen sind. Diese Forderungen lassen sich nur durch Mikrosysteme realisieren [Menz97].

Der Weltmarkt für mikrosystemtechnische Produkte betrug 1996 bereits 30 Mrd. DM [Wech98]. Neben Peripheriegeräten für die Informationstechnik, Medizintechnik und Telekommunikation konzentrieren sich heutige Anwendungen auf die Gebiete Kraftfahrzeugtechnik, Industrieautomation und Analytik. Außer Festplattenschreibköpfen und Tintenstrahldruckköpfen werden beispielsweise Beschleunigungssensoren für Airbagsysteme, Endoskope für die minimalinvasive Therapie, Spektrometer für analytische Aufgaben, Glasfaserkoppler für die Nachrichtentechnik sowie Pumpen für die Prozeßund Regelungstechnik in großen Stückzahlen gefertigt.

Die Komponenten dieser Systeme müssen durch geeignete Fertigungsprozesse hergestellt werden. Ein an konventionelle Fertigungstechniken angelehntes Verfahren ist beispielsweise die mechanische Mikrofertigung. Daneben gibt es die auf der Lithographie aufbauenden Strukturierungsmethoden: Es wird Licht oder Teilchenstrahlung benutzt, um meist unter Verwendung von Absorberstrukturen auf einer Maske das Design in einen strahlungsempfindlichen Resist zu übertragen. Durch diese Strukturierung wird der Resist partiell modifiziert oder gegebenenfalls nach einem Postprocessing-Schritt vernetzt. In einem Entwickler lassen sich definierte Resistbereiche lösen. Dadurch werden Substratschichten, die sich unter dem Resist befinden, teilweise freigelegt. Diese Oberfläche kann nun durch Oxidation oder Dotieren verändert, durch naßchemisches oder trockenes Ätzen abgetragen oder durch galvanisches Abscheiden aufgebaut werden.

Die lithographischen Strukturierungsverfahren in der Mikrostrukturtechnik wurden von den Prozessen der Mikroelektronik übernommen. Dies gilt sowohl für die Prozeßtechnik als auch für die sich daraus ergebenden konzeptionellen Vorteile: Durch die Lithographie ist es möglich, Geometrien, die mit Hilfe eines Rechners erzeugt und getestet wurden, in reproduzierbarer Weise mit höchster Strukturtreue und Packungsdichte auf ein Arbeitssubstrat zu übertragen. Dies ist in sogenannten Batch-Prozessen, also der parallelen Bearbeitung vieler identischer Bauelemente, möglich. In der Mikroelektronik werden lateral frei wählbare Formen mit Schichtdicken bis 1  $\mu$ m benötigt, die ausschließlich der Maskierung dienen. Dagegen werden mit den Komponenten der Mikrostrukturtechnik Stoffströme transportiert, Kräfte übertragen und Bauteile gegeneinander bewegt, so daß die Beschränkung auf zwei Dimensionen einen erheblichen Nachteil darstellt. Diesem kann man mit dem sogenannten LIGA-Prozeß begegnen. Bei ihm wird die Röntgentiefenlithographie mit einer galvanischen Metallabscheidung und Abformung der Metallstruktur in Kunststoff kombiniert. Dieses Verfahren bietet neben freier Materialwahl und beliebiger lateraler Formgebung die Möglichkeit, annähernd senkrechte Wände mit optischer Qualität über mehrere 100  $\mu$ m Höhe zu erzeugen. Bisher wurden am Institut für Mikrostrukturtechnik (IMT) des Forschungszentrums Karlsruhe damit Strukturen bis etwa 1000  $\mu$ m Dicke hergestellt.

Verglichen mit den meisten konkurrierenden Strukturierungsmethoden, wie etwa Siliziumtechnik auf Basis von ICP Plasmaätzen oder Reaktivem Ionenätzen, zeichnen sich LIGA-Strukturen durch eine hervorragende Seitenwandqualität aus. Ein wichtiges Anwendungsgebiet der LIGA-Technik stellen deshalb optische Mikrosysteme dar. Das Verfahren erlaubt die Herstellung von Freistrahlsystemen, bei denen die LIGA-Strukturen Strahlführungsaufgaben in Form von z. B. Spiegeln und Reflexionsgittern übernehmen. Neben diesen Wellenleitern können optische Bänke gefertigt werden. Auf ihnen werden zugekaufte Komponenten montiert, insbesondere Dioden sowie Kugellinsen zur Ankopplung von Fasern. Beispielhaft ist in Abbildung 1.1 ein Heterodyn-Empfänger für die optische Übertragungstechnik dargestellt [Zieg99]. Die passive Positionierung der montierten Komponenten und die Koppeleffizienz erfordern eine Schichtdicke von mindestens 900 µm.



Abb. 1.1 Heterodyn-Empfänger als Beispiel einer mikrooptischen Bank in LIGA-Technik mit zugekauften Komponenten [Zieg99].

Des weiteren kommen LIGA-Komponenten in elektro-mechanischen Mikrosystemen zum Einsatz. Die Stellkräfte von Mikroaktoren und die Empfindlichkeit von Sensoren lassen sich durch Variation des Designs beeinflussen. Dabei ist der Spielraum in lateraler Richtung aus Platzgründen und infolge funktionaler Randbedingungen meist stark eingeschränkt. Die Strukturhöhe ist im Gegensatz dazu in der Regel nur durch die verfügbare Prozeßtechnik begrenzt. Eine Vergrößerung der Strukturhöhe steigert die übertragbaren Kräfte von elektrostatischen Aktoren linear und erhöht beispielsweise bei kapazitiven Sensoren das Meßsignal und damit die Auflösung.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, durch Analyse und Optimierung der Prozeßparameter in der Röntgentiefenlithographie die Möglichkeiten und Grenzen der Strukturierbarkeit von Mikrostrukturen aufzuzeigen, deren Höhe über einem Millimeter liegt. Solche Strukturen werden im folgenden als ultratiefe Strukturen bezeichnet. Da Erkenntnisse über die erfolgreiche Prozessierung solcher Strukturen auch bei dünneren Resistschichten einsetzbar sind, leisten Untersuchungen zur ultratiefen Röntgenlithographie (Ultra Deep X-Ray Lithography, UDXRL) auch einen Beitrag zur Stabilisierung der Röntgentiefenlithographie bei Standardschichtdicken.

Die Arbeit gliedert sich folgendermaßen:

In Kapitel 2 erfolgt eine knappe Darstellung des Standes der Technik der röntgentiefenlithographischen Prozesse. Es schließt sich eine Beschreibung der technischen Herausforderungen an, die sich bei einer Steigerung der Strukturtiefe ergeben.

In Kapitel 3 wird die Beschichtungstechnik des Substrates mit dem Resist hinsichtlich der Einsetzbarkeit bei großen Resistdicken untersucht. Ein Schwerpunkt liegt dabei auf der spannungsfreien Verbindung der beiden Schichten.

In Kapitel 4 wird das am Institut für Mikrostrukturtechnik üblicherweise eingesetzte Resist/Entwicklersystem aus Polymethylmethacrylat (PMMA) und GG-Entwickler [Ghic82] hinsichtlich Abtragsrate und Kontrastverhalten charakterisiert. Insbesondere werden der Einfluß der Entwicklertemperatur und verschiedener PMMA-Typen untersucht. Neben GG-Entwickler kommt als weiterer Entwickler das aus der Dünnschichtlithographie bekannte Methylisobutylketon (MIBK) zum Einsatz.

In Kapitel 5 werden Optimierungen bezüglich des Bestrahlungsprozesses durchgeführt. Das benötigte Röntgenspektrum, die damit verbundene Masken- und Absorbertechnik und die Bestrahlungsparameter werden an die Erfordernisse der ultratiefen Röntgenlithographie angepaßt.

Thermische Dehnungen während der Bestrahlung können sich bei größeren Schichtdicken verstärkt auf die Strukturqualität auswirken. Deshalb erfolgt eine Abschätzung der Dehnungen mittels numerischer Simulationen. Dabei werden unterschiedliche Maskentypen, Zwischenabsorber, Resistdicken und Substratmaterialien berücksichtigt. Es folgt ein Vergleich mit experimentellen Ergebnissen.

Im Rahmen der Parametervariation wird auch auf alternative Substratmaterialien mit

einem an den Resist angepaßten Ausdehnungskoeffizienten eingegangen, durch die Probleme mit thermischen Relativdehnungen während der Prozessierung reduziert werden könnten.

Auf Grundlage dieser Erkenntnisse werden Teststrukturen prozessiert und deren Strukturqualität in Kapitel 6 hinsichtlich Strukturtreue, Maßverlust über der Höhe, Rißanfälligkeit und Güte der Seitenwände in Abhängigkeit von verschiedenen Prozeßparametern untersucht.

Zur Bestimmung der Strukturtreue prozessierter Mikrostrukturdetails mit hohem Aspektverhältnis ist die Vermessung über der kompletten Seitenwandhöhe erforderlich. Daher wird unter anderem die Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy, AFM) zur Bestimmung der Seitenwandqualität eingesetzt. Mit dieser Meßmethode kann die Strukturgenauigkeit in Abhängigkeit von Prozeßparametern im Nanometerbereich ermittelt werden, wie sie bei optischen Komponenten relevant ist.

Am Beispiel von Spektrometern für den nahen Infrarot-Bereich wird nachgeprüft, ob die gemessenen Strukturgenauigkeitsunterschiede sich in den optischen Eigenschaften prozessierter Spektrometer widerspiegeln.

Dieses Kapitel beleuchtet insbesondere das komplexe Zusammenspiel der unterschiedlichen Prozeßparameter mit dem Ziel, die Strukturqualität des fertigen Mikrobauteils zu verbessern.

## 2 Grundlagen der Röntgentiefenlithographie

Im folgenden Kapitel werden die Grundlagen der Röntgentiefenlithographie skizziert. Einleitend werden das LIGA-Verfahren dargestellt und die Grundlagen der Bestrahlungsund Entwicklungsprozesse erläutert. Anschließend wird auf Einflußfaktoren für die Strukturqualität bei der Röntgentiefenlithographie eingegangen, bevor abschließend die technischen Herausforderungen bei der ultratiefen Röntgenlithographie umrissen werden.

### 2.1 Das LIGA-Verfahren

Die Entwicklungsarbeiten zum LIGA-Verfahren begannen Anfang der 80er Jahre im Forschungszentrum Karlsruhe. Anlaß war die Suche nach einem kostengünstigen Herstellungsprozeß für sehr kleine, schlitzförmige Düsen beliebiger lateraler Gestalt zur Uranisotopentrennung nach dem Trenndüsenverfahren [Beck86].

Das Wort LIGA ist ein Akronym, das für die drei wesentlichen Prozeßschritte des Verfahrens, RöntgentiefenLithographie, Galvanik und Abformung, steht. Schematisch ist die Herstellung einer LIGA-Mikrostruktur in Abbildung 2.1 dargestellt.

Bei der primären Strukturerzeugung mittels Röntgentiefenlithographie wird energiereiche Strahlung aus einem Speicherring verwendet. Diese zeichnet sich durch hohe Parallelität und hohe Intensität aus. Typischerweise liegt die charakteristische Energie des abgestrahlten Röntgenspektrums bei 1,2 bis 4,0 keV entsprechend einer Wellenlänge von 1 nm bis 0,3 nm. Mit dieser Röntgenstrahlung werden Absorberstrukturen einer Röntgenmaske durch Schattenprojektion in den Röntgenresist abgebildet. Bei dem Resist handelt es sich um ein strahlenempfindliches Polymer, in der Regel Polymethylmethacrylat (PMMA), das in Schichtdicken von einigen hundert Mikrometern bis zu einem Millimeter auf einem mechanisch stabilen Träger, beispielsweise einer metallischen Grundplatte oder einem Wafer, aufpolymerisiert oder aufgeklebt wird. In den bestrahlten Bereichen wird das Molekulargewicht des PMMA durch Hauptkettenbruch um mehr als drei Größenordnungen reduziert und kann anschließend in einem organischen Entwickler selektiv gegen die unbestrahlten Bereiche gelöst werden [Elkh93]. Auf diese Weise erhält man annähernd vertikale Wände optischer Qualität über Strukturhöhen bis etwa einem Millimeter bei Strukturabweichungen im Submikrometerbereich.

Ausgehend von der metallischen Grundplatte können nun die Freiräume zwischen den nichtleitenden verbliebenen Resistbereichen galvanisch aufgefüllt werden. Es entsteht eine Komplementärstruktur aus Metall.

Diese Metallstruktur kann bereits das Endprodukt darstellen, oder sie ist als Formeinsatz ein Werkzeug beim anschließenden Abformprozeß. Durch Prägeverfahren, Spritzguß oder Reaktionsharzguß sind große Stückzahlen von Mikrostrukturen aus Kunststoff kostengünstig herstellbar.

Die nach dem Entformen erhaltenen Kunststoffstrukturen können wieder galvanisch gefüllt werden oder dienen als verlorene Formen zur Herstellung von keramischen Mikrostrukturen.

Der Prozeß kann bei der Erzeugung von Mikrobauteilen komplett durchlaufen oder nach den einzelnen Schritten beendet werden. Für das Endprodukt steht durch Abformung und Galvanik eine große Materialvielfalt zur Verfügung. Mittels einer Verkippung von Maske und Substrat während des Bestrahlungsprozesses sind neben vertikalen auch definiert geneigte Seitenwände produzierbar.



Abb. 2.1 Wesentliche Prozeßschritte des LIGA-Verfahrens [Menz97].

### 2.2 Grundlagen der Bestrahlungs- und Entwicklungsprozesse

Das Molekulargewicht des auf ein Substrat aufgeklebten oder aufpolymerisierten PMMA beträgt je nach Grad der Polymerisation und Vernetzung  $10^6$  g/mol bis  $10^7$  g/mol. Durch die Bestrahlung werden die Hauptketten des Resists in den belichteten Bereichen aufgebrochen. Es ergibt sich eine Reduktion des Molekulargewichtes in Abhängigkeit des lokalen Energieeintrags der einwirkenden Strahlung. Der Energieeintrag pro Volumeneinheit wird als abgelagerte lokale Dosis *D* [kJ/cm<sup>3</sup>] bezeichnet. Die Bereiche mit verringertem Molekulargewicht werden mit einem organischen Entwickler selektiv gegen den unbestrahlten Resist gelöst. Für das LIGA-Verfahren hat sich der sogenannte GG-Entwickler bewährt [Ghic82]. Dieser Entwickler gestattet es, PMMA mit einem bis auf ca. 10.000 g/mol reduzierten mittleren Molekulargewicht bei Entwicklertemperaturen von 35°C bis 40°C nahezu vollständig zu lösen [Elkh93]. Für eine solche Molekulargewichtsreduktion wird eine Bestrahlungsdosis von etwa 2 kJ/cm<sup>3</sup> benötigt. Um vollständiges Lösen sicherzustellen, werden 4 kJ/cm<sup>3</sup> allgemein als die untere Grenze der einzutragenden Energie angesehen und deshalb als Grenzdosis  $D_G$  bezeichnet [Menz97].

Wird das PMMA einer stärkeren Dosis ausgesetzt, so verringert sich das Molekulargewicht nur noch geringfügig. Bei 20 kJ/cm<sup>3</sup> werden 1100 g/mol erreicht, der gesamte bestrahlte Resist löst sich schnell im Entwickler. Ein noch stärkerer Energieeintrag führt zum Aufschäumen des PMMA. Auch die unbestrahlten Bereiche können dadurch in Mitleidenschaft gezogen werden. Somit sind 20 kJ/cm<sup>3</sup> der maximal zulässige Wert der eingetragenen Energie, der als Oberflächendosis  $D_o$  bezeichnet wird, da bei vorgegebener Bestrahlungsbedingung an der Oberfläche der belichteten Resistschicht der größte Dosiseintrag erfolgt.

Bei der Röntgentiefenlithographie in PMMA unter Verwendung des oben beschriebenen Entwicklers bei 35°C bis 40°C werden die Strahlparameter daher so gewählt, daß die Strahlungsdosis zwischen den beiden Grenzwerten 4 und 20 kJ/cm<sup>3</sup> liegt. Die im Resist abgelagerte Dosis variiert dann um den Faktor 5, den sogenannten Bestrahlungsspielraum. Gerade bei größeren Resistdicken kann es allerdings sinnvoll sein, das Dosisverhältnis zu reduzieren.

Die in der Röntgentiefenlithographie verwendete Synchrotronstrahlung weist ein breites Spektrum vom Infrarot über das Ultraviolett bis in den Röntgenbereich auf. Nach Passieren der Vakuumfenster zwischen Strahlrohr und Scannerapparutur gelangt nur der kurzwellige Röntgenstrahlungsanteil bis an die Resistunterseite. Der langwellige Anteil im Röntgenbereich wird in relativ dünnen Schichten an der Resistoberfläche absorbiert und trägt nicht dazu bei, die Dosisanforderungen in der Tiefe zu erfüllen. Allerdings bestimmt er den Dosiseintrag an der Oberfläche. Die im Resist deponierte Dosis nimmt mit der Eindringtiefe näherungsweise exponentiell ab<sup>1</sup>. Aus der Schichtdicke des Resists als gewünschter Eindringtiefe einerseits und der Dosisanforderung andererseits sowie aus dem Absorptionsverhaltens der Röntgenstrahlung im PMMA folgt somit die Bedingung für die Wellenlänge der verwendeten Strahlung:

Um die erlaubte Dosis an der Oberfläche nicht zu überschreiten, wird der niederenergetische Teil des Strahlungsspektrums herausgefiltert. Das Spektrum verschiebt sich dadurch zu einer kürzeren mittleren Wellenlänge. Mit zunehmender Resistdicke wird ein immer härteres, das heißt kurzwelligeres Spektrum benötigt.

Dies wird durch Herausfiltern des langwelligen Spektralbereichs mittels senkrecht im Strahl stehender Vorabsorber erreicht. Dadurch vermindert sich jedoch die gesamte eingetragene Leistung, so daß der Bestrahlungsaufwand steigt. Der Bestrahlungsaufwand ist hier definiert als Produkt aus Elektronenstrom und Bestrahlungsdauer.



Abb. 2.2Absorption der Röntgenstrahlung bei der Mikrostrukturierung an der<br/>Elektronen-Stretcher-Anlage ELSA (E=2,3 GeV;  $\lambda_c$ =0,5 nm; Elektronen-<br/>strom I=50 mA; Bestrahlungsdauer t=1 h für eine Fläche von 10·100 mm²)<br/>[Menz97].

In Abbildung 2.2 wird die Absorption der Synchrotronstrahlung im Strahlengang bei der Mikrostrukturierung beispielhaft dargestellt. Es wurden ein 200 µm dicker Vorabsorber aus Kapton, die Titan-Röntgenmaske mit Goldabsorberstruktur und eine 500 µm dicke

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Das Resistmaterial mit geringer Kernladungszahl wirkt wie ein Hochpaßfilter. Neben dem abnehmenden Dosiseintrag verschiebt sich das Spektrum daher von der Resistoberseite zur Unterseite zu kürzeren mittleren Wellenlängen.

9

Resistschicht berücksichtigt. Die Berechnung erfolgte für die Bonner Elektronen-Stretcher-Anlage ELSA mit einer charakteristischen Energie von 2,5 keV. Die Strahldauer und die Vorabsorberdicken wurden so eingestellt, daß über der Dicke der PMMA-Probe die deponierte Dosis von 20 auf 4 kJ/cm<sup>3</sup> abfällt und so der gesamte erlaubte Bestrahlungsspielraum genutzt wird [Menz97].

In den durch die Goldabsorber abgeschatteten Bereichen ist ein Angriff des Resists durch den Entwickler zu verhindern. Dies bedeutet, daß die sogenannte Schädigungsdosis  $D_S$  nicht überschritten werden darf. Sie beträgt für das verwendete Resist-Entwicklersystem ca. 100 J/cm<sup>3</sup>.

Das Verhältnis der an der Oberfläche deponierbaren Dosis  $D_o$  zu der unter den Absorbern maximal erlaubten Dosis  $D_s$  bestimmt den erforderlichen Kontrast der Röntgenmaske zu 200. Um diesen Kontrast zu erreichen, muß die Dicke des Goldabsorbers im dargestellten Fall 10 µm betragen. Zur Bestrahlung dickerer Resistschichten wird, wie oben beschrieben, kurzwelligere Strahlung benötigt. Da für diese hochenergetischen Photonen nicht nur das PMMA, sondern auch der Absorber transparenter wird, benötigt man zum Einhalten des Kontrastes bei steigender Strukturhöhe auch steigende Absorberdicken auf der Röntgenmaske.

PMMA, welches mit der richtigen Dosis bestrahlt wurde, läßt sich selektiv gegen die unbestrahlten Resistbereiche lösen. Die Löslichkeit von PMMA in dem Entwickler steigt mit wachsender Temperatur [Elkh93]. Allerdings wächst mit der Temperatur auch die Gefahr der Spannungsrißbildung [Beut92] und des Aufquellens unbestrahlter Resistbereiche [Stut86]. Als guter Kompromiß gilt eine Entwicklungstemperatur von 37°C. Der Entwicklungsprozeß stellt nicht nur ein Problem des Löslichkeitsverhaltens dar, sondern es müssen auch Transportvorgänge des gelösten Materials berücksichtigt werden [Elkh94]. Erzwungene Konvektion durch Rühren des Entwicklerbades unterstützt die Transportvorgänge entscheidend. Konvektion und Diffusion können durch Einsatz von Megaschall bei der Entwicklung weiter verbessert werden [Zang98]. Dies ist auf eine Zunahme der transienten Kavitation zurückzuführen. Jedoch wächst damit auch die Gefahr der Zerstörung der empfindlichen Mikrostrukturen.

## 2.3 Grenzen der Strukturqualität bei der Röntgentiefenlithographie

Das LIGA-Verfahren ermöglicht die Herstellung leistungsfähiger, komplexer Mikrokomponenten. Bei vielen Anwendungen spielt die Strukturqualität der prozessierten Bauteile, die unter anderem durch die Defektrate, die Seitenwandqualität und die Strukturgenauigkeit bestimmt wird, eine entscheidende Rolle. Defekte, die die Strukturqualität beeinflussen, sind beispielsweise

- Haftungsprobleme des Resists auf dem Substrat
- Spannungsrißbildung im Resist
- Entwicklungsrückstände in den bestrahlten Bereichen.

Diese Defekte sind in der Regel auf schwer kontrollierbare oder verborgene Prozeßparameter zurückzuführen. Beispielsweise induziert das Aufgießen und Polymerisieren des Resists auf dem Substrat Spannungen infolge des Polymerisationsschwundes im PMMA. Wegen der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Resist und Substrat können diese Spannungen auch im nachfolgenden Temperprozeß nicht vollständig abgebaut werden. In der prozessierten Struktur äußert sich dies häufig in makroskopischen Rissen von mehreren Mikrometern Breite.

Neben Defekten kann eine nicht hinreichende Seitenwandqualität die Gebrauchstauglichkeit der Mikrostrukturen beeinträchtigen. So führt beispielsweise eine zu große Rauhigkeit der Seitenwände bei optischen Bauteilen zu unerwünschtem Streulicht und erhöht beim Abformprozeß die Entformkräfte.

Schließlich gibt es eine Reihe von Parametern, welche die Strukturgenauigkeit auf dem Weg vom CAD-Design zur fertigen Mikrokomponente beeinflussen. Dabei reduzieren sich sowohl die Strukturtreue von Details wie etwa die Zahnform eines Reflexionsgitters und die gesamte Maßhaltigkeit der Strukturen als auch die Positionsgenauigkeit der Strukturen zueinander. Außerdem kann das Strukturprofil über der Höhe von einem ideal-rechteckigen abweichen. Meist verbreitert sich das Strukturprofil von oben nach unten. Bei einer 400  $\mu$ m hohen Teststruktur ergibt sich typischerweise eine Resistbreitenänderung von 0,04  $\mu$ m pro 100  $\mu$ m Strukturhöhe [Mohr88].

Zum einen bestimmen prozeßtechnische Gegebenheiten die Strukturgenauigkeit. Durch Einsatz optimierter Prozeßparameter, etwa bezüglich der Bestrahlungsdosis, des Resist/Entwicklersystems und der Entwicklungsdauer, läßt sich die Genauigkeit verbessern. Zum anderen werden die Strukturqualität und da besonders die Strukturgenauigkeit durch Effekte verschlechtert, die unmittelbar mit der Bestrahlung zusammenhängen und daher nur bedingt optimierbar sind:

- Relativverzüge von Maske und Resist durch thermische Belastung während der Bestrahlung
- Divergenz der Röntgenstrahlung
- Sekundärstrahlungseffekte: Fresnelbeugung, Sekundärelektronen, Fluoreszenzstrahlung

Thermische Verzüge tragen in erheblichem Umfang zur Verminderung der Strukturgenauigkeit bei. Nur wenige Prozent der bei der Bestrahlung auf die Probe treffenden Leistung von typischerweise 1 W/cm<sup>2</sup> werden chemisch umgesetzt in Polymerkettenbrüche. Über 95% der Energie werden in Form von Wärme deponiert [Schw97]. Diese kann nur bedingt abgeführt werden. Konvektiver Abtransport wird durch die prozeßtechnisch bedingte Bestrahlung unter einer Heliumatmosphäre begrenzt. Radiative Wärmeabfuhr kann vernachlässigt werden, da Substrat und Maskenrahmen in der Vakuumkammer auf einer Temperatur von 295 K gehalten werden. Daher muß die zugeführte Wärme im wesentlichen konduktiv abgeleitet werden. Die mit 0,19 W/m·K geringe Wärmeleitfähigkeit des PMMA führt zu Temperaturerhöhungen von 20°C [Sest95], wenn zum Beispiel eine 125 µm dicke PMMA-Schicht bei 210 mA Strahlstrom und 4,8 mm/s Scangeschwindigkeit am französischen Positronenspeicherring DCI/LURE bestrahlt wird. Bei einem linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des PMMA von  $\alpha \approx 70 \cdot 10^{-6}$  1/K und einer Maskengröße von mehreren Zentimetern können sich daher Wärmeausdehnungen von vielen Mikrometern ergeben. Da sich die Titan-Maske bei etwa gleicher Erwärmung um eine Größenordnung weniger ausdehnt, kommt es zu Relativverzügen zwischen Maske und Resist, welche sich in Dosisverschmierungen niederschlagen. Durch die periodische Energiedeposition während des Scannens der Probe im Röntgenstrahl treten lokale Erwärmungen auf, die zu weiteren Strukturverzügen führen [Sest95]. Der Wärmeeintrag kann in diesen Fällen durch Verringerung der Leistung der Synchrotronstrahlung reduziert werden. Dies kann geschehen durch Änderung der Maschinenparameter des Speicherringes oder durch Einsatz von Röntgenspiegeln, die im streifenden Einfall betrieben werden [Susi92]. Gleichzeitig schwächen Röntgenspiegel den höherenergetischen Spektralbereich ab. Durch Verwendung von K-Kantenfiltern mit an die jeweilige Resistdicke angepaßter Kernladungszahl können sowohl der niederenergetische als auch der hochenergetische Spektralbereich abgeschwächt werden, was zu einer deutlichen Leistungsreduktion führt [Pant95].

Synchrotronstrahlung zeichnet sich zwar durch einen hohen Kollimationsgrad aus, ist also annähernd parallel, sie besitzt jedoch eine endliche Divergenz. Diese setzt sich zusammen aus der natürlichen Divergenz der Synchrotronstrahlung und der Divergenz des gespeicherten Elektronenstrahles. Die natürliche Divergenz resultiert aus dem Öffnungswinkel der Strahlung in Abhängigkeit von der endlichen Elektronenenergie und nimmt mit steigender Elektronenenergie ab. Der zweite Anteil der Divergenz wird durch die endliche Emittanzfläche des Elektronenstrahls begründet. Sie ist bei festen Parametern für einen vorgegebenen Speicherring eine Erhaltungsgröße und beschreibt die Divergenz und Ortslage des Elektronenstrahls im Speicherring [Will92]. Die Gesamtdivergenz beträgt typischerweise 0,1 bis 0,5 mrad. Da Vakuumfenster im Strahlrohr und Vorabsorber die niederenergetischen Spektralanteile herausfiltern, liegt die effektive Divergenz unter 0,1 mrad.

Diese Divergenz wirkt sich vertikal auf jeden lokalen Probenbereich aus, da die Proben

in dieser Richtung durch den Röntgenstrahl gescannt werden. In horizontaler Richtung wird die Divergenz überlagert durch die Strahlauffächerung infolge der unterschiedlichen Quellpunkte der Strahlung aufgrund des genutzten Winkelsegments des Speicherringes. Hierbei handelt es sich um einige Millirad, um in etwa 10 m Abstand einige Zentimeter auszuleuchten. Allerdings werden die einzelnen Mikrostrukturen nur durch einen Bruchteil dieser Aufweitung beeinflußt entsprechend dem Verhältnis der Strukturgröße zum gesamten ausgeleuchteten Maskenbereich.

Die Verbreiterung der Resiststrukturen über der Höhe aufgrund der Strahldivergenz beträgt bei 1000  $\mu$ m Schichtdicke etwa 0,1  $\mu$ m. Insgesamt wirken sich Strahlaufweitungseffekte also deutlich weniger auf die Strukturgenauigkeit aus als thermische Verzüge.

Des weiteren tragen Sekundärstrahlungseffekte zu Strukturabweichungen und Defekten bei:

Bei den in der Mikrostrukturtechnik geforderten Genauigkeiten genügt es nicht, Röntgenstrahlung nur mit der geometrischen Strahloptik zu behandeln.

Entsprechend dem Wellencharakter der Strahlung sind an den Absorberkanten Beugungserscheinungen zu beobachten. Aufgrund des Proximityabstandes zwischen Absorber und Resist macht sich das Nahfeld der Beugung in Form der Fresnelbeugung bemerkbar [Ehrf91]. Es ergibt sich eine wellenlängenabhängige Kantenunschärfe, die mit der Quadratwurzel der Wellenlänge steigt.

Röntgenstrahlung besteht aus hochenergetischen Photonen, die aus dem Resist Photoelektronen auslösen können. Die Differenz zwischen der Photonenenergie der Röntgenquanten und der Bindungsenergie des aus der Atomhülle eines Resistatoms ausgelösten Photoelektrons tritt als kinetische Energie des Photoelektrons auf. Das energiereiche Elektron löst weitere Sekundärelektronen aus. Diese geben diese Energie auf ihrem Weg durch den Resist ab und bewirken dort chemische Veränderungen. Auf diese Weise kann Energie in abgeschattete Resistbereiche gelangen und zur Verringerung der Kantenschärfe beitragen. Die Reichweite der Elektronen wird durch ihre Energie begrenzt und wächst quadratisch mit sinkender Wellenlänge.

Neben dem Photoelektron kann durch den inneren Photoeffekte, der auch als Autoionisation bezeichnet wird, ein weiteres Elektron, das sogenannte Auger-Elektron, aus der Atomhülle ausgelöst werden. Der Auger-Effekt ist elementspezifisch. In Abhängigkeit der Kernladungszahl und der Energie der Schalen ergibt sich eine über der Wellenlänge des einfallenden Röntgenlichtes konstante Reichweite der Auger-Elektronen. Die Wahrscheinlichkeit für die Autoionisation variiert mit der Röntgenenergie.

Mit Reichweiten von wenigen Nanometern ist der Auger-Effekt in den betrachteten Polymeren gegenüber anderen Sekundärstrahlungseffekten zu vernachlässigen. Abbildung 2.3 stellt für einen idealen Entwickler die simulierten Abweichungen von der idealen Schattenkante in einer Resisttiefe von 500  $\mu$ m als Funktion der charakteristischen Wellenlänge der Synchrotronstrahlung dar. Für die Kantenunschärfe wurden Fehlereinflüsse durch Fresnelbeugung und Photoelektronen berücksichtigt. Bei Wahl der charakteristischen Wellenlänge zwischen 0,3 bis 1,0 nm ergeben sich Strukturabweichungen in der Größenordnung von maximal 0,1  $\mu$ m.

Die durch diese Sekundärstrahlungseffekte im Resist verursachten Strukturabweichungen treten daher gegenüber anderen Einflüssen in den Hintergrund.



*Abb. 2.3 Kantenunschärfe aufgrund von Sekundärstrahlung als Funktion der charakteristischen Wellenlänge in einer Resisttiefe von 500 μm [Ehrf91].* 

Ein weiterer Sekundärstrahlungseffekt, der die Strukturqualität beeinflußt, ist die in der Maskenmembran erzeugte ungerichtete Fluoreszenzstrahlung. Diese ist für einen zusätzlichen Dosiseintrag in den darunterliegenden Resistbereichen verantwortlich. Der Dosiseintrag sinkt mit wachsendem vertikalen oder lateralen Abstand vom Entstehungsort. Daher bilden sich an den Resistoberflächen Kantenverrundungen aus, die bis zu 200 µm betragen können [Pant95]. Fluoreszenzphotonen entstehen durch Absorption von Synchrotronstrahlung. Die Umsetzung erfolgt verstärkt in Materialien mit großer Kernladungszahl Z. Mit wachsender Kernladungszahl steigt der Massenabsorptionskoeffizient mit der dritten Potenz. Daneben wächst mit Z auch die Fluoreszenzwahrscheinlichkeit, also das Wahrscheinlichkeitsverhältnis der Photonenemission relativ zur Auger-Elektronenemission. Schließlich haben Werkstoffe mit größerem Z Absorptionskanten im interessierenden Spektralbereich von etwa 0,3 nm bis 1 nm, bei denen der Absorptionskoeffizient sprunghaft ansteigt. Um die Kantenverrundung aufgrund der Fluoreszenzeffekte zu reduzieren, bietet sich daher eine Verringerung der Kernladungszahl der Maskenmembran an. Aus diesem Grund wird in der Literatur für Resistdicken ab 500 µm vornehmlich Beryllium, Silizium oder Diamant statt des am Institut für Mikrostrukturtechnik verwendeten Titans als Maskenmembranmaterial eingesetzt.

Neben Strukturabweichungen können Sekundärstrahlungseffekte auch zu Defekten wie des Resists auf dem Substrat führen [Pant94]: Haftungsversagen Einigen hochenergetischen Photonen gelingt es, den Goldabsorber der Maske zu durchdringen. Sie können den Resist passieren und werden in der metallischen Galvanikstartschicht auf dem Substrat aufgrund der hohen Kernladungszahl absorbiert. Die so ausgelösten ungerichteten Sekundärelektronen belichten auch den durch Goldabsorber abgedeckten Resist an der Grenze zwischen Resist und Galvanikstartschicht. Die geschädigten Resistbereiche haften nach dem Entwicklungsprozeß nicht mehr auf dem Substrat. Sie fallen ab, oder es entstehen Spalte, die in der nachfolgenden Galvanik mit Metall befüllt werden und unerwünschte Unterplattierungen bewirken. Die Haftung kann nur sichergestellt werden, wenn eine hinreichend geringe Strahlendosis die Galvanikstartschicht unter den Goldabsorbern erreicht. Zu diesem Zweck kann die charakteristische Photonenenergie reduziert, die Absorberdicke erhöht oder die Kernladungszahl der Galvanikstartschicht verringert werden. Da die Entwicklung einen Diffusionsprozeß darstellt, weisen größere zusammenhängende Resistbereiche ein besseres Haftungsverhalten auf. Abbildung 2.4 verdeutlicht diesen Sachverhalt an zwei rasterelektronenmikroskopischen (REM) Aufnahmen. Im linken Bild haften nur die größten Teststrukturen auf der Galvanikstartschicht. Wird die charakteristische Photonenenergie von  $\varepsilon_c = 2,5 \ keV$  auf  $\varepsilon_c = 0,6 \ keV$  reduziert, so haften auch die kleineren Strukturen, wie im rechten Bild zu erkennen ist.



Abb. 2.4 REM-Aufnahmen von 20  $\mu$ m dicken PMMA-Teststrukturen auf einer Galvanikstartschicht aus Gold. Haftversagen der kleineren Strukturen bei einer charakteristische Photonenenergie von  $\varepsilon_c=2,5$  keV (links) im Gegensatz zu  $\varepsilon_c=0,6$  keV (rechts) [Pant94].

### 2.4 Technische Herausforderungen bei der ultratiefen Röntgenlithographie

Zur Bestrahlung dickerer Resistschichten wird ein härteres Röntgenspektrum erforderlich, um hinreichenden Dosiseintrag an der Resistunterseite zu ermöglichen. Abbildung 2.5 zeigt, wie sich die spektrale Leistungsverteilung des Speicherringes *ELSA* bei Bestrahlung dickerer Proben zu kleineren Wellenlängen verschiebt, wenn durch Einsatz von Vorabsorbern ein Dosisverhältnis von beispielsweise 4 an Resistober- zu Unterseite beibehalten wird.



 Abb. 2.5 Spektrale Leistungsverteilung des Speicherringes ELSA bei 2,3 GeV Elektronenenergie und auf die Resistoberseite einwirkende Verteilung bei durch Vorabsorber angepaßten Spektren zur Bestrahlung von 500 μm, 1000 μm und 1500 μm dicken PMMA-Proben mit einem gleichbleibenden Dosisverhältnis von 4.

Die höhere mittlere Photonenenergie wird durch Vorabsorber erreicht, die bevorzugt den niederenergetischen Spektralbereich absorbieren. Der Übergang von Bestrahlungsbedingungen für 500  $\mu$ m dicken Resist auf 1500  $\mu$ m Resistdicke geht mit einer annähernden Halbierung des auf die Probe treffenden Leistungsmaximums einher. Der erforderliche Bestrahlungsaufwand steigt um einen Faktor 7,3. Alternativ könnte ein härteres Röntgenspektrum durch eine größere Elektronenenergie erreicht werden. In beiden Fällen können vermehrt hochenergetische Photonen die Goldabsorber der Maske durchdringen und Sekundärelektronen in der Galvanikstartschicht auslösen. Dadurch verschärft sich das in Abbildung 2.4 dargestellte Haftungsproblem der PMMA-Strukturen. Diesen Effekten kann durch Erhöhung des Kontrasts der Röntgenmasken entgegengewirkt werden. Dazu muß die Goldabsorberdicke erhöht werden, was angesichts der nur 2,3  $\mu$ m dünnen Titanmembran prozeßtechnisch nicht einfach umsetzbar ist.

Die große Resistdicke verschlechtert die Möglichkeit, die eingestrahlte Wärme über das PMMA in die darunterliegende gekühlte Substrathalterung oder Kassette abzuführen. Dadurch wächst das Problem der thermischen Dehnungen. Neben reinen Verzügen kann sich die Vertikalität der Seitenwände verschlechtern, da der Resist an seiner Unterseite mit dem Substrat verbunden ist, sich aber an der vergleichsweise weit entfernten Oberseite relativ frei verformen kann.

Die Vertikalität der Seitenwände wird außerdem durch den Entwicklungsprozeß beeinflußt. Im Vergleich zu Standardproben mit einigen hundert Mikrometern Dicke, die Entwicklungszeiten von mehreren Stunden benötigen, verlängert sich die Entwicklungsdauer bei 3 mm dicken Proben. Daher wirkt der Entwickler auf die schon freiliegenden oberen Strukturbereiche erheblich länger ein als auf die unteren Bereiche. Dies birgt die Gefahr, daß sich schon bei geringstem Dosiseintrag erhebliche Strukturbreitenänderungen über der Höhe ergeben.

Außerdem muß der Entwicklungsprozeß so geführt werden, daß auch kleine bestrahlte Lochstrukturen rückstandsfrei entwickelt werden, da sonst die nachfolgende Galvanik nicht startet. Eine rückstandsfreie Entwicklung in Lochstrukturen mit großem Aspektverhältnis ist nur möglich, wenn der diffusive Stoffaustausch von frischem Entwickler und gelöstem PMMA wirkungsvoll unterstützt wird.

Alle diese Faktoren wirken sich prinzipiell negativ auf die Strukturqualität aus. Weitere Einflußgrößen erhöhen insbesondere das Defektrisiko in bezug auf vermehrte Spannungen im Resist. Beispielsweise wird eine Resistfolie, die normalerweise leicht durchgebogen ist, beim Verkleben mit dem ebenen Substrat unter Aufbringung erheblicher Kräfte glattgebogen. Dadurch werden in den Resist Eigenspannungen induziert, die im Gegensatz zu dünnen Resistschichten jetzt nicht mehr vernachlässigt werden können. Treten beispielsweise durch Kerbwirkungen aufgrund der Strukturgeometrie oder an der Spitze von Mikrorissen Spannungspitzen auf, so kommt es leicht zu instabilem Rißwachstum. Komplette Strukturen können dabei vertikal durchreißen oder horizontal vom Substrat abscheren.

Bei der Weiterentwicklung des LIGA-Verfahrens zu größeren Resistdicken treten daher im steigenden Maße Strukturdefekte und die Güte der Strukturqualität in den Vordergrund. Vor der Anwendung der UDXRL als Fertigungsverfahren für Mikrokomponenten müssen diese Punkte besonders untersucht werden.

Daher wird in den folgenden Kapiteln insbesondere auf die Anpassung des Röntgenspektrums, die Maskentechnik, thermische Effekte bei der Bestrahlung sowie eine Charakterisierung und Optimierung des Entwicklungsprozesses eingegangen.

## 3 Anpassung der Beschichtungstechnik an die Anforderungen der ultratiefen Röntgenlithographie

Am Anfang der LIGA-Prozeßkette steht die Beschichtung eines Substrates mit dem Röntgenresist. Dabei werden Spannungen in dem Verbund aus Resist und Substrat induziert, die stark abhängig sind von den Schichtdicken und den eingesetzten Werkstoffen. Über eine geeignete Prozeßführung lassen sich diese Spannungen minimieren. Eine spannungsarme Resistschicht kann die im Verlauf der weiteren Prozessierung entstehenden zusätzlichen Materialbelastungen tolerieren, während sich Spannungsspitzen im vorbelasteten Resist in Rissen oder Haftungsproblemen äußern.

#### **3.1** Polymerisation des Resists auf dem Substrat

In der Dünnschichtlithographie erfolgt die Beschichtung der Substrate mit dem Photoresist durch Aufschleudern des in einem Lösungsmittel aufgelösten Resists. In anschließenden Trocknungs- oder Ausbackschritten wird das Lösungsmittel ausgetrieben und der Resist härtet damit aus. Dickere Resistschichten lassen sich durch mehrfache Beschichtung zwar herstellen, jedoch weisen diese Schichten aufgrund des Trocknungsprozesses erhöhte Spannungen auf.

In der LIGA-Technik wird die Polymerisation des PMMA-Resists daher häufig direkt auf dem Substrat durchgeführt. Das am Institut für Mikrostrukturtechnik eingesetzte und unter dem Namen *Plexidon M* 727 geführte Gießharz ist eine Lösung aus 1,5 Teilen PMMA in 8,5 Teilen seines Monomers MMA. Als Zusätze werden 1 Gew.-% Dimethylanilin (DMA) als Initiator, 1,5 Gew.-% Dibenzolperoxid (BPO) als Härter sowie 1 Gew.-% Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO) als Vernetzer und Haftvermittler verwendet [Menz92]. Durch die Zusätze startet die Polymerisation bei Raumtemperatur, der Resist härtet auf dem Substrat aus und erreicht ein Molekulargewicht von  $M_W \approx 1 \cdot 10^7$  g/mol. Allerdings erfolgt die Polymerisation unter Volumenabnahme. Dieser Polymerisationsschwund beträgt circa 20%. In vertikaler Richtung äußert sich dies in einer Höhenabnahme des Resists. In lateraler Richtung ist das Polymer durch das Substrat fixiert. Es bilden sich Zugspannungen aus, der Verbund aus einem Siliziumwafer als Substrat und Resist wölbt sich beispielsweise bis zu mehreren 10  $\mu$ m auf. Ein Teil der Spannungen kann in einer folgenden thermischen Behandlung, dem Temperprozeß, abgebaut werden. Bei Erhitzung auf Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  kommt es zu Gefügeumbildungen, das Polymer wird duktil und kann Eigenspannungen abbauen. Hinreichend geringe Abkühlraten auf Temperaturen unterhalb des Glasübergangsbereiches sollen das erneute Induzieren von Spannungen beim Erstarren verhindern.

Bei PMMA beträgt die Glasübergangstemperatur etwa 100°C. Es hat einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von  $\alpha \approx 70 \cdot 10^{-6} 1/K$ , während sich die eingesetzten Substrate wie Silizium oder Aluminiumoxid weniger als 10% so stark dehnen. Bei der gemeinsamen Abkühlung von der Glasübergangstemperatur auf Umgebungstemperatur werden daher erneut erhebliche Spannungen eingetragen.

#### **3.2** Aufkleben des Resists auf das Substrat

Die Probleme aufgrund des Polymerisationsschwundes und der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten lassen sich umgehen, wenn polymerisiertes und getempertes PMMA als fertige Folie mit dem Substrat verklebt wird [Guck95].

Ein weiterer Vorteil dieser Technik ist, daß sich unterschiedliche PMMA-Sorten einsetzen lassen. Im Rahmen der Arbeit kamen sowohl zwischen Glasplatten polymerisiertes Plexidon M 727 als auch unter der Typenbezeichnung *GS 233* kommerziell erhältliches PMMA-Plattenmaterial der Firma Röhm zum Einsatz [Röhm98]. Sein Molekulargewicht beträgt laut Messungen mittels Gelpermeations-chromatographie (GPC)  $M_W \approx 1.2 \cdot 10^6$  g/mol.

In beiden Fällen wird die Folie auf das gewünschte Maß zugeschnitten, gegebenenfalls auf die erforderliche Dicke gefräst, getempert, und erst anschließend verklebt.

Als Kleber wird ebenfalls Plexidon M 727 verwendet. Modifikationen sind lediglich bezüglich des MEMO-Gehaltes erforderlich, um die Haftung mit Hilfe des Haftvermittlers zu erhöhen. Während des Klebeprozesses werden die Fügepartner mit 10 bar aneinandergepreßt, um eine gleichmäßig dünne Klebeschicht von circa 10 µm zu erreichen. Nach etwa 3 Stunden ist die Klebeschicht ausgehärtet [Menz92].

Teststrukturen, die aus aufgeklebtem Resist hergestellt wurden, zeigen nach Bestrahlung und Entwicklung eine deutlich reduzierte Defektrate verglichen mit aufpolymerisiertem Resist. Die Resistfolien können bei geeigneter Wahl der weiteren Prozeßparameter annähernd rißfrei prozessiert werden. Darauf wird in Kapitel 6 näher eingegangen. Die dünne Klebeschicht selber hingegen bleibt ein Ort vermehrter Defekte. Abbildung 3.1a zeigt die grobkörnige Galvanikstartschicht links in der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme, die defektarme Resistfolie rechts und die mit Rissen behaftete Klebeschicht. Insbesondere ist erkennbar, daß sich Risse aus der Klebeschicht in die Resistfolie fortsetzen.



Abb. 3.1 REM-Aufnahmen von Fügeschichten unter 1000 μm dicken Resistfolien.
a) Risse in einer Klebeschicht (linke Abbildung).
b) Löcher in einer diffusionsgeschweißten Schicht (rechte Abbildung).

Die erhöhte Defektrate in der Klebeschicht läßt sich auf folgende Punkte zurückführen:

- Die Fügeschicht muß als Interfaceschicht zwischen Substrat und Resist sämtliche Dehnungen aufnehmen, die durch Temperaturgänge im Laufe des Prozesses auftreten.
- Die Schicht wird nach dem Verkleben, also der Polymerisation der Fügeschicht, nicht getempert, um keine thermischen Spannungen zu induzieren. Dadurch können aber auch keine in der Klebeschicht entstandenen Spannungen abgebaut werden, die beispielsweise aus dem Polymerisationsschwund der Klebeschicht resultieren.
- Schließlich wird die Schicht durch den hohen Anpreßdruck von 10 bar beim Verkleben mechanisch belastet.

Während die ersten zwei Punkte prozeßbedingt nicht beeinflußt werden können, läßt sich zumindest der Anpreßdruck unabhängig von der restlichen Prozeßkette variieren. Bei einem Anpreßdruck von 4 bar ergibt sich eine unwesentlich dickere Klebeschicht, während sich die mechanische Belastung deutlich verringert. Die durchschnittliche Rißwahrscheinlichkeit verkleinert sich, wie die im 6. Kapitel dargestellten Mikrostrukturen zeigen. Deshalb werden alle Verklebungen in dieser Arbeit bei einem reduzierten Anpreßdruck von 4 bar durchgeführt.

### 3.3 Diffusionsverschweißen des Resists mit dem Substrat

Um den Anpreßdruck beim Verkleben unter Beibehaltung einer dünnen Klebeschicht um Größenordnungen reduzieren zu können, muß ein wesentlich niederviskoseres Fluid verwendet werden. Gleichzeitig soll der Volumenschwund der Klebeschicht eliminiert werden. Beides läßt sich durch das sogenannte *Diffusionsverschweißen* des Resists mit dem Substrat erreichen. Diese Fügetechnik wird auch als *Bondprozeß* bezeichnet. Sie ist in zwei Schritte aufgeteilt [Guck95]:

Zunächst wird auf das Substrat wie in der Dünnschichtlithographie eine wenige Mikrometer dicke PMMA-Schicht aufgeschleudert. Im zweiten Schritt wird die Resistfolie mit der aufgeschleuderten Polymerschicht durch das dünnflüssige Lösungsmittel MMA "verklebt". Das MMA löst sowohl die Resistfolie als auch das aufgeschleuderte PMMA an. Es kommt zu einer Molekülverklammerung zwischen den beiden Polymeren durch diffusiven Stofftransport.

Für das Diffusionsverschweißen kommen zwei unterschiedliche Prozeßvarianten zum Einsatz:

Bei Chaudhuri [Chau98] wird die Resistfolie auf das geschleuderte und ausgehärtete PMMA gelegt und das Lösungsmittel am Resistfolienrand appliziert. Kapillarkräfte ziehen das MMA unter das Resistplättchen. Nach der Verklebung wird die Resistfolie gefräst.

In der vorliegenden Arbeit wird der Prozeß abgewandelt durchgeführt: Eine 25  $\mu$ m dicke Polyimidfolie wird auf die geschleuderte und ausgehärtete PMMA-Schicht gelegt. Einige Mikroliter MMA werden im Randbereich des zu strukturierenden Feldes aufgebracht und sofort vom gefrästen und getemperten Resistplättchen abgedeckt. Beim Herausziehen der Polyimidfolie aus dem Spalt zwischen Schleuderschicht und Resistfolie schleppen Kapillarkräfte das MMA mit und verteilen es so unter der gesamten Resistfolie. Es ist ausreichend, die Resistfolie beim Aushärten mit einem kleinen Gewicht entsprechend einem Druck von 50 mbar zu beschweren.

Problematisch bei dieser Fügetechnik ist, daß das Lösungsmittel nicht nur die Diffusion ermöglicht, sondern den gesamten umgebenden Polymerbereich anlöst. Wenn das MMA beim Aushärten der Klebung nicht vollständig absorbiert oder ausgetrieben wird, bleibt eine dauerhafte Schädigung der Fügeschicht zwischen Substrat und Resist. Bondschichten sind daher häufig porös. Abbildung 3.1b zeigt eine typische löchrige Bondschicht. Solche Defekte lassen sich nur durch sehr gute Grenzflächen an Schleuderschichtoberseite und Resistunterseite vermeiden, da dann kein überschüssiges MMA in Vertiefungen und Kavitäten deponiert wird.

Experimente am IMT haben ergeben, daß die Haftfestigkeit geklebter Resistschichten deutlich über der von gebondeten Schichten liegt [Gabr98]. Zudem bietet die Klebetechnik den Vorteil, daß der PMMA-Kleber Kavitäten zwischen den Fügepartnern,

die bei vorstrukturierten Proben auftreten, befüllen kann. Außerdem können Hohlräume, die bei größeren Schichtdicken infolge von Durchbiegungen des Resists nicht auszuschließen sind, ausgeglichen werden. Daher wird der Bondprozeß im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

#### 3.4 Thermische Vorbehandlung der Resistfolien

Resistfolien von über 500  $\mu$ m Dicke sind nach dem Polierfräsen auf die Solldicke typischerweise 30  $\mu$ m bis 60  $\mu$ m durchgebogen. Zwischen dem ebenen Substrat und der Resistunterseite würden sich beim Aufbringen des Resists Kavitäten ergeben. Beim Verkleben oder Aufbonden muß die Resistfolie daher auf das Substrat gepreßt werden. Die notwendige Andruckkraft steigt entsprechend dem Flächenträgheitsmoment zweiten Grades kubisch mit der Schichtdicke. Gerade bei ultratiefen Strukturen ergeben sich dadurch unzulässig hohe mechanische Spannungen im Resist. Deshalb muß die Durchbiegung der Resistfolie vor dem Verkleben verringert werden.

Die Resistfolien werden nach dem Polierfräsen bei atmosphärischem Druck zwischen Glasplatten getempert, um die bei der Bearbeitung eingetragenen Spannungen zu minimieren. In diesem Prozeßschritt, bei dem das PMMA über die Glasübergangstemperatur  $T_g$  hinaus erwärmt wird, kann zusätzlich die Durchbiegung der Resistfolien reduziert werden, wenn der Resist im duktilen Zustand oberhalb von  $T_g$  verformt wird.

Der Standardtemperprozeß sieht eine Erwärmung auf 110°C vor. Diese Temperatur wird für 1 Stunde gehalten, es folgt die Abkühlphase auf Raumtemperatur mit 7,5 Kelvin pro Stunde. Zur Minimierung der Durchbiegung wurden die Temperparameter Maximaltemperatur und Haltezeit variiert. Zusätzlich wurde eine über das Eigengewicht hinausgehende Kraft zur Erreichung der Verformung eingeführt. Diese wird durch das Gewicht von Glasplatten, deren eigene Durchbiegung mittels eines Tastschnittgerätes zu 1,7 µm bestimmt wurde, aufgebracht.

Abbildung 3.2 stellt den Einfluß der Temperprozeßvariation auf die Durchbiegung am Beispiel von 2300  $\mu$ m dicken GS 233-Folien dar. Aufgetragen sind die Durchbiegungsreduktion  $\Delta b$  bezogen auf die ursprüngliche Durchbiegung  $b_0$  als Funktion der Temperatur, der Haltedauer und der Flächenpressung.

Der Standardprozeß bei 110°C und einer Stunde Haltedauer kann die Durchbiegung nicht reduzieren. Die Erhöhung der Haltezeit auf 20 Stunden hat eine geringfügige Verringerung der Durchbiegung zur Folge, was darauf zurückzuführen ist, daß sich nach dieser langen Haltezeit auf jeden Fall ein thermisches Gleichgewicht eingestellt hat. Beim schrittweisen Erhöhen der Temperatur sinkt die Durchbiegung weiter. Bei 115°C Prozeßtemperatur reduziert sich die Durchbiegung nach 20 Stunden beispielsweise um

20%. Durch Beaufschlagung der Folien mit einem Gewicht entsprechend 200 mbar Flächenpressung ergibt sich eine weitere erhebliche Durchbiegungsverminderung. Der ursprüngliche Wert läßt sich in diesem Fall um 80% verkleinern.

Eine weitere Erhöhung des Anpreßdruckes wirkt sich nicht signifikant auf die Verringerung der Durchbiegung aus und ist daher in der Abbildung nicht dargestellt. Je nach eingesetztem Resist beträgt die maximale Tempertemperatur 120°C ( $M_W \approx 1,2.10^6 \text{ g/mol}$  bei GS 233) beziehungsweise 115°C ( $M_W \approx 10^7 \text{ g/mol}$  bei Plexidon M 727), um ein Verkleben mit den Glasplatten und Umschmelzen der Oberflächen zu vermeiden.

In der vorliegenden Arbeit werden die Resistfolien für 20 Stunden bei 115°C (GS 233) beziehungsweise 120°C (Plexidon M 727) und 200 mbar Flächenpressung getempert. Dadurch wird eine Reduktion der Durchbiegung von etwa 80% erreicht.



**Abb. 3.2** Einfluß des Temperprozesses bei unterschiedlicher Maximaltemperatur, Haltedauer und Flächenpressung auf die Reduktion der Durchbiegung  $\Delta b$ bezogen auf die ursprüngliche Durchbiegung b<sub>0</sub> am Beispiel von 2300 µm dicken GS 233-Folien.

### 3.5 Reduktion der Oberflächenrauhigkeit des Resists

Eine möglichst glatte Resistoberfläche ist besonders dann wünschenswert, wenn aus der Polymerstruktur durch Mikrogalvanik ein Abformwerkzeug hergestellt werden soll. In diesen Fällen bildet sich die Rauhigkeit der Resistoberfläche in die Unterseite des Abformwerkzeuges ab. Bei lichtleitenden Strukturen stellt diese Rauhigkeit beispielsweise eine Streulichtquelle dar. Insbesondere stören die vom Polierfräsen stammenden Grate auf dem Resist, die sich entsprechend des Vorschubs beim Fräsen im Abstand von circa 100  $\mu$ m um 0,2  $\mu$ m bis 2  $\mu$ m Mikrometer aus dem PMMA erheben. Der Einsatz einer neuartigen Polierpaste auf Wasserbasis (Firma Burnus, Darmstadt, Artikel "8197") ermöglicht es, diese Grate zu entfernen. Die Körnung der Polierpaste ist mit 0,2  $\mu$ m (Herstellerangabe) etwa zehnmal feiner als übliche Polituren. Da die Politur wasserlöslich ist, wird das PMMA durch keine weiteren Chemikalien belastet.

Durch manuelles Bearbeiten mit einem fusselfreien Tuch lassen sich Rauhigkeitswerte von  $R_a = 10 nm$  erreichen, die mit einem Tastschnittgerät über eine Auswertelänge von 500 µm ermittelt wurden. Die Resistdicke nimmt bei dieser manuellen Bearbeitung um maximal einen Mikrometer ab.

In den prozessierten Mikrostrukturen lassen sich keine Defekte auf diesen Polierprozeß zurückführen. Es wird keine weiterer Temperschritt notwendig. Das Polieren kann vor oder nach dem Aufbringen des Resists auf das Substrat erfolgen. Damit stellt das Polieren eine geeignete Alternative zu herkömmlichen Ansätzen wie dem Glattprägen dar, bei dem zusätzliche Thermospannungen durch Erwärmung des Resist/Substrat-Verbundes über die Glasübergangstemperatur eingetragen werden.

## 3.6 Prozeßparameter der Beschichtungstechnik für ultratiefe Resiststrukturen

Aus den vorangegangenen Untersuchungen wird für die Herstellung dicker PMMA-Schichten auf dem Substrat im Rahmen der vorliegenden Arbeit folgende Prozeßvariante gewählt:

- ggf. Polymerisieren der Plexidon M 727-Folie zwischen 2 Glasplatten
- Sägen und Fräsen der GS 233- oder Plexidon M 727-Folie auf Sollmaß
- manuelles Polieren der späteren Resistoberseite mit Burnus 8197-Paste
- Reinigen, Spülen in deionisiertem Wasser und Trocknen im Vakuumofen bei 0,2 bar
- Tempern für 20 h bei 115°C (Plexidon M 727) bzw. 120°C (GS 233) unter 0,2 bar Flächenpressung zwischen Glasplatten unter atmosphärischem Druck. Aufheizrate 15°/h; Abkühlrate 7,5°/h
- Aufkleben auf das Substrat mit etwa 0,5 ml Plexidon M 727 (1% MEMO bei Plexidon M 727-Folien; 0% MEMO bei GS 233-Folien)
- Aushärten bei Raumtemperatur unter 4 bar Flächenpressung für mindestens 3 h

## 4 Charakterisierung des Resist/Entwickler-Systems

In diesem Kapitel wird das Abtragsverhalten von röntgenlithographisch bestrahltem PMMA-Resist in einem Entwickler untersucht. Nach einleitenden Bemerkungen zu den physikalischen und chemischen Grundlagen werden geeignete Resist/Entwickler-Systeme für die Röntgentiefenlithographie vorgestellt und charakterisiert. Die gewonnen Erkenntnisse werden in Kapitel 6 zur optimierten Strukturierung von Mikrokomponenten eingesetzt.

## 4.1 Grundlagen des Entwicklungsverhaltens bestrahlter Polymere

Bei der Bestrahlung von PMMA wird der belichtete Resist zerstört. Er verringert dabei sein Molekulargewicht. Im anschließenden Prozeßschritt löst ein Entwickler die Resistbereiche mit vergleichsweise niedrigem Molekulargewicht selektiv heraus, während die hochmolekularen Bereiche nicht beeinträchtigt werden. Das Grenzmolekulargewicht hängt vom jeweils eingesetzten Entwickler ab, während das sich einstellende Molekulargewicht aus dem Gewicht des unbestrahlten Resists und der Bestrahlungsdosis folgt. Für die Qualität der entstehenden Strukturen ist daher das Zusammenspiel von Resist und Entwickler von entscheidendem Einfluß.

# 4.1.1 Phänomenologische, kinematische und thermodynamische Beschreibung des Entwicklungsvorganges

Phänomenologisch läßt sich das Entwicklungsverhalten von Polymeren durch die Bewegung zweier Grenzschichten beschreiben [Tuyi77]. Diese trennen den Flüssigkeitsbereich (freier Zustand) des Entwicklers vom gelartigen Bereich (verknäulter Zustand) des angelösten Polymers und vom glasartigen Feststoffbereich des noch unangegriffenen Resists. Beide Grenzschichten zeichnen sich durch einen Sprung in der
Lösungsmittelkonzentration, der Viskosität, den mechanischen Eigenschaften und im Brechungsindex aus. An der Flüssigkeits-Gel-Grenzschicht treten Polymermoleküle mit der sogenannten Abtrags- oder Solvatisationsrate aus der Gelschicht unter der treibenden Kraft des osmotischen Druckes aus. Die Gel-Glas-Grenzschicht wird dominiert vom Abfall des Diffusionskoeffizienten des Lösungsmittels im Polymer.

Ein kinematisches Modell der Quell- und Lösungsvorgänge läßt sich mit Hilfe der Fick'schen Diffusionsgesetze aufstellen. In [Tuyi77] werden für den eindimensionalen Fall die Differentialgleichungen in Form eines Stefan-Problems gelöst. Dabei werden zwei Randbedingungen unterschieden:

Im quellenlimitierten Fall ist der Entwicklungsprozeß abtragsratenkontrolliert. Der Materialabtrag in der Flüssigkeits-Gel-Grenzschicht wird durch die Stärke der Resistquelle, die Abtragsrate, bestimmt. Währenddessen liegt die Polymerkonzentration in der Flüssigkeitsschicht unter der Konzentration in der Flüssigkeits-Gel-Grenzschicht, so daß der diffusive Abtransport des gelösten Polymers sichergestellt ist.

Je nach den Strömungsbedingungen kann die Polymerkonzentration in der Flüssigkeitsschicht nahe der Gel-Grenzschicht mit der Zeit auf den Wert innerhalb der Gelschicht ansteigen. Nicht alles solvatisierte Material kann abtransportiert werden. Es handelt sich um den strömungslimitierten Fall, der diffusionskontrolliert ist.

Berechnungen für Dünnschichten aus 1 µm Polystyren zeigen, daß sich nach wenigen Millisekunden eine Gleichgewichtskonzentration des Polymers im Flüssigkeitsbereich nahe der Grenzschicht zum Polymer einstellt. Entwicklermoleküle diffundieren in den Resist und solvatisieren das Polymer. Durch das Ausbilden der Gelschicht quillt der Resist auf die 2,5-fache Dicke auf. Nach 120 msek wird der Abtragsprozeß dominant und es kommt zur Reduktion der Schichtdicke.

Entscheidend für die Entwicklungsgeschwindigkeit ist also zunächst die Fähigkeit des Lösungsmittels, den Resist zu solvatisieren. Dabei muß Lösungsmittel in den Resist diffundieren. Dies geschieht im wesentlichen durch die sogenannte aktivierte Diffusion [Dole78]: Die thermische Bewegung der Makromoleküle läßt im Polymer freie Volumina entstehen, die vom Lösungsmittel unter Überwindung einer Energieschwelle befüllt werden. Diese Aktivierungsenergie wird benötigt, um die durch sekundäre vander-Waals-Kräfte verbundenen Polymerketten zum Hindurchdiffundieren zu weiten und um neue freie Volumina zu schaffen. Demnach ist der Diffusionskoeffizient eine Funktion der Polymerstruktur des Resists, der Entwicklungstemperatur und der Molekülgröße des Entwicklungsmediums. Quervernetzte Resists mit entsprechend hohem Molekulargewicht sowie große Entwicklermoleküle verringern den Diffusionskoeffizienten, während er mit der Temperatur exponentiell ansteigt.

Feststoffe und Flüssigkeiten besitzen aufgrund der attraktiven oder kohäsiven zwischenmolekularen Kräften eine negative potentielle Energie U verglichen mit der Gasphase. Diese muß als Kohäsionsenergie (-U) beim Dissoziieren aufgebracht werden [Bart83].

$$-U = \Delta_1^g U + \Delta_g^\infty U = \Delta_1^g U + \int_V^\infty (\partial U / \partial V)_T dV$$
(4.1)

Gemäß Gleichung (4.1) teilt sich die molare Kohäsionsenergie auf in die molare Verdampfungsenergie  $\Delta_1^g U$  und die Energie  $\Delta_g^{\infty} U$  zum isothermen Expandieren des molaren Volumens V auf ein unbegrenztes Volumen. Mit Hilfe der Kohäsionsenergiedichte c = -U/V läßt sich Gleichung (4.1) in Form der Löslichkeits- oder Kohäsionsparameter  $\delta$  nach Hildebrand ausdrücken.

$$\delta = \sqrt{c} = \sqrt{-\frac{U}{V}} \approx \sqrt{\frac{\Delta_1^g U}{V}}$$
(4.2)

Die Ausweitung dieser Parameter für dipolare Bindungen d auf polare p- und Wasserstoffbrückenbindungen h führt zu den Hansen'schen Parametern, die in umfangreichen Tabellen für verschiedene Lösungsmittel und Polymere aufgestellt wurden [Bart83]:

$$\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \tag{4.3}$$

Die aufzubringende volumenspezifische Mischungsenthalpie  $\Delta h_M$  beim Lösen eines Polymers *P* in einem Lösungsmittel *S* beträgt demnach

$$\Delta h_{M} = (\delta_{d}^{S} - \delta_{d}^{P})^{2} + (\delta_{p}^{S} - \delta_{p}^{P})^{2} + (\delta_{h}^{S} - \delta_{h}^{P})^{2} \qquad (4.4)$$

Thermodynamische Voraussetzung ist die Freisetzung von Energie, so daß in Abhängigkeit der erzeugten Entropie nur Solvatisierungen innerhalb des Löslichkeitsbereiches  $R^P$  möglich sind

$$R^{P} \ge \sqrt{(\delta_{d}^{S} - \delta_{d}^{P})^{2} + (\delta_{p}^{S} - \delta_{p}^{P})^{2} + (\delta_{h}^{S} - \delta_{h}^{P})^{2}} \qquad (4.5)$$

Anschaulich darstellen lassen sich die Hansen-Parameter als Löslichkeitskugel (siehe Abb. 4.1). Den Mittelpunkt bildet das betrachtete Polymer mit dem dipolaren, polaren und Wasserstoff-Parameter als Koordinaten  $\delta_d^P, \delta_p^P, \delta_h^P$  sowie dem Kugelradius  $R^P$ . Flüssigkeiten mit Koordinaten  $\delta_d^S, \delta_p^S, \delta_h^S$  innerhalb dieser Kugel lösen das Polymer, während Exposition des Polymers mit Fluiden außerhalb der Löslichkeitskugel nur zum

Quellen des Polymers führt. Reines Quellen kann das Polymer auf die 3-4-fache Dicke anwachsen lassen [Manj87], [Tuyi77].

## 4.1.2 Quantitative Beschreibung des Entwicklungsvorganges

Das Resist/Entwickler-System wird durch folgende Parameter charakterisiert:

- Empfindlichkeit  $\sigma$  des Resists für strahlenchemische Veränderungen. Eine große Empfindlichkeit ermöglicht geringe Bestrahlungsdosen.
- Kontrast  $\gamma$ . Der Kontrast beschreibt den Einfluß des Dosiseintrags auf die Entwicklungsgeschwindigkeit. Mit den extrapolierten Dosen  $D_i$ , bis zu der bei Positivresists kein Abtrag auftritt, und  $D_b$ , bei der der Resist komplett aufgelöst wird, ergibt sich  $\gamma$  zu

$$\gamma = \frac{1}{\log\left(D_b / D_i\right)} \tag{4.6}$$

Typische Werte für  $\gamma$  liegen zwischen 1 und 3. Ein hoher Kontrast ermöglicht eine starke Selektivität, das Verhältnis der Entwicklungsgeschwindigkeiten in bestrahlten zu unbestrahlten Resistbereichen. Damit reduziert sich der unerwünschte Angriff der Resistseitenwände, der infolge einer geringen Dosisdeposition in den Wänden beispielsweise aufgrund von Sekundärstrahlung auftreten kann.

• Entwicklungsgeschwindigkeit oder Abtragsrate *R*. Eine große Abtragsrate verkürzt die Entwicklungszeit.

Bei Strahleneinwirkung auf PMMA werden Röntgenquanten absorbiert. Durch elektronische Anregung kommt es zur Abspaltung von Seitenketten des Polymers, beispielsweise von Estherseitenketten. Die freigesetzten Radikale führen unter Bildung von Kohlenstoff-Doppelbindungen zu einem Hauptkettenbruch. Seltener induziert die elektronische Anregung der Molekülbindungen direkt einen Hauptkettenbruch. Strahleninduzierte Vernetzungsreaktionen spielen bei Positivresists im relevanten Dosisbereich eine untergeordnete Rolle.

Quantitativ läßt sich die chemische Wirkung einfallender Strahlung durch die Anzahl der Hauptkettenbrüche je 100 eV absorbierter Dosis G(s) beschreiben. Mit dem zahlenmittleren Molekulargewicht des unbestrahlten Resists  $M_{n,0}$  [g/mol], der im Resist deponierten Dosis D [eV/g] sowie der Avogadro-Konstanten  $N_A$  [1/mol] ergibt sich das zahlenmittlere Molekulargewicht nach der Bestrahlung  $M_{n,b}$  [g/mol] zu [Char60]

$$M_{n,b} = \left(\frac{1}{M_{n,0}} + \frac{G(s) \cdot D}{100N_A}\right)^{-1}$$
(4.7)

Bei den in der Röntgentiefenlithographie üblichen hohen Molekulargewichten des unbestrahlten Resists  $M_{n,0}$  vereinfacht sich Gleichung (4.7) mit der Proportionalitätskonstante  $c_1$  zu

$$M_{n,b} \approx \frac{c_1}{D} \tag{4.8}$$

Nach [Brew80] und [Liuz97] ergibt sich das Verhältnis der Abtragsraten des belichteten Resists zu der des unbelichteten Resists  $R_b/R_0$  mit ihren mittleren Molekulargewichten  $M_b$  und  $M_0$  sowie dem Materialparameter des Resist/Entwickler-Systems  $\beta$  zu der empirischen Formel (4.9). Ersetzen von  $M_b$  gemäß Gleichung (4.8) liefert schließlich Gleichung (4.10):

$$\frac{R_b}{R_0} = \frac{M_b^{-\beta}}{M_0^{-\beta}}$$
(4.9)

$$\approx (c_2 D M_0)^{\beta} \tag{4.10}$$

Die Selektivität  $R_b/R_0$  steigt mit dem Molekulargewicht des unbestrahlten Resists. Andererseits läßt sich bei vorgegebener Selektivität mit steigendem  $M_0$  die notwendige Dosisdeposition verringern, die Empfindlichkeit ist erhöht. Daher wird in der Tiefenlithographie ein Polymer mit möglichst großem Molekulargewicht eingesetzt.

Für ein eingesetztes Resist/Entwickler-System sind die Abtragsrate und das Molekulargewicht des unbestrahlten Resists feste Materialgrößen, so daß sich Gleichung (4.10) wie bei [Brew80] mit der Materialkonstanten  $\kappa$  vereinfacht zu

$$R_b \approx \kappa \cdot D^\beta \tag{4.11}$$

mit  $\kappa = R_0 \cdot (M_0 / c_1)^{\beta}$ .

# 4.2 Resist/Entwickler-Systeme für die Röntgentiefenlithographie

Entsprechend dem vorangehenden Kapitel wird für die Röntgentiefenlithographie ein Resist/Entwickler-System mit größtmöglichem Kontrast  $\gamma$  bei hoher Empfindlichkeit

und großer Entwicklungsrate R benötigt. Daher sollte der Resist über ein sehr großes Molekulargewicht verfügen.

Polymethylmethacrylat (PMMA,  $[C_5H_8O_2]_n$ ) ist ein Positivresist, der seit Jahrzehnten untersucht wird und mit  $\gamma \ge 3$  [Liuz97] über einen herausragenden Kontrast bei mäßiger Empfindlichkeit verfügt. Er hat sich in der Lithographie bewährt [Mohr88], [John96], [Fisc98], [Taba99] und wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit eingesetzt.

Für GS 233-Resist beträgt das Molekulargewicht  $M_W \approx 1, 2 \cdot 10^6$  g/mol. Das quervernetzte selbst polymerisierte Plexidon M 727 (siehe Kapitel 3.1) weist ein Molekulargewicht von  $M_W \approx 1, 0 \cdot 10^7$  g/mol auf.

Als Entwickler für PMMA haben sich sowohl in der Dünnschichtlithographie als auch in der Röntgentiefenlithographie zwei Entwickler durchgesetzt:

Am Institut für Mikrostrukturtechnik IMT wird standardmäßig der nach Ghica und Glashauser benannte GG-Entwickler [Ghic82] eingesetzt, eine Lösung aus 60 Vol-% Diethylenglykolmonobutylether, 20 Vol-% Morpholin, 5 Vol-% Aethanolamin und 15 Vol-% destilliertem Wasser.

Ein weiterer bekannter Entwickler ist Methylisobutylketon (MIBK). MIBK ist ein starkes Lösungsmittel für PMMA und wird daher mit Isopropylalkohol (IPA) in unterschiedlichen Konzentrationen verdünnt.

In Abbildung 4.1 wird die Löslichkeitskugel von PMMA angesichts der annähernd einheitlichen  $\delta_d$ -Werte in die Ebene  $\delta_d = konst \approx 15 MPa^{1/2}$  projiziert. Dargestellt sind der Löslichkeitsradius von bestrahltem PMMA mit  $R^P \approx 8,6 MPa^{1/2}$  und die Löslichkeitsparameter der Entwicklerkomponenten [Bart83] bei 25°C.

Fluide außerhalb des Löslichkeitskreises können das PMMA nicht lösen, sie führen nur zum Quellen. Flüssigkeiten nahe des Löslichkeitszentrums sind hervorragende Lösungsmittel für PMMA und lösen dieses komplett auf. Fluide, die innerhalb des Löslichkeitskreises nahe dessen Rand liegen, sind mäßige Lösungsmittel für das Polymer: Sie können die leichter solvatisierbaren niedermolekularen Komponenten lösen, greifen die hochmolekularen unbestrahlten Polymerbestandteile aber nicht an [Manj87]. Aufgrund des selektiven Lösungsverhalten sind diese Fluide als Entwickler einsetzbar. Sie ermöglichen einen guten Kontrast bei vergleichsweise geringer Entwicklungsgeschwindigkeit. Dadurch reduziert sich die Gefahr der Spannungsrißbildung [Stut86].

Abbildung 4.1 verdeutlicht, daß die Komponenten des GG-Entwicklers so zusammengestellt sind, daß sich ein Fluid am Rande der Löslichkeitskugel von PMMA ergibt. Methylisobutylketon muß mit Isopropylalkohol im Volumenverhältnis 1:1 bis 1:3 verdünnt werden, um einen akzeptablen Entwickler zu erhalten. Gering verdünntes MIBK läßt hohe Entwicklungsraten erwarten, birgt aber die Gefahr von vermehrtem Dunkelabtrag und Spannungsrißbildung.



*Abb. 4.1* Löslichkeitskreis von PMMA mit  $R^P \approx 8,6$  MPA<sup>1/2</sup> und relevante Entwicklerkomponenten in der  $\delta_p$ - $\delta_h$ -Ebene bei 25°C.

Untersuchungen zum Entwicklungsverhalten in der Tiefenlithographie konzentrieren sich in der Regel auf die Bestimmung der vertikalen Abtragsrate unter verschiedenen Prozeßbedingungen [Zang98].

Mit zunehmender Schichtdicke tritt jedoch der Strukturverlust über der Höhe in den Vordergrund: Je nach verbleibender Expositionszeit im Entwickler können auch geringfügige Molekulargewichtsreduktionen im Übergangsbereich zwischen bestrahltem und unbestrahltem Resist Einfluß auf die Strukturgenauigkeit haben.

Daher ist bei der ultratiefen Röntgenlithographie neben dem vertikalen Abtrag auch eine Behandlung des seitlichen Entwicklungsverhaltens notwendig. Die eingesetzten Resist/Entwickler-Systeme sind in einem weiten Dosisbereich bis hinunter zu geringsten Dosisdepositionen zu charakterisieren. Da die thermodynamischen Randbedingungen gemäß Kapitel 4.1.1 die Löslichkeit des Resists im Entwickler begrenzen, muß eine vollständige Charakterisierung auch den Einfluß der Prozeßtemperatur berücksichtigen.

## 4.3 Einfluß der Entwicklertemperatur auf die Abtragsrate

Stand der Technik ist es, den Entwicklungsprozeß in einem auf 37°C temperierten Becherglas auf einem Magnetrührer durchzuführen [Menz97]. Vor der eigentlichen Charakterisierung der Resist/Entwickler-Systeme auch im Hinblick auf die oben angesprochene Temperaturabhängigkeit wird daher in Vorversuchen untersucht, ob eine Entwicklung bei reduzierten Temperaturen möglich ist. Es wurden 300 µm dicke Resistschichten mit 100 µm großen Kreisstrukturen bestrahlt. Die Dosisablagerung betrug 12 kJ/cm<sup>3</sup> an der Resistoberseite und 4 kJ/cm<sup>3</sup> an der Unterseite. Verschiedene PMMA-Resists wurden bei 37°C, 30°C und 21°C entwickelt. Der Abtrag wurde durch in-situ-Messungen an dem von Zanghellini [Zang95] entwickelten Meßstand ermittelt, an dem während des Entwicklungsvorganges in einem temperierten Becherglas ohne Rühreinrichtung ein 50 µm dicker Taster bis auf den jeweils aktuellen Strukturgrund der 100 µm-Löcher zur Vermessung kontrolliert abgesenkt werden kann.

Es zeigte sich, daß bei allen Temperaturen eine rückstandsfreie Entwicklung möglich ist. Die Entwicklungszeit hängt von der Entwicklungstemperatur, dem eingesetzten Entwickler sowie dem Resistmaterial ab. Unter den genannten Bedingungen steigt die benötigte Entwicklungszeit bei Reduktion der Temperatur von 37°C auf 30°C um etwa 30% bis 50%. Bei Absenkung von 30°C auf Raumtemperatur verdoppelt sie sich. Wird des GG-Entwicklers der oben erwähnte Entwickler MIBK/IPA statt im Volumenverhältnis 1:1 eingesetzt, so verkürzt sich die jeweils benötigte Entwicklungszeit auf 1/5 bis 1/7. Die schnellste Entwicklung wird beim Einsatz von unvernetztem Resist GS 233 mit einem Molekulargewicht von  $M_W \approx 1.2 \cdot 10^6$  g/mol erreicht. Bei Einsatz von quervernetztem Resist verlängern sich die Entwicklungszeiten um etwa 20% (Goodfellow Perspex CQ,  $M_W \approx 6.5 \cdot 10^6 \text{ g/mol}$ bis 40% (Plexidon M 727,  $M_W \approx 10^7 \text{ g/mol}$ ). In Tabelle 4.1 sind die gemessenen Zeiten zusammengestellt.

Entwickler	GG-Entwickler			MIBK/IPA 1:1	
Molekulargew. [g/mol]	1,2·10 <sup>6</sup>	6,5·10 <sup>6</sup>	<b>1,0.10</b> <sup>7</sup>	6,5·10 <sup>6</sup>	<b>1,0.10</b> <sup>7</sup>
37°C			90	15	20
<b>30°C</b>	120	140		20	25
21°C	255	280	320	40	55

Tab. 4.1Entwicklungszeiten [min] bei 300 µm Resistdicke ermittelt mit einem in-situ-<br/>Meßtaster.

Abbildung 4.2 zeigt die Abtragskurven als Funktion der Zeit beispielhaft für Plexidon M 727 in GG-Entwickler bei 37°C und bei Raumtemperatur. Mit fortschreitender Entwicklungsfront sinkt die lokal eingetragene Dosis und verschlechtert sich die Möglichkeit des Stoffaustausches, so daß sich der Abtrag verlangsamt.

Die Ergebnisse zeigen, daß auch in der Tiefenlithographie der Entwicklungsprozeß bei Raumtemperatur durchgeführt werden kann. Es müssen jedoch erheblich längere Entwicklungszeiten in Kauf genommen werden.



Abb. 4.2 Abtragsmessungen mittels Meßtaster an 100 μm großen Lochstrukturen in 300 μm dickem Plexidon M 727. Entwicklung in GG bei 37°C und 21°C.

# 4.4 Bestimmung der Abtragsrate für verschiedene Resist/Entwickler-Systeme

Der Entwicklungsvorgang ist ein vielparametriger Prozeß. Entsprechend hängt auch die Abtragsrate von dem Ausgangsmolekulargewicht des Polymers, seinen Löslichkeitseigenschaften im Fluid, der Entwicklertemperatur, der abgelagerten Dosis und den geometrischen Bedingungen der Strukturen und der Strömung ab. Für eine systematische Charakterisierung eines vorgegebenen Resist/Entwickler-Systems ist es daher sinnvoll, die Anzahl der Parameter zu reduzieren.

Durch Flutbestrahlung ohne Maske werden die geometrischen Unbekannten eliminiert. Bei der Ermittlung des Einflusses der Dosis auf die Entwicklungsgeschwindigkeit muß das exponentielle Dosisprofil über der Resistdicke berücksichtigt werden. Proben, die nicht nur lateral, sondern auch über der Resistdicke eine konstante Dosisdeposition aufweisen, können hingegen direkt eingesetzt werden, um die Konstanten  $\kappa$  und  $\beta$  gemäß Gleichung (4.11) zu bestimmen. Für eine solche homogene Dosisablagerung ist ein sehr hartes Röntgenspektrum erforderlich, welches lange Bestrahlungszeiten mit sich bringt. Die Bestrahlung freitragender Resistplättchen gestattet es jedoch, die Probe nach der Hälfte der Bestrahlungszeit umzudrehen und von der Rückseite weiterzubestrahlen. Durch die Überlagerung der exponentiell abfallenden Dosisprofile läßt sich schon mit sehr geringem Bestrahlungsaufwand eine nahezu homogene Dosisverteilung erreichen. Abbildung 4.3 veranschaulicht die Homogenität von 92% bei 200 µm dicken Resistfolien. Die Doppelbelichtung erfolgte an der Elektronen Stretcher Anlage (ELSA), dem Speicherring der Universität Bonn, bei 2,3 GeV Elektronenenergie mit einem 122 mAmin/cm pro Folienseite Bestrahlungsaufwand von und Kilojoule je Kubikzentimeter. Es wurde ein Vorabsorber von 250 µm Polyimid verwendet.



Abb. 4.3Homogene Dosisverteilung von 92% durch Doppelbelichtung freitragender<br/>Resistplättchen mit 200 µm Dicke.

## 4.4.1 Resist/Entwickler-System PMMA und GG

Es wurden Proben aus GS 233 und Plexidon M 727 untersucht. Die homogen eingetragene Dosis betrug je nach Probe zwischen 0,1 kJ/cm<sup>3</sup> und 8,0 kJ/cm<sup>3</sup>. Nach der Bestrahlung wurden die Proben in Teilstücke von etwa 100 mg geteilt und mit einer Wiederholgenauigkeit von  $\pm 0,02$  mg gewogen. Die Entwicklung der einzelnen Teilproben erfolgte in GG-Entwickler bei 21°C beziehungsweise 37°C für viele unterschiedliche Entwicklungszeiten. Nach der Entwicklung wurden die Proben 2 h bei 75°C getrocknet und die Gewichtsabnahme bestimmt.

Bei niedrigen Bestrahlungsdosen und einer Entwicklertemperatur von 21°C werden Entwicklungszeiten von bis zu 600 h benötigt. In dieser Zeit variiert die Luftfeuchtigkeit der Umgebungsluft um etwa 10%. Da die Wasseraufnahme von PMMA in gesättigter Atmosphäre bis zu 2,1 Gew.-% beträgt [Röhm98], können die Messungen der Gewichtsabnahme gering bestrahlter Plättchen erheblich verfälscht werden. Deshalb wird Luftfeuchte Gewichtsreduktionen der Einfluß der auf die mit Hilfe der Gewichtsänderung einer unentwickelten Referenzprobe kompensiert. Die Massenabnahme der Proben läßt sich in einen vertikalen Resistabtrag umrechnen. Der systematische Fehler infolge seitlichen Abtrages beträgt etwa 3%.

In Abbildung 4.4 ist der Entwicklungsfortschritt beispielhaft für GS 233 bei einer Entwicklertemperatur von 21°C für drei Meßreihen bei 0,1 kJ/cm<sup>3</sup>, 1,5 kJ/cm<sup>3</sup> und 4 kJ/cm<sup>3</sup> dargestellt: Die Messungen an unterschiedlich lang entwickelten Plättchen zeigen, daß der Abtrag mit längerer Entwicklungszeit linear ansteigt. Dies ist bei allen Proben der Fall, die mit einer Dosis oberhalb der für das jeweilige Resist/Entwickler-System und die Prozeßtemperatur spezifischen Mindestdosis  $D_M$  bestrahlt wurden. Dosiseinträge unterhalb dieser Dosis führen zu keinem reproduzierbaren signifikanten Abtrag des Resists. Die Mindestdosis liegt bei allen untersuchten Systemen deutlich unter 0,5 kJ/cm<sup>3</sup>. Sie sinkt mit steigender Entwicklertemperatur und liegt bei dem höhermolekularen Plexidon M 727 über der des GS 233. Tabelle 4.2 faßt die ermittelten Werte für  $D_M$  zusammen.



Abb. 4.4 Abtrag pro Seite bei 200 μm dicken GS 233-Proben als Funktion der Entwicklungszeit bei verschiedenen Bestrahlungsdosen. Becherglasentwicklung mit Magnetrührer in GG-Entwickler bei 21°C.

Bei festen Prozeßbedingungen und einem durch Resist, Entwickler und Entwicklertemperatur vorgegebenen Resist/Entwickler-System wird der Abtrag demzufolge ausschließlich durch die Dosis bestimmt. Die Entwicklungsgeschwindigkeit oder Abtragsrate *R* wird aus den Geradensteigungen der Abträge bei unterschiedlichen Entwicklungszeiten und konstanter Dosis ermittelt. In Abbildung 4.5 ist die Abtragsrate über der Dosis aufgetragen für GS 233- und Plexidon M 727-Resist in GG-Entwickler bei 21°C und 37°C. Die ermittelten Geschwindigkeiten erstrecken sich über sieben Größenordnungen für annähernd zwei Größenordnungen in der Dosisdeposition.

Die Meßpunkte lassen sich durch eine Funktion der Form  $R = \kappa D^{\beta}$  wie in Gleichung (4.11) annähern. Nach [Brew80] entspricht der Parameter  $\beta$  damit im wesentlichen dem Kontrast  $\gamma$  gemäß Gleichung (4.6): In der doppeltlogarithmischen Auftragung der Abtragsrate über der Dosis wie in Abbildung 4.5 ergeben sich Geraden mit der Steigung  $\beta$ . Eine solche Darstellung gibt den in Kapitel 4.2 beschriebenen Kontrast wieder.



 Abb. 4.5 Abtragsrate R als Funktion der Dosis für GS 233- sowie Plexidon M 727-Resist in GG-Entwickler bei 21°C bzw. 37°C. Daten ermittelt aus Abtragsmessungen an 200 μm dicken homogen flutbestrahlten Resistplättchen nach Entwicklung im Becherglas mit Magnetrührer.

	GS	233	Plexidon M 727 (quervernetzt)			
GG-Entwicklertemperatur	21°C	37°C	21°C	37°C		
Mindestdosis D <sub>M</sub> [kJ/cm <sup>3</sup> ]	$\approx 0,1^{+0,1}$	< 0,1	$\approx 0,25^{+0,2}$	< 0,1		
κ[μm/min]	$(3,5\pm0,2)\cdot10^{-3}$	$(1,5\pm0,3)\cdot10^{-1}$	$(0,6\pm0,1)\cdot10^{-3}$	$(0,7\pm0,15)\cdot10^{-1}$		
β	4,0 ±0,1	2,9 ±0,15	5,1 ±0,2	3,1 ±0,2		

**Tab. 4.2** Materialparameter der verschiedenen Resist/Entwickler-Systeme.  $D_M$  aus den Linearitätsmessungen,  $\kappa$  und  $\beta$  aus Fitkurven mit minimalem Fehlerquadrat an die Abtragsraten im Dosisbereich bis 4 kJ/cm<sup>3</sup>.

Aus Abbildung 4.5 lassen sich im wesentlichen drei Ergebnisse ableiten:

- Der unvernetzte Resist GS 233 weist eine größere Abtragsrate als der quervernetzte Resist Plexidon M 727 auf. Bei niedrigen Dosiswerten liegt die Abtragsrate um bis zu einer Größenordnung über der des quervernetzten Resists.
- Die Abtragsrate steigt auf ein Mehrfaches bei Erhöhung der Entwicklertemperatur von 21°C auf 37°C. Bei 3 kJ/cm<sup>3</sup> verdoppelt sich beispielsweise die Entwicklungsgeschwindigkeit bei beiden Resistarten.

 Bei Plexidon ist der Kontrast größer als bei GS 233. Raumtemperaturentwicklung weist einen höheren Kontrast des Resist/Entwickler-Systems auf als Hochtemperaturentwicklung.

Im folgenden werden die drei Aussagen bezüglich des Einflusses des Molekulargewichtes und der Entwicklertemperatur auf die Abtragsrate sowie hinsichtlich des Kontrastes näher erläutert:

Die größeren Abtragsraten bei unvernetzem Resistmaterial GS 233 können in Anlehnung an Gleichung (4.9) auf kleinere Molekulargewichte im bestrahlten wie im unbestrahlten Zustand verglichen mit dem quervernetzten Plexidon M 727 zurückgeführt werden. Hierzu wurde das zahlenmittlere Molekulargewicht experimentell mittels Gelpermeationschromatographie bestimmt. Je 8 mg der unbestrahlten und mit verschiedenen Dosen bestrahlten Proben wurden in 4 ml Tetrahydrofuran (THF) gelöst und analysiert [Pant98]. Quervernetzter Resist, der mit weniger als 1 kJ/cm<sup>3</sup> bestrahlt wurde, läßt sich nicht vollständig in THF auflösen und ist daher nicht untersucht worden. Die gewonnenen Daten sind in Abbildung 4.6 zusammengestellt. Demzufolge weist das quervernetzte Plexidon M 727 stets ein höheres Molekulargewicht auf als GS 233. Die Steigung der Ausgleichsgeraden entspricht gemäß Gleichung (4.7) dem G(s)-Wert des Resists. Die annähernd identischen Steigungen für beide PMMA-Sorten bedeuten daher, die absorbierte Strahlung bei beiden Polymeren in gleichem Maß zu daß Hauptkettenbrüchen führt. Für GS 233 ergibt sich  $G(s) = 0.51 \pm 0.1$ , bei Plexidon M 727 gilt  $G(s) = 0.53 \pm 0.1$ . Bei kleinsten Dosiswerten bis etwa 1 kJ/cm<sup>3</sup> ist der G(s)-Wert auf 1,0 ±0,2 erhöht, da Rekombinationen aufgrund der geringen Radikalenanzahl seltener auftreten. Dieser paßt zu den in der Literatur angegebenen G(s)-Werten, die im Bereich von 1,2 bis 2,6 liegen [Schn81].



*Abb. 4.6* Reziprokes zahlenmittleres Molekulargewicht als Funktion der absorbierten Dosis für GS 233- und Plexidon M 727-Resist. Die Steigung der Ausgleichsgeraden entspricht dem G(s)-Wert.

Der experimentell gefundene Zusammenhang der mit der Entwicklertemperatur steigenden Abtragsrate *R* ist auch in theoretischen Untersuchungen postuliert worden und spiegelt sich in der Gleichung [Brew80]

$$R = A \cdot e^{-\frac{E_a}{kT}} \tag{4.12}$$

wider. Hierin sind  $E_A$  die Aktivierungsenergie des Resist/Entwickler-Systems, k die Boltzmannkonstante und T die absolute Temperatur.

Schließlich ordnen sich die ermittelten Kontraste gut in die Literaturwerte ein: Bei 37°C wird der in [Luiz97] angegebene Kontrast von 3 bestätigt, während bei Raumtemperaturentwicklung mit  $\gamma \approx 4$  - 5 deutlich bessere Werte erreicht werden. Durch die gegenläufigen Tendenzen von Entwicklungsgeschwindigkeit und Kontrast bei Variation der Dosis ergeben sich bei geringen Dosen die größten Abtragsraten-differenzen, die sich mit steigendem Dosiseintrag zunehmend angleichen.

#### 4.4.2 Resist/Entwickler-System PMMA und MIBK/IPA

Aus der Literatur ist neben dem GG-Entwickler auch Methylisobutylketon (MIBK) als Entwickler für PMMA in der Dünnschichtlithographie und der Röntgentiefenlithographie bekannt [Brew80], [John96]. MIBK ist ein Lösungsmittel für PMMA und wird daher mit Isopropylalkohol (IPA) im Volumenverhältnis 1:1 bis 1:3 verdünnt. Im ersten Fall ergibt sich bei Raumtemperaturentwicklung nach [Brew80] ein Kontrast von  $\beta = 2,0$ , bei einem Volumenverhältnis von 1:3 sogar  $\beta = 3,9$ . Damit erreicht der Kontrast den des GG-Entwicklers. Auf der anderen Seite liegt die zu erwartende Entwicklungsgeschwindigkeit gemäß Abbildung 4.1 deutlich über der des GG-Entwicklers.

Der große Kontrast und die große Entwicklungsgeschwindigkeit lassen MIBK/IPA als interessanten alternativen Entwickler für PMMA erscheinen. Daher wurde in Analogie zu Kapitel 4.4.1 der Kontrast für raumtemperaturentwickeltes GS 233 in MIBK/IPA mit Volumenverhältnissen von 1:1, 1:2 und 1:3 im Rahmen dieser Arbeit ermittelt. Tabelle 4.3 gibt die ermittelten Parameter wieder. Zum Vergleich sind die Daten des GG-Entwicklers mit aufgeführt.

Mit steigendem Volumenverhältnis des Isopropylalkohols im MIBK/IPA steigt der Kontrast. Bei einem Volumenverhältnis von 1:1 liegt der Kontrast mit  $\beta = 2,6$  unter dem des GG-Entwicklers mit  $\beta = 4,0$ . Bei MIBK/IPA 1:3 ist der Kontrast auf  $\beta = 5,6$  erhöht und übertrifft sogar den Wert des GG-Entwicklers. Die gemessenen Werte liegen etwa

	GS 233, $T_{Entw.} = 21^{\circ}C$				
Entwickler	GG	G MIBK/IPA 1:1 MIBK		MIBK/IPA 1:3	
Mindestdosis D <sub>M</sub> [kJ/cm <sup>3</sup> ]	$\approx 0,1^{+0,1}$	$\approx 0.05^{+0.05}$	$\approx 0,1^{-0,05}$	$\approx 0,25^{+0,25}$	
β	4,0 ±0,1	2,6±0,12	4,1 ±0,15	5,6±0,14	

40% über den oben beschriebenen Literaturwerten, da die verwendeten PMMA-Resists nicht identisch sind.

Dem guten Kontrast und der in Kapitel 4.3 ermittelten großen Entwicklungsgeschwindigkeit steht ein erhöhtes Defektrisiko in prozessierten Mikrostrukturen gegenüber. Darauf wird in Kapitel 6 näher eingegangen.

# 4.5 Prozeßparameter des Entwicklungsprozesses bei der ultratiefen Röntgenlithographie

Bei der Röntgentiefenlithographie ist es wichtig, den Entwicklungsprozeß in allen Raumrichtungen zu berücksichtigen. Der Kontrast des Resist/Entwickler-Systems sollte vor diesem Hintergrund möglichst hoch sein. Bei Einsatz von PMMA-Resist und GG-Entwickler läßt sich der Kontrast steigern, wenn statt GS 233-Resist höhermolekulares Plexidon M 727 benutzt wird. Eine Reduktion der Entwicklertemperatur von 37°C auf 21°C verbessert den Kontrast weiter. Allerdings sinkt bei Wahl dieser Entwicklungsbedingungen die Abtragsrate.

Anstelle von GG-Entwickler kann ein Gemisch aus MIBK und IPA in verschiedenen Mischungsverhältnissen eingesetzt werden. Gerade bei einem Volumenverhältnis von 1:3 wird der maximale Kontrast des GG-Entwicklers übertroffen. Außerdem verkürzt MIBK/IPA die Entwicklungszeiten auf einen Bruchteil der Zeiten beim GG-Entwickler. Allerdings birgt MIBK/IPA ein größeres Defektrisiko in prozessierten Mikrostrukturen.

**Tab. 4.3** Materialparameter der verschiedenen Resist/Entwickler-Systeme.  $D_M$  aus den Linearitätsmessungen,  $\beta$  aus Fitkurven mit minimalem Fehlerquadrat an die Abtragsraten im Dosisbereich bis 4 kJ/cm<sup>3</sup>.

# 5 Dosisdeposition bei der ultratiefen Röntgenlithographie

Nach einleitenden Bemerkungen zu den physikalischen Grundlagen der Synchrotronstrahlung und der quantitativen Beschreibung der Dosisablagerung im Resist werden in diesem Kapitel die Anpassung des Röntgenspektrums an die Herstellung von ultratiefen Mikrostrukturen und die besonderen Anforderungen an die Maskentechnik diskutiert. Es folgt eine Analyse der thermischen Effekte bei der Bestrahlung. Am Beispiel eines speziellen Designs, *TM 574 A*, werden die auftretenden Temperaturverteilungen in Maske und Resist sowie die resultierenden Relativverzüge zwischen Maske und Resist numerisch berechnet und mit experimentellen Ergebnissen verglichen. Dabei werden verschiedene Substratmaterialien berücksichtigt.

# 5.1 Grundlagen der Synchrotronstrahlung

Bei der Ablenkung geladener Teilchen wird elektromagnetische Strahlung emittiert, die durch das Wechselfeld eines Dipols beschrieben werden kann. Bei relativistischen Teilchengeschwindigkeiten nahe der Lichtgeschwindigkeit erfolgt diese Abstrahlung in einer sehr engen Strahlungskeule und wird als Synchrotronstrahlung bezeichnet. Die Namensgebung resultiert aus der erstmaligen Beobachtung dieser Strahlungsart an Ablenkmagneten eines Synchrotrons der Firma General Electrics, Schenectady, USA, im Jahre 1947 [Kunz79]. In einem Elektronenspeicherring laufen hochrelativistische Elektronen nahezu mit Lichtgeschwindigkeit in einem ultrahochevakuierten Ring um. Dabei werden sie radial beschleunigt und geben einen Teil ihrer Energie in Form von Synchrotronstrahlung tangential zur Umlaufbahn ab.

Synchrotronstrahlung zeichnet sich aus durch ein kontinuierliches Spektrum von harter Röntgenstrahlung bis in den Infrarotbereich, große Intensität, einen starken Kollimationsgrad in Strahlungsrichtung, lineare Polarisation in der Umlaufebene, eine kleine Quellgröße, eine exakte Zeitstruktur und gute Berechenbarkeit. Aufgrund dieser Eigenschaften findet Synchrotronstrahlung vielfältige Anwendungen in der Grundlagenforschung sowie in den Bereichen Analytik, Medizin, Technik und Mikrofertigung. Ein geladenes Teichen mit der Elementarladung e, das sich mit der relativistischen Geschwindigkeit v auf einer Kreisbahn des Radius  $r_0$  bewegt, emittiert die Strahlungsleistung P gemäß [Jack99]

$$P = \frac{e^2 c}{6\pi\varepsilon_0} \frac{1}{r_0^2} \gamma^4$$
 (5.1)

Hierin sind *c* die Lichtgeschwindigkeit und  $\varepsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante des Vakuums. Der Lorentz-Faktor  $\gamma$ ergibt sich mit der Ruhemasse  $m_0$  und der Energie des Teilchens *E* zu

$$\gamma = \frac{E}{m_0 c^2} = \frac{1}{\sqrt{1 - (v/c)^2}}$$
 (5.2)

Mit der charakteristischen Wellenlänge  $\lambda_c$ , oberhalb und unterhalb derer jeweils 50% der Leistung emittiert werden, und  $\xi$ 

$$\lambda_{c} = \frac{4}{3}\pi \frac{r_{0}}{\gamma^{3}}$$

$$\xi = \frac{\lambda_{c}}{2\lambda} \left[ 1 + (\gamma \Psi)^{2} \right]^{\frac{3}{2}}$$
(5.3)

ergibt sich die in einem Wellenlängenintervall  $d\lambda$  und einem Winkelintervall senkrecht zur Bahnebene  $d\Psi$  emittierte Strahlungsleistung eines Elektrons auf einer Kreisbahn zu [Kunz79]

$$P(\lambda, \Psi) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{27}{32\pi^3} \frac{e^2 c}{r_0^2} \left(\frac{\lambda_c}{\lambda}\right)^4 \gamma^8 \left[1 + (\gamma\Psi)^2\right]^2 \times \left(K_{2/3}^2(\xi) + \frac{(\gamma\Psi)^2}{1 + (\gamma\Psi)^2} K_{1/3}^2(\xi)\right) \quad .(5.4)$$

 $K_{1/3}$  und  $K_{2/3}$  sind modifizierte Besselfunktionen zweiter Art. Integration von Gleichung (5.4) über alle Wellenlängen  $\lambda$  liefert die gesamte abgestrahlte Leistung  $P(\Psi)$ 

$$P(\Psi) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^2 c}{r_0^2} \gamma^5 \left[ 1 + (\gamma \Psi)^2 \right]^{-5/2} \left( \frac{7}{16} + \frac{5}{16} \frac{(\gamma \Psi)^2}{1 + (\gamma \Psi)^2} \right)$$
(5.5)

## 5.2 Dosisablagerung im Resist

Mit zunehmendem Abstand vom Quellpunkt weitet sich die Strahlung entsprechend der Kollimation  $\Psi$  auf. In vertikaler Richtung ergibt sich bei einem Bestrahlungs-

abstand R = 10 m vom Tangentenpunkt und  $\Psi = 0,2 \text{ mrad}$  ein Mittelwert der Strahlbreite von  $\sigma = 2 \text{ mm}$ . Aufgrund der Faltung der Divergenz mit der Quellgröße des Elektronenstrahls liegt die effektive Strahlbreite geringfügig über diesem Wert. Zur Belichtung eines größeren Bereiches muß die Probe vertikal durch den Strahl mit dem Scanner-Hub *H* geführt werden.

In horizontaler Richtung hingegen erfolgt die Abstrahlung entsprechend der Ablenkung der Elektronen über den gesamten Umfang. Dies äußert sich in einer horizontal homogenen Ausleuchtung der Probe.

Abbildung 5.1 veranschaulicht die relevanten Geometrieparameter.



Abb. 5.1 Hochrelativistische Elektronen strahlen tangential zur Umlaufbahn sogenannte Synchrotronstrahlung in einer schmalen Keule ab und leuchten die Probe dabei streifenförmig aus [Menz97].

Als abgelagerte Dosis D [kJ/cm<sup>3</sup>] bezeichnet man den Energieeintrag pro Volumeneinheit V. Fällt auf einen Resist Röntgenstrahlung der Wellenlänge  $\lambda$  mit einer Leistung pro Fläche P/A über einen Zeitraum t, so wird in der Resistoberfläche eine Dosis D(z=0) absorbiert, die von dem linearen Absorptionskoeffizienten des Resists  $\mu(\lambda)$ abhängt [Maid89]. In einer Resisttiefe z unter der Oberfläche ist der Photonenfluß exponentiell verringert. Die lokale Dosis in der Tiefe z beträgt demnach

$$D(z) = \frac{P(z)}{V} \cdot t = \mu(\lambda) \cdot e^{-\mu(\lambda) \cdot z} \cdot T(\lambda) \cdot \frac{P(z=0)}{A} \cdot t \qquad (5.6)$$

Der Transmissionsterm  $T(\lambda)$  berücksichtigt hierin die Transmission aller Röntgenfilter  $A_i$ der Dicke  $d_i$  zwischen dem Quellpunkt der Strahlung und dem Resist. Solche Filter sind beispielsweise das Vakuumfenster, Vorabsorber und Kantenfilter sowie die Maskenmembran:

$$T(\lambda) = \prod_{i} e^{-\mu_{A_{i}}(\lambda) \cdot d_{A_{i}}}$$
(5.7)

Gleichungen (5.5) und (5.6) ergeben mit der bestrahlten Fläche  $A=R \cdot H$ , der universellen Verteilungsfunktion der Synchrotronstrahlung  $G_3$  [Gree77] sowie dem Bestrahlungsaufwand *B* als Integral des Strahlstromes *I* über der Bestrahlungszeit  $T_B$  die absorbierte Dosis in einer mit Synchrotronstrahlung bestrahlten Probe in der Tiefe *z* zu

$$D(z) = 1,421 \cdot 10^{-17} \cdot \frac{1}{E_0^7} \cdot \frac{1}{r_0^2} \cdot \frac{B}{R \cdot H} \cdot \frac{1}{T} \int_0^{T_B} E^7 \cdot \left\{ \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \left[ \mu(\lambda) \cdot e^{-\mu(\lambda) \cdot z} \right] \cdot T(\lambda) \cdot G_3\left(\frac{\lambda_c}{\lambda}\right) d\lambda \right\} dt$$

$$(5.8)$$

# 5.3 Anpassung des Röntgenspektrums an die Röntgentiefenlithographie

Gleichung (5.8) beschreibt die exponentiell mit der Tiefe abnehmende Dosisdeposition im Resist. Dieser Dosiseintrag muß gemäß Kapitel 2.2 an der Resistunterseite mehrere  $kJ/cm^3$  betragen, darf aber gleichzeitig an der Resistoberseite 20 kJ/cm<sup>3</sup> nicht überschreiten. Mit steigender Resistdicke muß daher ein flacheres Dosisprofil eingestellt werden.

Das Dosisprofil wird beeinflußt durch das Absorptionsverhalten des Resists und der eingesetzten Filter. Der lineare Absorptionskoeffizient  $\mu(\lambda)$  steigt nach [Comp67] im stetigen Bereich zwischen den Absorptionskanten kubisch mit der Wellenlänge der einfallenden Strahlung. Bei abnehmender Wellenlänge ergibt sich somit eine geringere Dosisablagerung im Resist, die Photonen dringen in tiefere Resistschichten vor.

Die charakteristische Wellenlänge  $\lambda_c$  sinkt gemäß Gleichung (5.3) kubisch mit steigender Elektronenenergie *E* beziehungsweise steigendem Lorentz-Faktor  $\gamma$ . Daher resultiert eine geringfügig angehobene Elektronenenergie in einem deutlich härteren Spektrum mit einem flacheren Dosisprofil.

Abbildung 5.2 zeigt das Dosisprofil der Bonner Elektronen Stretcher Anlage (ELSA) hinter dem 125  $\mu$ m dicken Berylliumfenster und einer 500  $\mu$ m dicken Berylliummaskenmembran für verschiedene Bestrahlungsbedingungen. Ohne Vorabsorber könnte bei einem Dosisverhältnis von 20:4 und 2,3 GeV Elektronenenergie Resistmaterial bis 425  $\mu$ m Dicke bestrahlt werden. Wird die Energie auf 2,7 GeV erhöht, so ließen sich bereits 580  $\mu$ m Resist mit einem Dosisverhältnis von 20:4 bestrahlen.

Für Resistdicken im Millimeterbereich werden die Bestrahlungen daher möglichst bei dieser hohen Energie durchgeführt. Zusätzlich werden Vorabsorber eingesetzt. Sie absorbieren bevorzugt die langwelligen Spektralbereiche, so daß die den Filter passierende Strahlung ein härteres Röntgenspektrum aufweist. Dies ist allerdings mit erheblich steigenden Bestrahlungsaufwänden verbunden. Um 875 µm PMMA mit Hilfe

eines 100  $\mu$ m dicken Polyimid-Vorabsorbers zu bestrahlen, wird die 1,7-fache Strahlzeit benötigt, für 3800  $\mu$ m PMMA mit 100  $\mu$ m Aluminium-Vorabsorber verfünffacht sich der Bestrahlungsaufwand.



 Abb. 5.2 Dosisprofil bei Bestrahlung von PMMA an ELSA. Strahlfenster 125 μm Beryllium, Maskenmembran 500 μm Beryllium. Elektronenenergien 2,3 GeV und 2,7 GeV, zusätzliche Filter 100 μm Polyimid (Kapton) bzw. Aluminium.

# 5.4 Maskentechnik für die ultratiefe Röntgenlithographie

Röntgenmasken bestehen aus einer Trägermembran, die partiell mit Goldabsorbern bedeckt ist. Die Absorber sind für die Übertragung des Designs in den Resist verantwortlich, indem sie die einfallende Strahlung lokal absorbieren. Die Trägermembran hingegen ist für die mechanische Stabilität und Wärmeabfuhr notwendig und soll eine möglichst gute Röntgentransparenz aufweisen.

Am Institut für Mikrostrukturtechnik beträgt die übliche Goldabsorberdicke 18  $\mu$ m, die Maskenmembran besteht aus 2,3  $\mu$ m dickem Titan.

Durch das härtere Spektrum bei der Bestrahlung größerer Resistdicken wird nicht nur der Resist, sondern auch der Goldabsorber transparenter für die Röntgenstrahlung. Daher muß mit steigender Resistdicke auch die Goldabsorberdicke erhöht werden.

Um den in Kapitel 2.2 erwähnten Maskenkontrast zwischen der Dosisablagerung an der bestrahlten und unbestrahlten Resistoberseite von 200 beizubehalten, erhöht sich die notwendige Absorberdicke bei einem Dosisverhältnis von 20:4 an Resistober- und Unterseite bei Bestrahlungen an ELSA von etwa 9  $\mu$ m bei 500  $\mu$ m Resistdicke (2,3 GeV) auf gut 19  $\mu$ m bei 2500  $\mu$ m Resistdicke (2,7 GeV).

Der Dosiseintrag in den unbestrahlten Resistbereichen an der Titan-Galvanikstartschicht sollte unter der im vorangegangenen Kapitel definierten Mindestdosis für Resistabtrag

von etwa  $0,1 \text{ kJ/cm}^3$  liegen. Diese Forderung führt bei den oben angegebenen Bestrahlungsbedingungen bei Resistschichten von 500 µm beziehungsweise 2500 µm Dicke unter der Annahme, daß 50% der in der Titanoberfläche des Substrats absorbierten Energie in den Resist rückgestreut werden, zu Absorberdicken von 27 µm bzw. 47 µm. Wird die erforderliche Absorberdicke nicht eingehalten, so können vermehrt hochenergetische Photonen den Absorber und den Resist passieren. Sie werden in der Galvanikstartschicht absorbiert und die resultierende Sekundärstrahlung schädigt die Klebeschicht des Resists. Dies verschlechtert die Haftung des PMMA auf dem Substrat. Bestrahlte freistehende Resistwände fallen nach der Entwicklung vom Substrat, wenn bei fester Absorberdicke das Strahlungsspektrum zu hart wird oder bei festem Spektrum die Absorberdicke einen kritischen Wert unterschreitet [Pant94], [Pant95].

Die Titanmembran absorbiert einen geringen Teil der einfallenden Strahlung, wodurch vor allem Elektronen der K-Schale des Titans angeregt werden. Aufgrund der hohen Fluoreszenzwahrscheinlichkeit wird ein Teil der Energie in Fluoreszenzstrahlung von  $\lambda = 0,26 \text{ nm}$  umgesetzt. Sie wird isotrop emittiert und kann durch ihre 1/e-Reichweite von etwa 300 µm die oberen Resistbereiche schädigen. Mit steigender Resistdicke und dem entsprechend höherenergetischen Röntgenspektrum steigt der Anteil der hochenergetischen Photonen, die die Titan-Fluoreszenzstrahlung erzeugen können [Pant95].

Fluoreszenzstrahlung aus der Titanmembran führt besonders bei Resistdicken oberhalb von etwa 500  $\mu$ m zu Strukturdefekten. In Abbildung 5.3a ist eine 1000  $\mu$ m dicke bei 37°C entwickelte Plexidon M 727-Struktur dargestellt, die mit einer 2,3  $\mu$ m dicken Titanmaskenmembran bestrahlt wurde. Deutlich erkennbar sind die Abweichungen von der "Kuchenstückform". Es tritt eine Kantenverrundung von etwa 150  $\mu$ m auf.



Abb. 5.3 1000 μm hohe PMMA-Strukturen [Pant95]. a) Kantenverrundung infolge von Fluoreszenzstrahlung aus der 2,3 μm dicken Titanmaskenmembran.
b) Defektfreie Struktur nach Bestrahlung mit einer 200 μm dicken Berylliummaskenmembran.

Mit sinkender Kernladungszahl Z nehmen die Fluoreszenzwahrscheinlichkeit sowie die Energie der erzeugten Fluoreszenzstrahlung ab. Daher kann die Schädigung der oberen Resistbereiche beim Einsatz von Materialien mit einer geringeren Kernladungszahl als der von Titan mit Z = 22 reduziert werden. Außerdem sinkt der Absorptionskoeffizient  $\mu$  bei Wellenlängen im Ångstrømbereich kubisch mit Z [Comp67]. Dementsprechend steigt die Röntgentransparenz, so daß dickere Membranen eingesetzt werden können.

In Abbildung 5.4 ist das Absorptionsverhalten verschiedener Materialien dargestellt. Es ist die im interessierenden Wellenlängenbereich von 0,2 nm bis 1 nm liegende Absorptionskante von Titan bei 0,25 nm erkennbar. Unter den möglichen alternativen Membranmaterialien zeichnet sich Beryllium aus. Mit Z = 4 weist es im relevanten Spektralbereich keine Absorptionskanten auf und ist gut 100 mal transparenter als Titan.



Abb. 5.4 Linearer Absorptionskoeffizient als Funktion der Wellenlänge für verschiedene denkbare Maskenmembranmaterialien [Maid89].

Aufgrund der röntgenoptischen Vorteile wurde der Einsatz von Beryllium als Maskenmembranmaterial für die Röntgentiefenlithographie getestet [Pant95]. In Abbildung 5.3b liegt die Kantenverrundung einer 1000  $\mu$ m dicken PMMA-Struktur, die mit einer 200  $\mu$ m dicken Berylliummembran bestrahlt wurde, unter 1  $\mu$ m. Somit ist die Schädigungszone mehr als zwei Größenordnungen kleiner als beim Einsatz einer Titanmembran.

Neben der geringeren Fluoreszenzstrahlung ist die vergrößerte Röntgentransparenz, die den Einsatz einer vergleichsweise dicken Membran erlaubt, von großem Vorteil. Sie wird mechanisch stabiler. Bei der Herstellung der 2,3  $\mu$ m dicken Titanmembran verziehen sich die Goldabsorber um bis zu 10  $\mu$ m. Dies ist bei massiven Berylliumwafern von 200  $\mu$ m bis 600  $\mu$ m Dicke ausgeschlossen. Außerdem sind sie wesentlich robuster, so daß die Lebensdauer der Masken erheblich steigt.

Schließlich ermöglicht die um zwei Größenordnungen vergrößerte Membrandicke zusammen mit der um eine Größenordnung besseren Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  verglichen

mit Titan eine bessere Abfuhr der beim Bestrahlen in den Goldabsorbern erzeugten Wärme zum thermostatisierten Rand.

FEM-Berechnungen für Bestrahlungen von 125 µm dickem Resist am französischen Positronenspeicherring DCI/LURE ergeben eine Temperaturerhöhung in der Titanmembran von bis zu 38 Kelvin, während sich eine Berylliummembran um lediglich 5 Kelvin erwärmt [Sest95].

Aus den vorgenannten Gründen ist die Titanmaskentechnik für die ultratiefe Röntgenlithographie ungeeignet. Für die im Rahmen dieser Arbeit erzeugten Resiststrukturen werden daher Spezialmasken eingesetzt: Die Membran besteht aus einem Berylliumwafer mit 500  $\mu$ m bis 600  $\mu$ m Dicke und 100 mm Durchmesser. Teilweise sind die Wafer mit einer Siliziumnitritschicht passiviert, um das Freisetzen von toxischen Berylliumoxidstäuben zu verhindern. Die galvanisierten Goldabsorber haben eine Dicke von 30  $\mu$ m bis 60  $\mu$ m. Die beschichtete Maskenmembran wird mit einem Edelstahlring mit 80 mm Innendurchmesser zur eigentlichen Röntgenmaske verklebt.

Einige Teststrukturen mit  $500 \,\mu\text{m}$  bis  $1000 \,\mu\text{m}$  Dicke wurden mit bestehenden herkömmlichen Titanmasken belichtet. Um die Fluoreszenzproblematik bei diesen Proben zu minimieren, wurde ein Teil der Vorabsorber zur Anpassung des Spektrums nicht vor der Maske, sondern zwischen Maske und Resist positioniert [Pant95].

# 5.5 Numerische Simulation thermisch induzierter Verzüge

Bei der Bestrahlung werden Maske und Probe gemeinsam durch den Röntgenstrahl gescannt. Während der jeweiligen Expositionszeit absorbieren die Maskenabsorber und die freiliegenden Resistbereiche sowie die oberen Substratschichten und in geringem Maße auch die Maskenmembran Strahlung. Die absorbierte Energie wird im wesentlichen in Wärme umgesetzt. Diese Wärme fließt über den thermostatisierten Maskenrahmen und die ebenfalls gekühlte Scannerkassette wieder ab. Daher ergibt sich eine räumlich und zeitlich variierende Temperaturverteilung. Zusätzlich haben die verschiedenen eingesetzten Materialien unterschiedliche thermische Eigenschaften und Festigkeitskennwerte. Dies resultiert in unterschiedlichen Längenänderungen von Maske und Resist während der Bestrahlung. Die relativen Verzüge äußern sich in Abweichungen vom Sollmaß und in Dosisverschmierungen im Resist.

Es ist daher erforderlich, die bei der Bestrahlung in Maske und Resist lokal auftretenden Temperaturen zeitaufgelöst zu ermitteln. Dies ist experimentell schwer realisierbar ([Sest95], [Mano97]) und muß daher theoretisch mittels numerischer Simulationen erfolgen.

## 5.5.1 Wärmetransportgleichungen

Die Wärmeeinkopplung in das System läßt sich über Wärmeflüsse in die absorbierenden Bauelemente gemäß den Strahlparametern und den Absorptionskoeffizienten der jeweiligen Materialien definieren. Die Wärmeverteilung in Maske, Proximitygap, Resist, Substrat und Aufbauplatte ergibt sich dann infolge der Wärmetransportvorgänge. Es gibt drei grundlegende Wärmetransportmechanismen: Wärmeleitung (Konduktion), Wärmeströmung (Konvektion) und Wärmestrahlung (Radiation).

Die beiden letztgenannten Mechanismen spielen bei der Bestimmung der Temperaturverteilung eine untergeordnete Rolle [Schw97]. Um die eingestrahlte Leistung über das Heliumgap konvektiv abzuführen, müßte das Helium mit doppelter Schallgeschwindigkeit durch den 75  $\mu$ m dicken Spalt zwischen Maske und Resist strömen. Eine obere Abschätzung für die Abstrahlung der als schwarzer Strahler vereinfachten und um 50 Kelvin erwärmten Maske an die Umgebung außerhalb des Resists beträgt knapp 2% der zugeführten Leistung.

Somit wird der Wärmetransport im vorliegenden Fall durch die Wärmeleitung dominiert. Der erste Hauptsatz der Thermodynamik fordert für alle Systeme die Energieerhaltung. Für die Wärmeleitung bedeutet dies, daß die zeitliche Änderung der Wärmemenge in einem festen Volumen der erzeugten Wärme abzüglich der durch Konduktion aus dem Volumen abgeflossenen Wärme entspricht. Mit der Dichte  $\rho$ , der spezifischen Wärmekapazität c, der Wärmestromdichte  $\dot{q}$  und der Leistungsdichte der Wärmequellen p gilt für die Temperatur T an einen Ort r im Volumen zur Zeit t

$$\rho c \frac{\partial T(r,t)}{\partial t} = -\nabla \dot{q}(r,t) + p(r,t) \qquad (5.9)$$

Darin beschreibt die Wärmestromdichte  $\dot{q}$  nach dem ersten Fourier'schen Gesetz den Wärmefluß  $\dot{Q}$  durch eine Fläche A längs eines Temperaturgradienten dT/dx mit der konstanten Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  im dreidimensionalen Raum gemäß

$$\dot{q}(r,t) = \frac{\dot{Q}}{A} = -\lambda \,\nabla T(r,t) \qquad . \tag{5.10}$$

Für eine korrekte Beschreibung in kurzzeitdynamischen Problemen müßte der diffusive Energietransport nach Gleichung (5.10) um einen Term zur Beschreibung der endlichen Ausbreitungsgeschwindigkeit der Wärmemengen zur Telegraphengleichung ergänzt werden. In dem vorliegenden Problem ist das Fourier'sche Gesetz jedoch eine hinreichend gute Näherung.

Durch Einsetzen von Gleichung (5.10) in (5.9) ergibt sich die Wärmeleitungsgleichung als elliptische inhomogene partielle Differentialgleichung [Noll93] zu

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - D\Delta\right)T(r,t) = \varepsilon(r,t) \tag{5.11}$$

mit der Temperaturleitfähigkeit  $D = \lambda \rho c$  und der Stärke der Wärmequellen  $\mathcal{E}(r,t) = p(r,t)/\rho c$ .

#### 5.5.2 Modellerzeugung und Berechnungsablauf

Die Wärmeleitungsgleichung läßt sich für mehrere Schichten unterschiedlicher und teils lateral variierender Materialien mit lateral und zeitlich veränderlichen Wärmebelastungen nicht mehr analytisch lösen.

Numerisch ist dieses Problem mit der Methode der finiten Elemente (FEM) lösbar. Dabei wird die zu untersuchende Geometrie in kleine Elementarzellen mit festen Materialparametern zerlegt. Für ein solches finites Element läßt sich die Differentialgleichung diskretisieren und lösen. Die einzelnen Elemente sind über Kontinuitätsbedingungen an den Kontaktflächen verknüpft. Ausgehend von den bekannten Lösungen zum Zeitpunkt *t* propagiert eine Störung als Wellenfront über das gesamte Modell, bis iterativ alle Elementvariablen zum Zeitpunkt  $t + \Delta t$  gelöst sind.

Die Berechnungen wurden mit dem Finite-Elemente-Programm ABAQUS der Firma Hibbitt, Karlsson & Sorensen [Hibb98] an IBM-AIX-Großrechnern des Forschungszentrums Karlsruhe durchgeführt. Zunächst erfolgt die Definition der Problemgeometrie mit den Absorberstrukturen als zweidimensionales Knotengitter mit Hilfe des graphischen Modellgenerators FEMGEN [Fems97] und gegebenenfalls mit Tabellenkalkulationsprogrammen. Der Parser FELINA [Prob96], [Schw97] erzeugt daraus ein parametrisiertes einlagiges Modell dreidimensionaler Zellen. Zusammen mit der Modellrumpfdatei erstellt der Parameter-Compiler APACOM [Sest95] daraus die Eingabedatei für die eigentliche ABAQUS-Berechnung. In der Modellrumpfdatei sind die Schichtabfolge und Dicke, die Materialparameter, die Bestrahlungsparameter, die Anfangs- und Randbedingungen und die Berechnungsparameter definiert. Während der Berechnung wird die externe Fortran-Routine DFLUX aufgerufen, die die Wärmeeinkopplung in die zum jeweiligen Zeitpunkt vom Strahl getroffenen Maskenmembran- und Maskenabsorber sowie Resist- und Substratbereiche definiert. Die Bestrahlungsparameter gemäß Gleichung (5.5) wurden in externen Simulationsprogrammen ermittelt [Pant98] und in der Modellrumpfdatei zur Verfügung gestellt. Dieser modulare Dateiaufbau ermöglicht ein schnelles und komfortables Ändern einzelner Parameter wie der Modelldicke oder der Bestrahlungsparameter.

Die FEM-Rechnung liefert als Ergebnis die zeitaufgelösten Knotentemperaturen. Die Berechnung der Verformung von Maske und Resist erfolgt durch Ermittlung der Knotenverschiebungen infolge der thermischen Dehnungen aufgrund des errechneten Temperaturfeldes in jeweils einer weiteren FEM-Rechnung. Dazu wird die Verzerrungsmatrix  $\varepsilon$  mit ihren Komponenten

$$\boldsymbol{\varepsilon}^{T} = [\boldsymbol{\varepsilon}_{xx} \ \boldsymbol{\varepsilon}_{yy} \ \boldsymbol{\varepsilon}_{zz} \ \boldsymbol{\varepsilon}_{xy} \ \boldsymbol{\varepsilon}_{yz} \ \boldsymbol{\varepsilon}_{zx}]$$
(5.12)

mit der Spannungsmatrix  $\tau$ , der generalisierten Steifigkeitsmatrix C und der Einheitsmatrix I sowie dem Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$ , der Umgebungstemperatur  $T_0$  und den berechneten Temperaturen T bestimmt anhand der Beziehung

$$\tau = C \left[ \varepsilon - I\alpha \left( T - T_0 \right) \right]$$
(5.13)

Die separat berechneten Verzüge für den Maskenbereich einerseits und den Resist-, Substrat- und Aufbauplattenbereich andererseits werden anschließend in einem Tabellenkalkulationsprogramm zusammengeführt, um die in die Bestrahlungsebene projizierten relativen Verzüge zu bestimmen. Im Anhang ist der gesamte Berechnungsablauf der Simulationen skizziert.

Die sequentielle Berechnung der Temperaturen und Verzüge in zwei getrennten Rechnungen schließt eine Rückkopplung der Verzüge auf die Temperaturverteilung aus: Zu jedem Zeitpunkt wird Energie in die unverformte anstatt in die thermisch verformte Resistgeometrie eingekoppelt. Der dadurch entstehende Fehler entspricht dem Verhältnis der verformten zur unverformten Absorberfläche und ist bei Absorberabmessungen im Millimeterbereich und Verzügen im Mikrometerbereich zu vernachlässigen.

Durch die Aufspaltung in zwei Rechenschritte kann die Verzugsberechnung für das gasförmige Heliumgap entfallen. Dadurch werden Konvergenzprobleme infolge des minimalen Elastizitätsmoduls und der Poissonzahl umgangen. Außerdem reduziert die Verminderung der zu berechnenden Freiheitsgrade die Rechenzeit und den Hauptspeicherbedarf überproportional.

# 5.5.3 Durchführung der FEM-Rechnungen am Beispiel des Polygondesigns

Die Simulationen wurden an einem Design durchgeführt, das auch als Berylliummaske für die ultratiefe Röntgenlithographie existiert. Dadurch sind Simulation und Experiment direkt miteinander vergleichbar.

Das Design *TM 574 A* besteht aus 15 sechseckigen Polygonen mit 5000  $\mu$ m Diagonale und 4330  $\mu$ m Schlüsselweite. Jedes Sechseck ist umgeben von einem Quadrat mit 6400  $\mu$ m Kantenlänge und weist eine zentrale Kreisbohrung mit 612  $\mu$ m Durchmesser auf. Die Anordnung besteht aus 3 Reihen mit je 5 Polygonen, wobei der Maskenton stets schachbrettartig wechselt. Außerdem befindet sich auf der Maske ein Feld mit 5·5 Zahnrädern in jeweils 2840  $\mu$ m großen Quadraten. Das gesamte Layout erstreckt sich über einen rechteckigen Bereich von 54,2·21,2 mm<sup>2</sup> auf einer Berylliummaske mit 100 mm Durchmesser. Das Design ist symmetrisch zur Längsachse aufgebaut. Bei der Bestrahlung wird es senkrecht zu dieser Symmetrieebene abgescannt. Daher kann bei der Modellierung die Symmetrieeigenschaft nicht zur Modellhalbierung ausgenutzt werden. Abbildung 5.5 zeigt den strukturierten Bereich des Designs. Dunkle Flächen sind auf der Maske mit Absorbern bedeckt und bleiben nach Bestrahlung und Entwicklung als PMMA-Struktur auf dem Substrat stehen.



Abb. 5.5 Design TM 574 A. Dunkle Bereiche sind auf der Maske mit Absorbern bedeckt und bleiben nach der Bestrahlung und dem Entwicklungsprozeβ als PMMA-Struktur auf dem Substrat stehen.

Das FEM-Modell umfaßt den gesamten Maskenbereich bis zum Edelstahlring. Die Maske wurde exakt modelliert mit Ausnahme der vernachlässigten Kurvenradien in den Quadraten und einigen Polygonen. Die Kreisbohrungen in den Polygonen sind durch flächengleiche Sechsecke ersetzt. Lediglich die Feinstruktur der Zahnräder wird im Hinblick auf die Knotenzahl nicht berücksichtigt.

Die Gitterfeinheit variiert mit den erwarteten Temperaturgradienten. An den Absorbergrenzen zwischen den Sechsecken und an den Quadrat-Grenzen sind die Zellen

besonders klein gewählt, um eine hohe Rechengenauigkeit zu erzielen. Im Innern der einzelnen Bereiche wird das Gitter grobmaschiger, um die Knotenzahl und damit die Rechenzeit in Grenzen zu halten.

Aufgrund der durch die weiteren Programmroutinen vorgegebenen Randbedingung werden ausschließlich 8-Knoten-Quader verwendet. FEM-Programme erzielen bei dreidimensionalen Kontinuumselementen die besten Ergebnisse, wenn die Elementarzellen würfelförmig sind. Deshalb wurden die Seitenlängenverhältnisse in Ebenen längs der Temperaturgradienten unter 10:1 gehalten. Die Winkel betragen mindestens 22°.

Jede Modellebene umfaßt pro Quadrat mit innenliegenden Polygonen 361 Knoten. Der gesamte Polygonbereich setzt sich aus 5287 Knoten je Ebene zusammen. Weitere 156 Knoten bilden die 25 Quadrate im Zahnradbereich. Eine komplette Ebene wird durch 5869 Knoten dargestellt. Abbildung 5.6 zeigt das FEM-Gitter eines Quadrates mit den einbeschriebenen Polygonen.



Abb. 5.6 FEM-Gitter eines Quadrates mit 6400 μm Kantenlänge. Die einbeschriebenen Sechsecke haben Schlüsselweiten von 4330 μm und 583 μm. Die schattierten Bereiche werden bei der Bestrahlung von Absorbern bedeckt.

Die Schichtabfolge läßt sich den gewünschten Bedingungen anpassen. Die berechneten Modelle umfassen bis zu 18 Elementlagen und enthalten dann etwa 111.000 Knoten. Die notwendigen Rechenzeiten betragen auch auf den Großrechnern mehrere Stunden je Durchgang.

Als Maskenmembran kommt neben Beryllium auch Titan zum Einsatz. Die verschiedenen Resistmaterialien unterscheiden sich in ihrem Ausdehnungskoeffizienten. Als Substratmaterialien kann zwischen Silizium- und Keramikwafern, Kupfergrundplatten sowie weiter unten näher beschriebenen alternativen Polymersubstraten gewählt werden. Die thermischen und mechanischen Materialparameter sind teilweise temperaturabhängig. Tabelle 5.1 faßt die bei 21°C verwendeten Werte zusammen. Das Gap zwischen Maske und Resist ist mit einer Heliumatmosphäre von 100 mbar modelliert.

Außerdem ist die Möglichkeit vorgesehen, einen beliebigen Zwischenabsorber zwischen Maske und Resist einzubringen.

	Wärmeleit- fähigkeit λ [W/m∙K]	Wärme- kapazität c <sub>p</sub> [J/kg·K]	Dichte ρ [kg/m <sup>3</sup> ]	E-Modul E [10 <sup>9</sup> Pa]	Poisson- zahl ν [-]	Ausdeh- nungskoeff α [10 <sup>-6</sup> /K]
Beryllium-Membran	165,0	1841,8	1850	310,0	0,39	11,5
Titan-Membran	21,0	620,0	4510	116,0	0,36	9,4
Goldabsorber	312,0	131,0	19320	79,0	0,42	14,2
Polyimid-Zwischenabs.	0,1	1300,0	1420	3,8	0,40	45
GS 233-Resist	0,19	1470,0	1190	3,3	0,45	67,3
Plexidon M 727	0,19	1470,0	1190	3,3	0,45	75,1
Silizium-Substrat	146,5	710,0	2330	130,0	0,28	2,3
Keramik-Substrat	27,8	848,0	3900	370,0	0,23	5,38
Kupfer-Substrat	390,0	376,0	8960	124,0	0,35	17,0
Vitralit-Substrat	0,40	1470,0	1150	4,3	0,42	62,3
V <sub>2</sub> A-Aufbauplatte	15,0	500,0	7980	200,0	0,29	16,5

Zwischen allen Schichten wird ein idealer Wärmeübergang angenommen [Ache65].

Tab. 5.1Materialparameter bei 21°C. Quellen: Thermoanalyse-Messungen (TMA)<br/>sowie [Bart82], [Bran72], [Dubb90], [Gerl97], [Gert93], [Hein95],<br/>[Hütt91] [Livs89], [Matp88], [Ntkc97], [Pana97].

Die Anfangsbedingung zum Zeitpunkt des Bestrahlungsstarts ist eine gleichmäßige Temperatur von 21°C. Als Dirichlet-Randbedingung werden der Maskenmembranrand und die Scannerkassette während der Bestrahlung auf ebenfalls 21°C thermostatisiert. Um Starrkörperbewegungen auszuschließen, sind die Verschiebungsfreiheitsgrade dieser Bereiche bei den Verzugsberechnungen zu Null gesetzt. Bei der Bestrahlung läßt sich das bestrahlte Designfeld durch Blenden in x- und y-Richtung beliebig eingrenzen. Außerdem ist die Höhe des Synchrotronstrahles durch Blenden beschneidbar.

## 5.5.4 Randbedingungen für die Temperatursimulationen

Die Simulation der Temperaturverteilung erfolgte für  $200 \,\mu\text{m}$ ,  $900 \,\mu\text{m}$  und  $2500 \,\mu\text{m}$ dicke PMMA-Schichten. Zur Strukturierung wurde eine  $500 \,\mu\text{m}$  dicke Berylliummaske mit  $30 \,\mu\text{m}$  Goldabsorbern eingesetzt, optional konnte ein  $500 \,\mu\text{m}$  dicker Beryllium-Zwischenabsorber berücksichtigt werden. Die  $200 \,\mu\text{m}$  dicke Resistschicht wurde auch mit einer 2,2  $\mu$ m starken Titanmaske mit 10  $\mu$ m Goldabsorbern bestrahlt. Als Substrat wurde eine 6 mm starke Kupferplatte angenommen, wie sie bei der Herstellung von Formeinsätzen Verwendung findet. Alternativ wurde der Einfluß eines 2 mm starken Polymers als Substrat untersucht.

Die Energieeinkopplung in die metallischen Werkstoffe erfolgt aufgrund des großen Absorptionskoeffizienten an der jeweiligen Bauteiloberseite. Im Resist und in dem polymeren Substratmaterial hingegen ist ein mit der Tiefe exponentiell abklingendes Einkopplungsprofil berücksichtigt.

Die verwendeten Strahlparameter sind in Tabelle 5.2 zusammengestellt. Die angegebenen Werte entsprechen den Bedingungen an ELSA und gehen von einer effektiven vertikalen Quellgröße von 0,3 mm aus. Für eine bessere Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Fälle wurde stets eine Elektronenenergie von 2,7 GeV zugrunde gelegt.

			2,2 μm Ti-Maske 200 μm PMMA	500 μm Be-Maske 200 μm PMMA	500 μm Be-Maske 900 μm PMMA	500 μm Be-Maske 2500 μm PMMA
Elektronenenergie	Е	[GeV]	2,7	2,7	2,7	2,7
Elektronenstrom	Ι	[mA]	25-35	25-35	25-35	25-35
Vorabsorber					231 µm C	90 µm Al
Bestrahlungsaufwand	В	[mAmin/cm]	379	608	2161	9765
Maskenmembran	<b>P</b> <sub>1</sub>	[J/cm <sup>2</sup> ]	374,1	643,1	694,3	676,7
	<b>X</b> <sub>3</sub>	[mm]	1,393	1,600	1,346	1,134
Absorber	<b>P</b> <sub>1</sub>	[J/cm <sup>2</sup> ]	1547,7	2484,7	6869,4	18004,7
	<b>X</b> <sub>3</sub>	[mm]	1,235	1,158	1,070	0,954
Be-Zwischenschenabsorb.	<b>P</b> <sub>1</sub>	[J/cm <sup>2</sup> ]		313,9	528,5	618,7
	X <sub>3</sub>	[mm]		1,436	1,304	1,122
Resist	P <sub>1 mitte</sub>	[kJ/cm <sup>2</sup> ]	16,791	14,804	20,438	24,912
_	X <sub>3 oben</sub>	[mm]	1,707	1,398	1,286	1,108
	X <sub>3 unten</sub>	[mm]	1,451	1,319	1,150	0,989
Absorption über der Ti	efe P <sub>1 Fit</sub>	[kJ/cm <sup>3</sup> ]	10,736	5,844	14,602	13,880
Absorption über der Ti	efe P <sub>3 Fit</sub>	[kJ/cm <sup>3</sup> ]	3,052	-0,664	-4,031	-2,183
mittl. Eindring	gtiefe µ	[1/cm]	117,800	29,560	7,468	3,420
Kupfer-Substrat	P <sub>1</sub>	[J/cm <sup>2</sup> ]	1210,5	1913,4	4493,6	10886,0
	X3	[mm]	1,106	1,065	0,969	0,875

**Tab. 5.2** Strahlparameter der Temperatursimulationen für den Speicherring ELSA bei einer effektiven Elektronenstrahlgröße von 0,3 mm. Vakuumfenster 125 μm Beryllium [Pant98].

Die Energieeinkopplung gemäß Gleichung (5.5) wurde durch eine Gauß'sche Glockenkurve genähert und vereinfacht sich auf die Form

$$P(x) = P_1 \cdot e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{x - x_2}{x_3}\right)^2}$$
 (5.14)

Hierin sind  $P_1$  die maximale Strahlungsleistung,  $x_2$  der Ort des Strahlzentrums und  $x_3$  der Abstand vom Strahlzentrum, bei dem die Leistung auf  $P_1/\sqrt{e}$  abgefallen ist.

Die Fit-Werte  $P_{1 \text{ Fit}}$ ,  $P_{3 \text{ Fit}}$  und die mittlere Eindringtiefe  $\overline{\mu}$  bestimmen das exponentielle Profil in den Polymerschichten in der Tiefe *z* gemäß

$$P(z) = P_{1Fit} \cdot e^{-\overline{\mu} \cdot z} + P_{3Fit}$$
(5.15)

Die Simulationsergebnisse von ABAQUS bei sequentieller Temperatur- und Verzugsberechnung unter Verwendung der hier eingesetzten Routinen zur Energiedeposition wurde in [Sest95] und [Schw97] mit Testbestrahlungen am französischen Speicherring DCI/LURE verglichen. Es ergab sich eine sehr gute Übereinstimmung von Simulation und Experiment. Die maximalen Abweichungen der Temperatursimulationen vom Experiment betragen beispielsweise 9,6%. Die gemessenen Werte liegen aufgrund der Meßmethode mindestens 6,4% unter den realen Werten, so daß sich die Diskrepanz zwischen Simulation und Realität auf etwa 3,2% reduziert.

In der vorliegenden Arbeit wurde aufgrund der Komplexität des modellierten Gitternetzes keine Variation der Gitterfeinheit durchgeführt.

Die Berechnungen erfolgen in inkrementellen Zeitschritten. Mit wachsender Größe der Zeitinkremente steigt die Distanz, die die Scannerkassette gegenüber dem Synchrotronstrahl zwischen zwei Berechnungsschritten zurücklegt, da die Scangeschwindigkeit wie bei den Experimenten stets 20 mm/s beträgt. In Abbildung 5.7 ist der Einfluß der Iterationsschrittweite auf das Rechenergebnis und auf den Rechenzeitbedarf bei einer festen Anzahl von Scanhüben dargestellt. Mit steigender Schrittweite wird das gleichmäßige Scannen immer ungenügender simuliert und die berechnete maximale Temperatur sinkt. Gleichzeitig reduziert sich der Rechenzeitbedarf drastisch. In der Abbildung sind die ermittelte Temperaturerhöhung  $\Delta T$  und der Rechenzeitbedarf auf die Verhältnisse bei einer Schrittweite von 0,1 mm bezogen.

Bei einer Schrittweite von 1,0 mm entsprechend einem Zeitinkrement von 0,05 Sekunden wird die Temperaturerhöhung auf 96,7% des Wertes bei 0,1 mm berechnet, während die benötigte Rechenzeit auf 11,3% sinkt. Angesichts der Tatsache, daß je nach Schichtenanzahl immer noch circa zwei Stunden Rechenzeit pro Scanhub benötigt werden, erscheint diese Wahl als bester Kompromiß.



Abb. 5.7 Berechnete Temperaturerhöhung ∆T und Rechenzeitbedarf für sechs Scanhübe als Funktion der Iterationsschrittweite. Werte bezogen auf die Verhältnisse bei einer Schrittweite von 0,1 mm.

Der konduktive Wärmetransport ist ein diffusiver Vorgang, der mit exponentiellen Sättigungskurven auf sprunghafte Änderung des Wärmezu- oder Abflusses reagiert. Im vorliegenden Fall treten zwei Zeitkonstanten auf. Diese werden anhand des Temperaturverlaufs der heißesten Stelle in einer 2500 µm dicken PMMA-Schicht erläutert. In Abbildung 5.8 ist die entsprechende Knotentemperatur zum Zeitpunkt des jeweiligen Maximalwertes innerhalb eines Scanhubes sowie kurz vor dem erneuten Auftreffen des Synchrotronstrahles als Funktion der mit den Scanhüben fortschreitenden Zeit aufgetragen.



Abb. 5.8 Temperaturverlauf des wärmsten Punktes einer 2500 µm dicken Resistschicht als Funktion der Zeit (2,1 s/Scanhub).

Bei jedem Scan erhöht sich kurzzeitig die lokale Temperatur und sinkt nach Passieren des Strahles wieder ab.  $\Delta T_{Scanhub}$  beträgt in diesem Beispiel etwa 0,06 Kelvin.

Außerdem erwärmt sich das komplette System mit der Zeit, da zunächst fast ausschließlich Leistung über den Strahl eingekoppelt wird. Erst mit steigender Temperatur wächst das zur Kühlung über die thermostatisierten Flächen notwendige treibende Temperaturgefälle. Sobald die eingestrahlte Leistung der über die Kühlung abgeführten Leistung entspricht, kommt das System bei  $T_{Gleichgewicht}$  ins thermische Gleichgewicht und die lokalen Höchsttemperaturen erhöhen sich nicht weiter.  $T_{Gleichgewicht}$  beträgt im betrachteten Fall circa 21,6°C.

Nach 20 Scanhüben über je 42 mm steigt die maximale Temperatur zwischen zwei Scanhüben nur noch um 0,01 Kelvin, die Gleichgewichtstemperatur ist annähernd erreicht. Nach 40 Scanhüben entsprechend 84 Sekunden ist kein Anstieg der Maximaltemperatur mehr zu verzeichnen.

Die lokalen und temporären Höchsttemperaturen nehmen nicht mehr zu. Die niedrigen Temperaturen in den unbestrahlten Bereichen hingegen steigen sehr langsam an, bis die unbestrahlten Bereiche ihre Gleichgewichtstemperatur entsprechend den umgebenden warmen Polymerregionen erreicht haben.

Der Rechenaufwand erlaubt es nicht, solch lange Bestrahlungszeiten zu simulieren. Daher werden im folgenden alle Ergebnisse nach 22 Scanhüben dargestellt.

## 5.5.5 Ergebnisse der Temperatursimulationen

In diesem Kapitel werden die berechneten Temperaturwerte dargestellt. Um die Ergebnisse bei den unterschiedlichen Bestrahlungsbedingungen miteinander vergleichen zu können, wird insbesondere auf die Maximaltemperaturen in den bestrahlten und unbestrahlten Resist- und Substratbereichen eingegangen. Die angegebenen Werte beziehen sich auf den 23. Scanhub über 42 mm.

Bei der Bestrahlung von 200  $\mu$ m PMMA mit einer Titanmaske stellt die Maske das thermisch bestimmende Element dar: In den Absorberbereichen wird annähernd die gesamte lokal eingestrahlte Leistung absorbiert. Diese ist über die 2,2  $\mu$ m dicke Titanmembran zum gekühlten Maskenrand sowie über Gap und Resist zum gekühlten Substrat abzuführen.

In den nicht abgeschatteten Designbereichen wird ein Teil der lokal eingestrahlten Leistung im Resist absorbiert und von dort an das gekühlte Kupfersubstrat über einen kurzen Transportweg effektiv abgeführt, während ein großer Teil der Leistung direkt im Kupfer absorbiert wird und so nicht zur Erwärmung des PMMA beiträgt.

Das massive Kupfersubstrat ist mechanisch mit der gekühlten Aufbauplatte des Scanners verbunden. Verglichen mit der Titanmaskenmembran besitzt das Kupfersubstrat eine etwa 20-fach höhere Wärmeleitfähigkeit, eine Diffusionslänge von 6 mm Substratdicke anstelle mehrerer Zentimeter Maskenabmessungen und als leitenden Querschnitt das gesamte Designfeld anstatt der 2,2  $\mu$ m dicken Maskenmembran. Daher bleibt das gesamte Substrat annähernd auf der Kühltemperatur von 21°C.

Die berechneten Temperaturen sind in Abbildung 5.9 graphisch dargestellt: Die größten Temperaturen stellen sich in den Maskenabsorbern ein. Sie betragen bis zu 40,1°C. In den nicht absorberbedeckten Maskenbereichen werden bis zu 30,7°C erreicht. Ein Teil der in der Maske absorbierten Energie wird über das Heliumgap an den Resist abgeleitet. Dieser Beitrag übertrifft die Erwärmung aufgrund der Absorption der Röntgenstrahlung im Resist. Unter den Absorbern beträgt die Temperatur an der Resistoberseite maximal 32,4°C, in den übrigen Bereichen an der Resistoberseite maximal 27,2°C. An der Resistunterseite bildet sich durch die effektive Kühlung über das Substrat eine annähernd gleichmäßige Temperatur von etwa 21,1°C aus. Daher ergibt sich im Resist ein mit der Tiefe abnehmendes Temperaturprofil.



Abb. 5.9 Berechnete Temperaturverteilung im absorberbedeckten Bereich und im absorberfreien (unmaskierten) Bereich. 2,2 μm Titanmaske, 200 μm Resist, 6 mm Kupfersubstrat. ELSA 2,7 GeV, 35 mA.

Die geringe Wärmekapazität des Systems aufgrund der kleinen Schichtdicken von Maske und Resist ermöglicht ein schnelles Abkühlen nach Passieren des Synchrotronstrahles. Daher sind die genannten Temperaturerhöhungen fast komplett nach einem Scanhub abgebaut. Entsprechend ergibt sich mit nur 0,01 Kelvin ein zu vernachlässigender Anstieg der Gleichgewichtstemperatur:

Während bei 2500 µm Resistdicke die Erhöhung der Gleichgewichtstemperatur dominiert (vgl. Abbildung 5.8), ergibt sich bei 200 µm PMMA-Dicke der zeitliche Temperaturverlauf für die wärmste Resiststelle aus  $\Delta T_{Scanhub}$ . Dies ist in Abbildung 5.10 für einen Punkt außerhalb der Symmetrieachse des bestrahlten Bereiches dargestellt. Gut zu erkennen ist der rasche exponentielle Temperaturabfall nach Passieren des Synchrotronstrahles.



*Abb. 5.10* Temperaturverlauf des wärmsten Punktes einer 200 μm dicken Resistschicht als Funktion der Zeit (2,1 s/Scanhub).

Die bisher vorgestellten Ergebnisse wurden bei maximalem Elektronenstrom ermittelt. Dies entspricht der größten Leistungseinkopplung in die Maske und den Resist und stellt somit die größte thermische Belastung dar. Bei 35 mA Elektronenstrom ergibt sich für 200 µm PMMA eine maximale Resisttemperatur von 32,4°C.

Bei einem auf 25 mA abgeklungenen Elektronenstrom hingegen werden nur 29,2°C erreicht. Die Erwärmung der Maske reduziert sich um etwa 5,5 Kelvin. Die Temperatur der Substratoberfläche ändert sich nicht signifikant.

Bei der Bestrahlung von **200 \mum PMMA** mit einer 500  $\mu$ m dicken **Berylliummaske** herrschen deutlich veränderte Bedingungen.

Die Wärmeleitfähigkeit von Beryllium liegt eine Größenordnung über der von Titan. Gleichzeitig ist die Schichtstärke der Maskenmembran 200-fach größer. Daher kann die in die Berylliummaske eingestrahlte Wärme gut abgeführt werden und resultiert in einer sehr geringen Erwärmung. Die Temperaturerhöhung aufgrund der absorbierten Synchrotronstrahlung ist in diesem Fall in Maske und Resist vergleichbar.



Abb. 5.11 Berechnete Temperaturverteilung im absorberbedeckten Bereich und im absorberfreien (unmaskierten) Bereich. 500 μm Berylliummaske, 200 μm Resist, 6 mm Kupfersubstrat. ELSA 2,7 GeV, 35 mA.

In Abbildung 5.11 sind die berechneten Temperaturen über der Strukturtiefe aufgetragen. Im absorberbedeckten Bereich erwärmt sich die Maske auf lediglich 22,3°C. Die darunterliegende Resistschicht erreicht eine Temperatur von 22,0°C an der Oberseite. Dieser Wert fällt bis zur Resistunterseite gleichmäßig auf 21,1°C.

Im absorberfreien Bereich erwärmt sich die Maske auf 22,09°C. Angesichts dieser geringen Maskenerwärmung wird die Temperaturverteilung im darunterliegenden bestrahlten Resistbereich nicht mehr durch die Wärmeabfuhr von der Maske zum Substrat dominiert, sondern durch die Absorption im Resist. An der Resistoberseite stellt sich mit 22,06°C ein Wert ein, der kaum unter der Maskentemperatur liegt. Der Temperaturabfall ist in den oberen Resistbereichen vergleichsweise gering, da die absorbierte Strahlungsleistung durch das PMMA zum gekühlten Substrat zu transportieren ist.

Bei der Bestrahlung von **2500 \mum PMMA** mit einer 500  $\mu$ m dicken Berylliummaske ist das thermisch bestimmende Element der Resist. Aufgrund der vergrößerten Diffusionsstrecken innerhalb des Resists zur gekühlten Maske und dem gekühlten Substrat werden mitten im bestrahlten Resist die größten Temperaturen erreicht. Insgesamt ergeben sich geringere Temperaturen als im Fall der 200  $\mu$ m dicken Resistschicht, da die spektrale Anpassung durch Röntgenvorabsorber bei dicken Resistschichten die einfallende Strahlungsleistung deutlich reduziert.

In Abbildung 5.12a sind die berechneten Temperaturen aufgetragen. Im Strahlzentrum liegt die Maskentemperatur in Absorberbereichen mit 21,36°C nur 0,09 Kelvin über der Temperatur im unmaskierten Bereich.

Die Temperaturen im bestrahlten Resist betragen bis zu 21,45°C. Die Maximaltemperaturen treten ungefähr 1000  $\mu$ m unter der Oberfläche auf. Weiter oben wird Wärme an die gekühlte Maske abgegeben, so daß sich an der Resistoberfläche eine Temperatur von maximal 21,34°C einstellt. An der Grenzschicht zum Substrat ist der Resist auf 21,01°C gekühlt. Außerdem fließt Wärme lateral in die unbestrahlten, also maskierten Resistbereiche ab. Dort wird in den Randbereichen ebenfalls ein bauchiges Temperaturprofil über der Höhe aufgeprägt, während mitten in den unbestrahlten Resiststrukturen die Maskenerwärmung konstant bis zum Substrat abgebaut wird.

Abbildung 5.12b ist die zeitliche Variation des Temperaturverlaufs in den bestrahlten Bereichen zu entnehmen. Unmittelbar nach Passieren des Synchrotronstrahles (oberste Kurve) entfällt die Wärmeeinkopplung in den Resist. Daher sinkt die Temperatur an der Resistoberfläche aufgrund der kühlen Maske innerhalb von 0,35 Sekunden (2. Kurve) um 0,05 Kelvin. Im weiteren Verlauf fällt die Temperatur etwas langsamer, da sich die treibende Temperaturdifferenz reduziert. Die Temperatur sinkt in 1,80 Sekunden auf 21,12°C (unterste Kurve), unmittelbar bevor der betrachtete Punkt den Röntgenstrahl im nächsten Scan passiert und die Temperatur wieder sprunghaft auf 21,34°C steigt.

Entsprechend der sinkenden Temperatur an der Resistoberseite und den annähernd

konstanten Werten im Substrat fällt die Temperatur im gesamten Resist nach Passieren des Röntgenstrahles.

Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei 200 µm Resist ist das hier betrachtete System thermisch so träge, daß sich neben den mit dem Scanhub variierenden Temperaturen eine erhöhte Gleichgewichtstemperatur einstellt.



Abb. 5.12 Berechnete Temperaturverteilung für eine 500 μm dicke Berylliummaske, 2500 μm Resist und 6 mm Kupfersubstrat. ELSA 2,7 GeV, 35 mA.
a) Temperaturen im absorberbedeckten Bereich und im absorberfreien (unmaskierten) Bereich.
b) Zeitliche Variation der Temperaturen im bestrahlten (unmaskierten) Resistbereich.

Die Erwärmung läßt sich reduzieren, wenn zwischen Maske und Resist ein 500  $\mu$ m dickes Berylliumblech eingeführt wird. Das Blech wird gekühlt mittels metallischer Distanzstreifen im Heliumgap, die sich auf den Rand der gekühlten Berylliummaske abstützen. Die sich einstellenden Temperaturen sind Abbildung 5.13 dargestellt.



Abb. 5.13 Berechnete Temperaturverteilung im absorberbedeckten Bereich und im absorberfreien (unmaskierten) Bereich. 500 μm Berylliummaske, 500 μm gekühltes Berylliumblech, 2500 μm Resist, 6 mm Kupfersubstrat. ELSA 2,7 GeV, 35 mA.
Unter ansonsten gleichen Bedingungen reduziert sich die Maskenerwärmung um etwa 0,05 Kelvin. Insbesondere die Resistoberseite wird durch das Zwischenblech gekühlt. Dadurch erwärmt sich das PMMA in den bestrahlten Bereichen auf maximal 21,2°C statt auf 21,3°C. In den unbestrahlten Bereichen sinkt die Maximaltemperatur von 21,3°C auf 21,1°C. Auf die Erwärmung der tieferen Resistschichten hat das Berylliumblech unter den angenommenen Randbedingungen keinen signifikanten Einfluß.

Abbildung 5.14 vermittelt einen Eindruck der räumlichen und zeitlichen Temperaturverteilung. Zum betrachteten Zeitpunkt hat die vordere Reihe der Polygone den Strahl passiert. Dargestellt ist der Resist ab einer Tiefe von  $625 \,\mu$ m, in der man die mit den Absorbern schachbrettartig wechselnden Temperaturen besser erkennt. Die homogen dunkelblauen Flächen unter dem Resist repräsentieren das einheitlich temperierte Substrat.



Abb. 5.14 Räumliche Darstellung der berechneten Temperaturverteilung in Resist (ab 625 μm Tiefe) und Substrat bei Verwendung einer 500 μm dicken Berylliummaske, 500 μm Berylliumblech, 2500 μm Resist und 6 mm Kupfersubstrat. ELSA 2,7 GeV, 35 mA.

Die Scanbedingungen während der Bestrahlung haben einen starken Einfluß auf die Temperaturen: Ein verlängerter Scanzyklus, der durch ein Verweilen der Scannerapparatur am Umkehrpunkt oder durch einen größeren Scanhub erreicht werden kann, gibt den bestrahlten Bereichen mehr Zeit zum Abkühlen vor der erneuten Wärmeeinkopplung beim folgenden Scanhub. Die Gleichgewichtstemperatur sinkt. Wird andererseits der Hub reduziert, um beispielsweise die notwendige Bestrahlungszeit zu verkürzen, so steigt die Gleichgewichtstemperatur. Beim Übergang von den üblicherweise eingesetzten 42 mm auf 28 mm Scanhub, die gerade ausreichen, um das Designfeld auszuleuchten, steigen die höchsten Temperaturen im Resist von 21,45°C auf 21,64°C. Dies entspricht einem um 42% höheren Temperaturanstieg. Im Gegensatz zur Gleichgewichtstemperatur bleibt der Temperaturhub während eines Scanzyklusses bei Variation des Scanhubes annähernd konstant.

In Abbildung 5.15 ist dies graphisch dargestellt. Die Temperaturbänder bei 42 mm und 28 mm Hub ergeben sich durch die Variation der Temperaturen im bestrahlten Bereich im Verlaufe eines Scanhubes. Damit entspricht die Breite der Temperaturbänder  $\Delta T_{Scanhub}$ , während die Lage durch die Gleichgewichtstemperatur bestimmt wird.



Abb. 5.15 Berechnete Temperaturverteilung im Verlaufe eines Scanhubes im bestrahlten Resist- und Substratbereich als Funktion der Strukturtiefenposition für eine 500 μm dicke Berylliummaske, 2500 μm Resist und 6 mm Kupfersubstrat. ELSA 2,7 GeV, 35 mA.

Hinsichtlich der Vorabsorberdicke und der Diffusionsstrecke zum gekühlten Substrat handelt es sich bei der Bestrahlung von **900 \mum PMMA** auf einem 6 mm dicken Kupfersubstrat mit einer 500  $\mu$ m dicken Berylliummaske um mittlere Werte. Entsprechend stellt sich eine Zwischensituation zwischen den Temperaturverteilungen bei 200  $\mu$ m bzw. 2500  $\mu$ m PMMA ein.

Gemäß Abbildung 5.16 ergeben sich in der Maske im Absorberbereich 21,8°C und im absorberfreien Bereich 21,6°C. Diese Werte sind ein guter Mittelwert der Temperaturen bei 200  $\mu$ m und 2500  $\mu$ m Resistdicke.

In den oberen 250  $\mu$ m bleibt die Temperatur von bestrahltem PMMA konstant auf 21,8°C. Im Fall der 200  $\mu$ m dicken Resistschicht hatte sich in diesem Bereich ein deutlicher Temperaturabfall ergeben; bei 2500  $\mu$ m Resistdicke steigt die Temperatur im

oberen PMMA-Bereich an.

Zur Resistunterseite hin fällt die Temperatur auf 21,1°C ab.

Auch das zeitliche Verhalten stellt einen Mittelfall dar. Einerseits ist die Gleichgewichtstemperatur um 0,24 Kelvin erhöht, andererseits schwankt die Temperatur mit jedem Scan um knapp 0,6 Kelvin.



Abb. 5.16 Berechnete Temperaturverteilung im absorberbedeckten Bereich und im absorberfreien (unmaskierten) Bereich. 500 μm Berylliummaske, 900 μm Resist, 6 mm Kupfersubstrat. ELSA 2,7 GeV, 35 mA.

Neben Kupfergrundplatten werden am IMT weitere Substrate wie Silizium- oder Keramikwafer eingesetzt. Auf den Einfluß **alternativer Substratmaterialien** wird im folgenden kurz eingegangen.

Ein hinsichtlich des thermischen Ausdehnungskoeffizienten an den PMMA-Resist angepaßtes Substratmaterial ist das Polymer *Vitralit 5554*. Es besitzt eine 1000-fach geringere Wärmeleitfähigkeit und eine 4-fach größere Wärmekapazität als Kupfer. Die eingekoppelte Wärme kann schlechter abgeführt werden und die Substrattemperatur steigt. Bei Vitralit 5554 werden die höchsten Temperaturen aller in Frage kommenden Substratmaterialien erwartet. Daher wurden für dieses Material FEM-Berechnungen durchgeführt:

Die sich bei der Bestrahlung einer  $2500 \,\mu\text{m}$  dicken PMMA-Schicht auf 2 mm Vitralit als Substrat ergebenden Temperaturen sind in Abbildung 5.17 graphisch dargestellt. Das Temperaturband ergibt sich durch die Variation der Resisttemperaturen im Verlaufe eines Scanhubes:

Das Substrat erwärmt sich deutlich. Die Substratoberseite erreicht im bestrahlten Bereich 21,42°C beziehungsweise 21,20°C im maskierten Bereich. Die Temperaturen fallen bis zur gekühlten Substratunterseite auf 21,00°C.

Verglichen mit der Bestrahlung eines Kupfersubstrates ergeben sich dadurch auch im Resist höhere Maximaltemperaturen. Statt 21,45°C wird der bestrahlte Resist bis zu 21,63°C heiß, was einem Zuwachs um 40% entspricht.



Abb. 5.17 Berechnete Temperaturverteilung im Verlaufe eines Scanhubes von 42 mm im bestrahlten Resist- und Substratbereich als Funktion der Strukturtiefenposition für eine 500 μm dicke Berylliummaske, 2500 μm Resist und 2 mm Polymer-Substrat (Vitralit 5554) bzw. 6mm Kupfer-Substrat. ELSA 2,7 GeV.

Abschließend sind in Tabelle 5.3 die wichtigsten Temperaturen noch einmal zusammengestellt. Aufgeführt sind die höchsten Temperaturen bei zeitlicher und örtlicher Variation in der betreffenden Schicht. Zusätzlich sind die größten verbleibenden Temperaturen in der Maske sowie im bestrahlten Resist kurz vor erneuter Bestrahlung  $T_{Gleichgewicht}$  angegeben.

#### 5.5.6 Ergebnisse der Verzugssimulationen

Auf Grundlage der zeit- und ortsaufgelöst berechneten Knotentemperaturen werden die thermisch bedingten Verzüge während der Bestrahlung unter der Annahme ideal elastischen Materialverhaltens ermittelt. Die bei Raumtemperatur eingesetzten Materialkennwerte sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt.

	Masken- unterseite		Resist- oberseite		Maximaltempe- ratur im Resist		Resist- unterseite			
	Abs.	Unm.	Gleich Gew.	Abs.	Unm.	Abs.	Unm.	Gleich Gew.	Abs.	Unm.
2,2µm Ti-Maske; 200µm PMMA										
Kupfer; 42mm Hub; 35mA	40,08	30,66	21,02	32,41	27,16	31,41	27,16	21,01	21,12	21,15
Kupfer; 42mm Hub; 25mA	34,63	27,90	21,01	29,15	25,40	29,15	25,40	21,01	21,08	21,11
Kupfer; 28mm Hub; 35mA	40,09	30,67	21,04	32,42	27,17	32,42	27,17	21,04	21,12	21,16
500µm Be-Maske; 200µm PMMA										
Kupfer; 42mm Hub; 35mA	22,30	22,09	21,06	21,95	22,06	21,95	22,06	21,01	21,05	21,08
500µm Be-Maske; 900µm PMMA										
Kupfer; 42mm Hub; 35mA	21,79	21,56	21,13	21,58	21,84	21,58	21,84	21,24	21,02	21,05
500μm Be-Maske; 2500μm PMMA										
Kupfer; 42mm Hub; 35mA	21,36	21,27	21,05	21,27	21,34	21,27	21,45	21,31	21,01	21,02
<sup>®</sup> Kupfer; 42mm Hub; 35mA	21,32	21,22	21,05	21,11	21,24	21,15	21,45	21,31	21,01	21,02
<sup>®</sup> Kupfer; 28mm Hub; 35mA	21,38	21,25	21,12	21,15	21,32	21,20	21,64	21,47	21,01	21,03

Tab. 5.3	Ergebnisse der Temperatursimulationen für den Speicherring ELSA für						
	Kupfer- bzw. Polymersubstrate. Maximaltemperaturen [°C] in den						
	Absorberbereichen (unbestrahlter Resist) und den unmaskierten Bereichen						
	(bestrahlter Resist). ( <sup>®</sup> : 500 µm Berylliumblech zwischen Maske und Resist).						

21,12 21,27

21,26 21,63 21,55

21,20 21,42

21,34 21,22 21,06

<sup>®</sup> Polymer; 42mm Hub; 35mA

Die sich bei der Bestrahlung von  $200 \,\mu m$  dickem PMMA ergebenden Verzüge in der **Titanmaske** und im Resist sind in Abbildung 5.18 dargestellt. Aufgetragen sind die Konturen des thermisch verformten Designs. Die eingefärbten Flächen symbolisieren die durch Maskenabsorber maskierten Bereiche, die weißen Flächen repräsentieren die absorberfreien Bereiche. Im linken Bildbereich sind nur 9 von 25 vorhandenen Absorberquadrate wiedergegeben.

Zur Darstellung der relativen Verzüge entsprechen im oberen Bild die stark deformierten durchgezogenen Linien dem Strukturverzug in der Maske. Die gestrichelten Konturen geben die Strukturgeometrie an der Resistoberseite wieder. Im unteren Bild entsprechen die durchgezogenen Linien der Resistoberseite und die gestrichelten Linien der Resistunterseite.



Abb. 5.18 Berechnete thermische Verzüge. 2,2 μm Titanmaske, 200 μm Resist, 6 mm Kupfersubstrat. ELSA 2,7 GeV, 35 mA. Momentane Strahlposition im Bereich der unteren Polygonreihe.

oben: Maske (durchgezogene Linien) und Resistoberseite (gestrichelte Linien). (2.000-fach überhöht).

unten: Resistoberseite (durchgezogene Linien) und Resistunterseite (gestrichelte Linien). (20.000-fach überhöht).

Zum dargestellten Zeitpunkt befindet sich der Röntgenstrahl im Bereich der unteren Polygonreihe. Nur dort treten signifikante Strukturverzüge auf. Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei 200 µm PMMA annähernd keine Erhöhung der Gleichgewichtstemperatur erfolgt, sondern die Temperaturen nur unmittelbar während des Bestrahlungszeitpunktes lokal erhöht sind.

Der relative Verzug zwischen Maske und Resistoberseite beträgt im betrachteten Fall maximal 0,71  $\mu$ m. Er wird durch die thermischen Verformungen der Titanmaske dominiert, da hier die größten Temperaturen erreicht werden und die Maske nicht unmittelbar durch ein gekühltes Bauteil fixiert wird. Bezogen auf die Designmaße ist die Maske um bis zu 0,74  $\mu$ m deformiert, während der Verzug im Resist maximal 0,07  $\mu$ m beträgt.

Innerhalb der Resistschicht betragen die Verformungen von der Oberseite zur Unterseite maximal 0,06 µm. Die Resistunterseite weist annähernd Sollmaße auf. An der Oberseite

hingegen dehnen sich die unbestrahlten Resistbereiche infolge der Aufheizung durch die Maskenabsorber. Die bestrahlten Polygonbereiche werden vom wärmeren und sich stärker ausdehnenden umgebenden PMMA etwas zusammengedrückt.

Im Bereich der Absorberquadrate links in Abbildung 5.18 reicht die Auflösung des FEM-Gitters nicht aus, um die Verzüge exakt wiederzugeben.

Ganz andere Dehnungen stellen sich ein, wenn **200 µm PMMA** mit einer **Berylliummaske** bestrahlt werden. Gemäß Kapitel 5.5.5 ist der Temperaturanstieg in der Maske mit nur 1,3 Kelvin 15-fach geringer als bei Verwendung einer Titanmaske. Auch die Erwärmung des Resists geht um eine Größenordnung zurück. Entsprechend sind die auftretenden thermisch induzierten Dehnungen in Maske und Resist mit wenigen Nanometern vernachlässigbar gering. Im Detail sind die berechneten Verzüge Abbildung 5.19 zu entnehmen.



Abb. 5.19 Berechnete thermische Verzüge. 500 μm Berylliummaske, 200 μm Resist,
 6 mm Kupfersubstrat. ELSA 2,7 GeV, 35 mA. Momentane Strahlposition im
 Bereich der unteren Polygonreihe.

unten: Resistoberseite (durchgezogene Linien) und Resistunterseite (gestrichelte Linien). (50.000-fach überhöht).

oben: Maske (durchgezogene Linien) und Resistoberseite (gestrichelte Linien). (20.000-fach überhöht).

Im oberen Bild sind wieder die Deformationen der Maske gegenüber der Resistoberseite dargestellt. Das untere Bild stellt die Verzüge an Resistober- und Unterseite gegenüber. Zur anschaulichen Darstellung der Verzüge wurden deutlich größere Überhöhungsfaktoren als in Abbildung 5.18 gewählt.

Zum abgebildeten Zeitpunkt befindet sich die Scannerkassette in einer Aufwärtsbewegung, das Strahlzentrum liegt im Bereich der unteren Polygonreihe. Entsprechend ist die Maske im unteren Designbereich thermisch etwas gedehnt. Dank der geringen Erwärmung und hohen mechanischen Festigkeit betragen die Verzüge maximal 30 nm gegenüber dem Sollmaß beziehungsweise 27 nm gegenüber der Resistoberseite.

Den geänderten Temperaturverteilungen entsprechend sind diesmal die bestrahlten Resistbereiche einer stärkeren thermischen Dehnung unterworfen als die unbestrahlten Bereiche. Einzelne Ecken der bestrahlten Polygone sind um bis zu 13 nm verschoben. Die unbestrahlten Resistbereiche werden von den umliegenden stärker erwärmten Regionen etwas komprimiert. Im Vergleich mit dem unteren Bild in Abbildung 5.18 wird der Übergang von komprimierten zu expandierten bestrahlten Resistbereichen beim Wechsel von Titan- zu Berylliummasken besonders deutlich.

Die maximalen Verzüge von der Oberseite zur Unterseite der Resistschicht betragen bei Einsatz einer Berylliummaske 7 nm. Die Resistunterseite ist annähernd auf Umgebungstemperatur gekühlt und nur um maximal 6 nm verzogen.

Zur Bestrahlung von **2500 \mum** PMMA werden Vorabsorber eingesetzt, so daß die eintreffende Leistung und damit die Temperaturen im gesamten Modell geringer sind als bei der Bestrahlung von 200  $\mu$ m PMMA. Entsprechend reduzieren sich die auftretenden thermischen Verzüge. Beispielsweise deformiert sich die Maske um maximal 7 nm statt 30 nm, die Resistunterseite ist nur 4 nm statt 6 nm verzogen.

Während das PMMA an der Grenzschicht zum Substrat fixiert ist, kann es sich an der Resistoberseite vergleichsweise frei ausdehnen. Aufgrund des mit 3,3 GPa sehr geringen Elastizitätsmoduls steigt die Beweglichkeit stark mit zunehmender Resistdicke. Dadurch führen beim Übergang von 200  $\mu$ m auf 2500  $\mu$ m Schichtdicke sogar die etwas geringeren Thermospannungen zu deutlich größeren Verzügen an der Resistoberseite. Abbildung 5.20 stellt die Verzüge an der Ober- und Unterseite der 2500  $\mu$ m dicken Resistschicht gegenüber. An der Oberseite treten Verzüge gegenüber dem Sollmaß bis zu 51 nm auf. Die maximalen Deformationen über der Resistdicke betragen 48 nm.

Aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit von PMMA reagiert das System sehr langsam auf Änderungen der Energieeinkopplung. Die mit der Scanbewegung variierenden lokalen Temperaturen schlagen sich im Gegensatz zur Situation bei dünneren Resistschichten kaum in einer periodischen Zu- und Abnahme der Thermodehnungen nieder. Die vergleichsweise hohe Gleichgewichtstemperatur resultiert in einem dauerhaften Strukturverzug des gesamten Resistbereiches während der Bestrahlung: In Abbildung 5.20 befindet sich das Strahlzentrum wieder im Bereich der unteren Polygonreihe. Im Gegensatz zur Situation bei 200 µm Resistdicke treten hier in der unteren Designhälfte jedoch keine signifikant größeren Dehnungen als im oberen Bereich der Abbildung auf.



Abb. 5.20 Berechnete thermische Verzüge (20.000-fach überhöht). Resistoberseite (durchgezogene Linien) und Resistunterseite (gestrichelte Linien). 500 μm Berylliummaske, 500 μm Beryllium-Zwischenabsorber, 2500 μm Resist, 6 mm Kupfersubstrat. ELSA 2,7 GeV, 35 mA.

Während die Zeitkonstante des Resist/Substrat-Verbundes zu groß ist, um auf die Temperaturschwankungen im Verlaufe eines Scanhubes durch Änderungen der lokalen Verzüge signifikant zu reagieren, wirken sich die mit dem Elektronenstrom langsam abfallenden Gleichgewichtstemperaturen auf die Thermodehnungen aus. Bei einer Abnahme des Elektronenstromes von 35 mA auf 25 mA reduzieren sich die Verzüge um etwa 32%. Absolut macht dies unter den vorliegenden Bedingungen jedoch nur wenige Nanometer aus.

In Abbildung 5.21 ist oben für einen Ausschnitt des Modells die Temperaturverteilung räumlich dargestellt. Die untere Abbildung gibt die sich für den entsprechenden Ausschnitt einstellenden Verformungen in 20.000-facher Überhöhung wieder. Deutlich zu erkennen ist die starke Volumenzunahme bestrahlter Resistbereiche in der unbehinderten vertikalen Richtung.

Im Temperaturbild stellt sich für den Resist eine hellblaue (21,1°C und mehr) und für das Substrat eine einheitlich dunkelblaue Farbe (21,0°C) ein. Im Verzugsbild sind der Resist gelblich und das Substrat bläulich eingefärbt.

An der Resistober- und Unterseite ergeben sich die maximalen und minimalen thermischen Verzüge. Aufgrund der mechanischen Steifigkeit des Resists stellen sich in der Mitte des PMMA trotz der dort auftretenden Maximaltemperaturen nur durchschnittlich große Verzüge ein.



 Abb. 5.21 Räumliche Darstellung der Simulationsergebnisse für eine 500 μm dicke Berylliummaske, 500 μm Beryllium-Zwischenabsorber, 2500 μm Resist, 6 mm Kupfersubstrat. ELSA 2,7 GeV, 35 mA. Temperaturverteilung (oben) und resultierende Verformungen (unten, 20.000-fach überhöht).

Beim Einsatz **alternativer Substratmaterialien** (Vitralit-Polymer) stellen sich in Resist und Substrat etwa 0,2 Kelvin höhere Temperaturen als auf Kupfersubstraten ein. Dies schlägt sich in geringfügig größeren thermisch induzierten Verzügen nieder. Der Verzug der Resistoberseite gegenüber der Resistunterseite beträgt 60 nm statt 48 nm. Insbesondere kommt es, bedingt durch die Temperaturerhöhung des Substrates und einen 30-fach geringeren Elastizitätsmodul, auch zu Strukturverzügen an der Resistunterseite von bis zu 54 nm. Damit ergibt sich eine Deformation an der Resistoberseite von maximal 113 nm. In Abbildung 5.22 sind die Verzüge an Resistober- und Unterseite 20.000-fach überhöht dargestellt.



Abb. 5.22 Berechnete thermische Verzüge (20.000-fach überhöht). Resistoberseite (durchgezogene Linien) und Resistunterseite (gestrichelte Linien). 500 μm Berylliummaske, 500 μm Beryllium-Zwischenabsorber, 2500 μm Resist, 2 mm Polymersubstrat. ELSA 2,7 GeV, 35 mA.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß der Einsatz von Berylliummasken anstelle von Titanmasken die strahleninduzierte Temperaturerhöhung in Maske und Resist um etwa eine Größenordnung reduziert. Gleichzeitig sinken die Thermodehnungen von knapp einem Mikrometer auf 10 nm bis 100 nm.

Mit steigender Resistdicke nimmt bei ansonst vergleichbaren Bedingungen der Maßverlust über der Höhe zu. Dieser grundsätzliche Effekt bei der Prozessierung ultratiefer Strukturen führt in den untersuchten Fällen aufgrund der geringen Absolutverzüge jedoch zu keiner entscheidenden Verminderung der Strukturqualität.

Der Strukturverzug an der Resistunterseite, der beim Einsatz schlecht leitender Substratmaterialien wie etwa Vitralit 5554 auftritt, läßt sich nötigenfalls durch Designvorhalte kompensieren.

#### 5.5.7 Ermittlung experimenteller Vergleichsdaten

Zur experimentellen Überprüfung der aus den Simulationen gewonnenen Erkenntnisse wurden Proben auf Keramikwafern und Kupfergrundplatten mit Resistdicken zwischen 200 µm und 2500 µm untersucht. Die globale Positionsgenauigkeit der Strukturen auf dem Substrat sowie die Maßhaltigkeit einzelner Strukturen wurden mit den Maßen auf der Röntgenmaske verglichen. Zu diesem Zweck erfolgte eine lichtoptische Vermessung an Resistober- und Resistunterseite mittels eines Leitz-Mikroskopes. Dieses verfügt über einen x-y-Meßtisch, der die Position auf 0,5 µm auflöst. Der mittels einer Chrommaske bestimmte Meßfehler liegt bei  $\pm 0,5$  µm auf 10 cm Meßstrecke. Die Abweichung von der Orthogonalität beträgt maximal 0,5 µm auf 60 mm. Die Wiederanfahrgenauigkeit liegt bei  $\pm 0,5$  µm, auch nach Anfahren von über 200 Meßpunkten läßt sich der erste Meßpunkt auf  $\pm 1,5$  µm genau reproduzieren. Das Mikroskop verfügt über einen Drehtisch, der eine genaue Ausrichtung der Probe ermöglicht. Neben einem Strichkreuz erleichtern 120°-Winkel im Okular das Vermessen des Designs *TM 574 A*.

Die Proben wurden bei einer um etwa 1 Kelvin höheren Temperatur vermessen verglichen mit der Maske. Bei einem Ausdehnungskoeffizienten des Substrat/Resist-Verbundes von etwa  $10 \cdot 10^{-6}$  1/K ergibt diese Temperaturdifferenz ein Übermaß von circa 0,5 µm über die gesamte Meßlänge.

Die Erfassung des Mittelpunktes der Polygone und Quadrate liefert eine Aussage über die globale Positionsgenauigkeit der Strukturen zueinander und ist aus Symmetriegründen unabhängig von möglichen Linienbreitenänderungen.

Die Vermessung der Strukturdiagonalen hingegen erlaubt eine Aussage über die Maßhaltigkeit einzelner Strukturen als lokalen Wert.

Neben den Meßwerten an der Resistoberseite läßt sich die Positionsgenauigkeit auch an der Resistunterseite aufnehmen. Dies ist mit einer vergrößerten Meßunsicherheit verbunden, die je nach Probe und Substratmaterial  $\pm 0.5 \,\mu$ m bis  $\pm 4.8 \,\mu$ m beträgt. Bei der Bestimmung der globalen Positionsgenauigkeit spielen diese Unsicherheiten aus Symmetriegründen jedoch keine Rolle.

Die Vermessung der Proben lieferte folgende Werte:

Die globalen Positionsvermessungen von 7 Polygon- und 9 Quadratmittelpunkten ergeben bei einer Meßlänge von 48,08 mm im Mittel 3  $\mu$ m größere Abmessungen an den Probenoberseiten als auf der Maske.

Abbildung 5.23 gibt die Meßwerte einer 2300 µm dicken Struktur wieder, die auf einer Formeinsatz-Grundplatte aus Kupfer prozessiert wurde. Die durchgezogenen Linien verbinden die Meßpunkte der Maske. Die gestrichelten Linien repräsentieren die Probenoberseite und sind so über die Maskenwerte gelegt, daß sich ein minimales Fehlerquadrat ergibt. Die Verzüge wurden 500-fach überhöht dargestellt.



Abb. 5.23Globale Positionsgenauigkeit. Lichtoptische Vermessung von Maske<br/>(durchgezogen) und 2300 μm dickem Resist (gestrichelt) auf einer 8 mm<br/>starken Formeinsatz-Grundplatte aus Kupfer. Verzüge 500-fach überhöht.

Für die oben vorgestellte Probe ergibt sich ein Übermaß der globalen Positionen an der Resistunterseite verglichen mit der Maske von bis zu 11,4  $\mu$ m. Dieses Übermaß stellt sich im wesentlichen als Verbreiterung in der Umlaufebene des Synchrotrons dar, während die Probe in Scanrichtung nur um 0,5  $\mu$ m vergrößert ist.

Neben thermischen Einflüssen resultiert vor allem die Strahldivergenz in einer Probenverbreiterung: Bei einem Bestrahlungsabstand von 12,9 m und einer Designbreite von 48,08 mm ergibt sich eine effektive Synchrotronstrahldivergenz von 3,8 mrad. Die Probenoberseite befindet sich aufgrund des Berylliumzwischenabsorbers in etwa 1000  $\mu$ m Abstand von der Maske, die Probenunterseite ist weitere 2300  $\mu$ m entfernt. Theoretisch ergibt sich daraus eine 3,8  $\mu$ m verbreiterte Probenoberseite und eine 12,3  $\mu$ m verbreiterte Probenunterseite. Dies stimmt gut mit den gemessenen Werten überein.

Die Maßhaltigkeit einzelner Strukturen wird in geringem Umfang durch thermische Verzüge und die Strahldivergenz beeinflußt. Dominant ist eine Fülle weiterer Einflußfaktoren, die sich in Dosisverschmierungen im Zusammenspiel mit dem Resist/Entwickler-System äußern. Aufgrund von Dosisverschmierungen in den Seitenwänden der Polymerstrukturen kann Entwickler eindringen und zu Materialabtrag führen. An der Resistoberseite werden PMMA-Prismen daher zu klein, Hohlprismen zu groß abgebildet. Mit steigender Resistdicke steigt die Gefahr von Dosisverschmierungen und wächst die Expositionszeit der Strukturen im Entwickler. Daher steigen mit der Strukturdicke die Maßabweichungen.

Zur Bestimmung der Maßhaltigkeit wurde die Strukturdiagonale der PMMA-Polygone sowie der entsprechenden Hohlstrukturen vermessen.

Die ermittelten Linienbreiten sind in Tabelle 5.4 zusammengestellt. Jeder angegebene Wert ist durch 21 bis 48 Messungen gestützt. Die geringen statistischen Meßtoleranzen sind durch das Mikroskop begründet sind und in der Tabelle ebenfalls angegeben.

	Polygon	Hohlstruktur
Berylliummaske (absolut)	4997,6 ±1,0	5002,5 ±1,3
2300 µm PMMA (relativ zur Maske)	-6,6 ±1,3	+4,4 ±1,8
1500 µm PMMA (relativ zur Maske)	-2,7 ±1,0	+3,1 ±0,8
450 μm PMMA (relativ zur Maske)	-0,1 ±1,0	+1,8 ±1,5
200 µm PMMA (relativ zur Maske)	+1,4 ±1,3	-1,2 ±1,1

Tab. 5.4Ergebnisse der Maßhaltigkeitsvermessungen an der Resistoberseite für<br/>PMMA-Polygone und Hohlstrukturen in PMMA. Veränderungen gegenüber<br/>der Berylliummaske sowie Absolutmaße auf der Maske [µm].

Das Sollmaß des Polygondurchmessers beträgt etwa 5000  $\mu$ m. In den Resiststrukturen ergeben sich systematische Abweichungen von den Maskenwerten: PMMA-Strukturen sind an der Oberseite im allgemeinen zu klein, Hohlstrukturen zu groß. Mit steigender Resistdicke nehmen die Maßabweichungen zu.

Bei 200  $\mu$ m dicken Resistschichten werden im Rahmen der Meßtoleranzen annähernd die Sollmaße erreicht. 1500  $\mu$ m dicke Resiststrukturen weisen Abweichungen von etwa 3  $\mu$ m auf. Bei 2300  $\mu$ m Strukturdicke betragen die Linienbreitenänderungen circa 5,5  $\mu$ m.

Das Untermaß der Polymerstrukturen und das Übermaß der Hohlstrukturen beläuft sich innerhalb einer Probe auf ungefähr gleiche Werte.

Die Maßhaltigkeit kann sich von der Resistober- zur Resistunterseite deutlich verbessern: Die Maßabweichung reduziert sich entsprechend der geringeren Dosisverschmierung und der sinkenden Expositionszeit von der Resistoberseite zur Unterseite. Nach Ablösen einzelner Strukturen wurden die Maße an der Resistunterseite bestimmt. Bei 2300  $\mu$ m dicken PMMA-Strukturen nimmt die Resistbreite zur Resistunterseite um 3  $\mu$ m bis 5  $\mu$ m zu. Die Breitenabnahme von Hohlstrukturen liegt im selben Bereich.

# 5.5.8 Vergleich der Simulationsergebnisse mit den experimentell gewonnenen Meßdaten

Die gemessenen Verzüge ergeben sich als Maßabweichungen von Maske und Resist infolge der Dosisdeposition im thermisch verformten Resist während der gesamten Bestrahlungszeit sowie infolge des Entwicklungsverhaltens. Die Meßergebnisse werden durch die Meßbedingungen wie Auflösung, Umgebungstemperatur etc. beeinflußt. Die durch die FEM-Rechnungen simulierten Verzüge hingegen ergeben sich als Differenz der Wärmedehnungen von Maske und Resist zum jeweils betrachteten Zeitpunkt während der Bestrahlung. Nicht berücksichtigt sind die Dosisablagerung und alle Einflüsse des Resist/Entwickler-Systems. Die Strahlenquelle wurde ideal parallel ohne Divergenzeinflüsse modelliert. Den thermischen Dehnungen ist ein rein elastisches Materialverhalten zugrunde gelegt.

In früheren FEM-Simulationen dünner Resistschichten hat sich ein solcher Ansatz bewährt [Sest95], [Schw97]. Die für Bestrahlungen mit Titanmasken simulierten Temperaturen und Verzüge stehen in guter Übereinstimmung mit experimentellen Vergleichsdaten.

Bei den vorliegenden Simulationen bezüglich tiefer und ultratiefer Strukturen unter Berücksichtigung von Berylliummasken treten jedoch erhebliche Unterschiede zwischen Berechnung und Experiment auf:

Erwartungsgemäß werden beim Einsatz einer Berylliummaske geringere Temperaturerhöhungen und damit kleinere Verzüge als bei Verwendung einer Titanmaske berechnet. Ebenfalls in Übereinstimmung mit dem Experiment nehmen die Verzüge in Form von Maßhaltigkeitsverlusten mit steigender Resistdicke und von der Resistunterseite zur Oberseite zu.

Während die Tendenzen bei Parametervariationen zutreffend simuliert werden, treten erhebliche Abweichungen hinsichtlich der absoluten Verzüge auf. Die numerischen Ergebnisse liefern Thermodehnungen in der Größenordnung von einigen Nanometern bis zu  $0,1 \,\mu$ m. Experimentell hingegen werden Abmaße in der Größenordnung einiger Mikrometer ermittelt.

Offensichtlich haben thermisch induzierte Dehnungen während der Bestrahlung bei Verwendung von Berylliummasken einen vergleichsweise geringen Einfluß auf die Strukturqualität. Diese Erkenntnis ist gerade hinsichtlich der ultratiefen Lithographie von entscheidender Bedeutung: Die thermischen Effekte sind, wie in den vorangegangenen Kapiteln dargelegt, untrennbar mit der Lithographie verknüpft. Unzulässige Thermodehnungen in diesem Prozeßschritt hätten daher grundsätzliche Probleme beim Einsatz dieser Fertigungstechnik ergeben können. Da die gemessenen Strukturverluste jedoch von anderen Effekten dominiert werden, können Weiterentwicklungen des Prozesses diese Verluste prinzipiell reduzieren.

# 5.6 Strukturgenauigkeit beim Einsatz alternativer Substratmaterialien

Die üblicherweise eingesetzten Substratmaterialien wie Kupfer, Silizium und Keramik haben einen etwa 10-fach geringeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten als der Resist. Bei variierenden Prozeßtemperaturen kommt es im Resist/Substrat-Verbund zu Spannungen, die zu Strukturdefekten führen können.

Wünschenswert ist es daher, den Temperaturgang zu reduzieren. Häufig ist eine Temperaturerhöhung bei der Prozessierung jedoch nicht auszuschließen, weil beispielsweise beim Bestrahlen die Temperaturerhöhung ursächlich mit dem Prozeß zusammenhängt. Teilweise läßt sich eine Temperaturerhöhung nicht vermeiden, weil die Entwicklungsgeschwindigkeit oder temperaturabhängige Löslichkeitsparameter bei der Galvanik eine höhere Temperatur erforderlich machen.

Ein alternativer Ansatz zur Defektvermeidung ist daher die Anpassung der Ausdehnungskoeffizienten. Der Resist ist als Teil des Resist/Entwickler-Systems vorgegeben. Also muß ein Substratmaterial mit einem Ausdehnungskoeffizienten von etwa  $70 \cdot 10^{-6}$  1/K gefunden werden. Metalle, Gläser und Keramiken weisen deutlich geringere thermische Dehnungen auf, so daß als alternatives Substratmaterial ein Polymer in Frage kommt.

Die Materialauswahl sowie die Herstellung von Substratplatten aus zwei ausgewählten Polymeren sind im Anhang beschrieben. Außerdem wird im Anhang die Prozeßkompatibilität bis hin zur Galvanik durch Testsubstrate nachgewiesen.

Bei alternativen Substraten steht dem Vorteil geringer Defektanfälligkeit der Nachteil großer thermischer Dehnungen gegenüber. Die globale Positionsgenauigkeit der Strukturen auf dem Substrat wie auch die Maßhaltigkeit einzelner Strukturen schwanken auch nach der Prozessierung mit der Umgebungstemperatur. Die Maße reagieren entsprechend dem erhöhten Ausdehnungskoeffizienten um ein Vielfaches empfindlicher auf Temperaturschwankungen als bei Mikrostrukturen, die auf herkömmlichen Substraten prozessiert wurden. Mittels des in Kapitel 5.5.7 beschriebenen Mikroskopes verschiedene auf alternativen Substraten hergestellte wurden Proben des Designs TM 574 A mit Resistdicken zwischen 300 µm und 2500 µm an der Oberseite des Resists vermessen:

Die globale Positionsvermessungen von 7 Polygon- und 9 Quadratmittelpunkten ergeben bei einer Meßlänge von 48,08 mm für die alternativen Substratmaterialien etwa 7  $\mu$ m bis 13  $\mu$ m größere Abmessungen als für die Maske. Die Proben wurden bei einer um knapp einem Kelvin höheren Temperatur als die Maske vermessen. Bei einem Ausdehnungskoeffizienten von 70·10<sup>-6</sup> 1/K für Resist und Substrat ergibt diese Temperaturdifferenz ein Übermaß von gut 2  $\mu$ m. Somit verbleiben effektiv bis zu 11  $\mu$ m übergroße Mittelpunktsabstände. Im wesentlichen kann dieses Übermaßes auf die Divergenz der Röntgenstrahlung in Verbindung mit dem großen Heliumgap zurückgeführt werden, welches die Bestrahlungsapparatur bei Bestrahlung von Polymersubstraten derzeit vorgibt.

Abbildung 5.24 stellt die Meßwerte einer 2500  $\mu$ m dicken Struktur auf 2,1 mm starkem Vitralit 5554 graphisch dar.



Abb. 5.24Globale Positionsgenauigkeit. Lichtoptische Vermessung von Maske<br/>(durchgezogen) und 2500 μm dickem Resist (gestrichelt) auf 2,1 mm<br/>Vitralit 5554. Verzüge 500-fach überhöht.

Auf die Maßhaltigkeit einzelner Mikrostrukturen hat das Substratmaterial den Messungen zufolge keinen signifikanten Einfluß:

Bei 2500  $\mu$ m dicken Resistschichten auf alternativen Substraten beträgt die Resistbreitenänderung über der Höhe meist 5  $\mu$ m. Somit liegt sie am oberen Rand der bei Kupfersubstraten üblichen Werte. In Ausnahmefällen kann die Breitenänderung 8,5  $\mu$ m erreichen. Ein Vergleich mit den Simulationsergebnissen zeigt auch hier, daß die gemessenen Strukturverzüge deutlich größer als die simulierten Werte sind.

# 6 Einfluß optimierter Prozeßparameter auf die Strukturqualität ultratiefer Mikrostrukturen

In den Kapiteln 3, 4 und 5 wurden die grundlegenden Prozesse der Röntgentiefenlithographie hinsichtlich der Auswirkung einzelner Parameter auf den Strukturierungsprozeß untersucht. Das folgende Kapitel stellt das Zusammenspiel der unterschiedlichen Prozeßparameter mit seiner Wirkung auf die Strukturqualität ultratiefer Mikrokomponenten dar. Ausgehend von typischen Strukturdefekten wird die mit den optimierten Verfahren erreichbare Strukturqualität erläutert. Im Vordergrund stehen dabei

- das Spannungsri
  ßverhalten entwickelter Mikrostrukturen aufgrund von Design- und Proze
  ßeinfl
  üssen
- die Strukturgenauigkeit in Form der Strukturtreue und Seitenwandneigung aufgrund des Zusammenwirkens von Prozeßtemperaturen, Dosisdeposition und Kontrast des Resist/Entwickler-Systems
- die Seitenwandrauhigkeit der Mikrostrukturen in Abhängigkeit von der Strukturhöhe

#### 6.1 Spannungsrißverhalten prozessierter Mikrostrukturen

Bei der Prozessierung von Mikrostrukturen entstehen häufig Spannungsrisse. Massive Risse können komplette Strukturen durchschneiden und sind typischerweise mehrere Mikrometer breit. Haarrisse verlaufen in den Seitenwänden und haben einige zehn Nanometer Breite und Tiefe. In Abbildung 6.1a ist die REM-Aufnahme einer 530  $\mu$ m hohen GS 233-Struktur mit Haarrissen in der Seitenwand beispielhaft dargestellt.

Risse können zur Zerstörung und zum Ausfall ganzer Strukturen oder auch nur zur geringfügigen Vergrößerung der Seitenwandrauhigkeit führen.

Risse bilden sich dort aus, wo die Spannungen im Material die Zugfestigkeit  $\sigma_B$  oder die Quetschgrenze  $\sigma_{dF}$  lokal übersteigen. Mehrere spannungsinduzierende Einflüsse können sich überlagern und zu Rissen führen, die bei einzelnem Auftreten noch ertragbar wären.

Die eingetragenen Spannungen steigen mit der Resistdicke und sind im großen Maße von den verwendeten Prozeßparametern abhängig.

In Mikrostrukturen, die aufgrund der Prozessierung vorbelastet sind, kann das Design der Strukturen zur Spannungsüberhöhung und damit zur Rißbildung beitragen. Beispielsweise finden sich aufgrund der Kerbwirkung in konkaven Strukturecken häufig massive Risse, die vertikal über die gesamte Strukturhöhe verlaufen. Besonders groß ist die Spannungsüberhöhung [Dubb90] und damit die Rißgefahr bei gekerbten Strukturen mit kleinem Kerbradius und geringer Wandstärke. Durch möglichst große Verrundungsradien und Wandstärken läßt sich die Gefahr designbedingter Risse deutlich reduzieren. In Abbildung 6.1b ist ein designbedingter Spannungsriß in einer ansonsten rißfreien 1400  $\mu$ m hohen GS 233-Teststruktur zu erkennen, der über der gesamten Strukturhöhe vertikal dem Kerbgrund folgt. Die Sollbruchstelle hat einen Kerbradius von 5  $\mu$ m bei einer verbleibenden Wandstärke von 5  $\mu$ m.



Abb. 6.1 a) Einzelne Haarrisse in der Seitenwand einer 530 μm hohen GS 233-Struktur.
b) Designbedingter Spannungsriß im Kerbgrund einer Sollbruchparabel mit 5 μm Kerbradius und 5 μm Wandstärke bei 1400 μm Resistdicke.

Um das Anwendungsspektrum der Röntgentiefenlithographie zu erweitern und die Einschränkungen in der Designgestaltung zu reduzieren, werden in den folgenden Absätzen die Prozeßeinflüsse

- der Beschichtungstechnik
- der im Resist deponierten Energie und der Dosisverschmierungen
- der Zeit zwischen Bestrahlungsende und Entwicklungsstart sowie des Entwicklungsprozesses

sowie der Entwicklertemperatur

auf das Spannungsrißverhalten von Mikrostrukturen diskutiert.

#### 6.1.1 Einfluß der Beschichtungstechnik auf das Spannungsrißverhalten

Eine Hauptursache für massive Spannungsrisse in prozessierten Mikrostrukturen liegt bereits in der Beschichtungstechnik. Wird das PMMA auf dem Substrat auspolymerisiert, so bilden sich infolge des Polymerisationsschwundes erhebliche Spannungen. Diese werden beim nachfolgenden gemeinsamen Tempern von Resist und Substrat zum Teil in Thermospannungen umgewandelt. Durch eine Modifikation des Beschichtungsprozesses, bei der getemperte Resistfolien mit dem Substrat verklebt werden, werden geringere Spannungen induziert. Dies stellt eine Voraussetzung für die reproduzierbare Herstellung defektarmer Mikrostrukturen mit großer Schichtdicke dar.

#### 6.1.2 Einfluß der Dosisablagerung im Resist auf das Spannungsrißverhalten

Eine weitere Materialbelastung erfährt der Resist während der Bestrahlung. Gemäß Kapitel 5.5.6 versprödet der bestrahlte Bereich und wird extrem anfällig für Spannungen, die beispielsweise durch lokale und zeitliche Temperaturschwankungen während der Bestrahlung induziert werden. Gerade dicke Resistschichten sind nach der Bestrahlung in den belichteten Bereichen mit massiven Spannungsrissen durchzogen. Außerdem kommt es zu chemischen Veränderungen, der bestrahlte Resist gast aus und schäumt auf. Je nach Umfang dieser Materialbelastungen im belichteten Resistbereich können sich die Defekte bis in den unbestrahlten Resist ausbreiten. Es ergeben sich Haarrisse oder muldenartige Vertiefungen in den Seitenwänden der Mikrostrukturen. Durch eine Reduktion der eingestrahlten Dosis lassen sich die Versprödung und das Aufschäumen in Grenzen halten. Daher werden die Mikrostrukturen in der vorliegenden Arbeit nicht mit 20 kJ/cm<sup>3</sup> an der Oberfläche wie in der Literatur, sondern mit maximal 12-14 kJ/cm<sup>3</sup> bestrahlt. Die Tiefendosis wird von 4 kJ/cm<sup>3</sup> auf etwa 3,5 kJ/cm<sup>3</sup> abgesenkt. Der erhöhte Kontrast bei Raumtemperaturentwicklung erlaubt ein Absenken des unteren Dosiswertes bis auf etwa 1,6 kJ/cm<sup>3</sup>. Dies ist jedoch mit einer erheblichen Verlängerung der Entwicklungszeiten verbunden. 550 µm dicke GS 233-Strukturen benötigen dann bis zu 240 Stunden statt 6 Stunden Entwicklungszeit bei 3,5 kJ/cm<sup>3</sup>.

Neben den absoluten Dosiswerten ist der Übergang zwischen bestrahlten und unbestrahlten Resistbereichen relevant. Für eine gute Strukturqualität ist eine möglichst scharfe Grenze zwischen beiden Bereichen erforderlich. Andernfalls kann der Entwickler den Resist je nach abgelagerter Dosis teilweise angreifen, aber nicht vollständig lösen. Stellenweise dringt Entwickler ein und führt zum Aufquellen der umgebenden Resistbereiche. Dieser lokal stark variierende Materialangriff ist offensichtlich die Ursache für eine verstärkte Rißbildung.

Ein fließender Übergang in Form von Dosisverschmierungen ergibt sich beispielsweise durch Relativbewegungen zwischen Maske und Resist während der Bestrahlung. Ursachen dafür sind thermische Dehnungen (siehe Kapitel 5.5.6) sowie gegebenenfalls eine mangelnde mechanische Klemmung.

Weiterhin führt eine lokal variierende Absorberdicke zu Dosisverschmierungen, wenn der verbleibende Kontrast der Röntgenmaske nicht mehr ausreichend für das jeweilige Resist/Entwickler-System ist (siehe Kapitel 5.4).

Schließlich trägt Fluoreszenzstrahlung aus der Maskenmembran, die beispielsweise von Titanmembranen emittiert wird (siehe Kapitel 5.4), zur Verschmierung der Dosisablagerung in den oberen Resistschichten und damit zur Rißbildung bei.

Die Dosisverschmierungen können sich je nach Ursache über einen Bereich von wenigen Mikrometern bis hin zu über 100  $\mu$ m erstrecken. In Abbildung 6.2 ist eine 1550  $\mu$ m dicke Probe dargestellt, die während der Bestrahlung gegenüber der Maske verrutscht ist. Trotz verdoppelter Entwicklungszeit gegenüber vergleichbaren Proben ergibt sich eine blätternde, poröse und rissige Seitenwand.



*Abb. 6.2 REM-Aufnahme der Seitenwand einer* 1550 μm dicken PMMA-Struktur mit Dosisverschmierungen von etwa 100 μm.

## 6.1.3 Einfluß der Zeit zwischen Bestrahlungsende und Entwicklungsstart sowie des Entwicklungsprozesses auf das Spannungsrißverhalten

Außer den direkt mit der eingetragenen Dosis zusammenhängenden Effekten hat auch die Zeit zwischen Bestrahlungsende und Entwicklungsbeginn einen entscheidenden Einfluß bei der Ausbildung von Spannungsrissen im Resist: Während der Bestrahlung entstehen im belichteten Resist freie Radikale sowie gasförmige Verbindungen [Menz97]. Gerade das Ausgasen des Polymers verändert die mechanischen Eigenschaften und ist daher eine Ursache für das Entstehen von Rissen. Beim Eindringen des Entwicklers in die entstandenen Hohlräume kommt es zu Spannungsspitzen, die die Rißbildung weiter begünstigen [Dole78]. Die Gasbildung im Resist ist nach der Bestrahlung nicht abgeschlossen. Vielmehr altern die Proben in der Zeit zwischen Bestrahlung und Entwicklung [Pant98].

Die REM-Aufnahmen in Abbildung 6.3 zeigen etwa 1000 µm dicke GS 233-Strukturen, die nach unterschiedlich langer Auslagerungszeit entwickelt wurden. Die Entwicklung erfolgte bei Raumtemperatur in MIBK/IPA im Volumenverhältnis 1:1. Dieser Entwickler birgt ein höheres Spannungsrißrisiko als GG-Entwickler und verdeutlicht die auftretenden Effekte daher besser. Die in Abbildung 6.3a dargestellte Struktur wurde erst einige Tage nach der Bestrahlung entwickelt. Die kompletten Seitenwände sind mit furchenartigen Rissen von einigen Mikrometern Breite und Tiefe durchzogen. Wird die entsprechende Struktur jedoch unmittelbar nach der Bestrahlung unter sonst gleichen Bedingungen entwickelt, so lassen sich diese wurmartigen Risse verhindern. In Abbildung 6.3b ist eine solche Struktur dargestellt.



Abb. 6.3 Einfluß der Zeit zwischen Bestrahlung und Entwicklung auf die Strukturqualität. GS 233-Strukturen nach Raumtemperaturentwicklung mit MIBK/IPA im Volumenverhältnis 1:1.
a) 1100 μm hohe einige Tage nach der Bestrahlung entwickelte Struktur.
b) 900 μm hohe direkt nach der Bestrahlung entwickelte Struktur.

Proben, die nach der Bestrahlung für einige Stunden einem Vakuum von 100 mbar ausgesetzt waren und dann sofort entwickelt werden, zeigen die gleichen wurmartigen Risse wie lange ausgelagerte Proben [Pant98]. Dies bekräftigt die Annahme, daß der Ausgasungsvorgang einen dominanten Effekt im Alterungsprozeß darstellt.

Ursache für diese Art der Rißbildung in den Seitenwänden ist also ein Wachsen der Rißfront aus den bestrahlten in die unbestrahlten Resistbereiche im Verlaufe des Alterungsprozesses. Um diesen Effekt zu reduzieren, sollte der Entwicklungsvorgang möglichst unmittelbar nach dem Bestrahlungsende beginnen, bevor sich lokal hohe Gasdrücke und Hohlräume ausbilden können.

Auch der Entwicklungsprozeß selber stellt eine erhebliche Materialbelastung für die Mikrostrukturen dar. Er wird in der Literatur für Rißbildungen verantwortlich gemacht: Die Entwicklerflüssigkeit ist ein chemisch aktives Medium [Dole78]. Zusammen mit mechanischen Spannungen, die etwa aus Eigenspannungen oder thermischen Dehnungen resultieren, birgt sie die Gefahr der Spannungsrißbildung beim Entwickeln des Resists. Die sogenannte Spannungsrißkorrosion basiert auf natürlichen Strukturfehlern im Resist. Unter mechanischer Belastung entstehen an diesen vorgeschädigten Stellen Spannungsspitzen infolge der Kerbwirkung. Diese können die kovalenten Bindungen im Resist zerstören, die Fehlstellen vergrößern sich und es entstehen lokale Fließzonen. Das eindringende Fluid verringert lokal die Glasübergangstemperatur, was die Ausbildung von Fließzonen erleichtert [Dole78]. Außerdem erhöht der Quelldruck in den Rißspitzen die Kerbspannungen. Unter Einwirkung großer mechanischer Spannungen bildet sich gewöhnlich ein massiver Riß, während bei niedrigen Belastungen gerade bei harten Polymeren durch Aufreißen mehrerer Fließzonen eine größere Anzahl von Rissen entsteht.

#### 6.1.4 Einfluß der Entwicklertemperatur auf das Spannungsrißverhalten

Die spannungsfreie Beschichtung des Substrates mit dem Resist erfolgt bei Raumtemperatur von etwa 21°C. Bei einer erhöhten Entwicklertemperatur ergeben sich thermische Dehnungen des Resist/Substrat-Verbundes.

Der lineare Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  der üblicherweise eingesetzten Substratmaterialien ist im interessierenden Temperaturbereich annähernd konstant und beträgt für Silizium  $\alpha_{Si} = 2,3 - 2,6 \cdot 10^{-6} 1/K$  [Gerl97], [Bart82], für Aluminiumkeramik  $\alpha_{Al-Keramik} = 5,4 - 8,1 \cdot 10^{-6} 1/K$  [TMA-Messungen], [Ntkc97] und für Kupferplatten bei Formeinsätzen  $\alpha_{Cu} = 16,8 - 17,0 \cdot 10^{-6} 1/K$  [Gert93], [Livs89]. Demgegenüber ist die Ausdehnung des Resists um etwa eine Größenordnung größer. Sie wird mit 70-80 · 10<sup>-6</sup> 1/K angegeben und hängt stark von dem Polymer und der Temperatur ab. Daher wurden für die eingesetzten PMMA-Materialien die Ausdehnungskoeffizienten mittels einer Thermoanalyse (TMA) an einem Dilatometer bestimmt. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.4 über der Temperatur aufgetragen. Mit der Temperatur steigt der Ausdehnungskoeffizient an und ist beim quervernetzten Plexidon M 727 etwas größer als bei GS 233.



Abb. 6.4TMA-Messung des linearen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  von verschiedenenPMMA-Resists als Funktion der Temperatur.

Die stark unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten führen bei einer Entwicklertemperatur von beispielsweise 37°C zu einer Differenz der thermischen Dehnung von Resist- und Substratmaterial  $\Delta l_{R-S}$  gemäß

$$\Delta l_{R-S} = (\alpha_R - \alpha_S) \cdot l \cdot \Delta T \tag{6.1}$$

von bis zu 84  $\mu$ m im Bereich des LIGA-Feldes mit l = 65 mm Länge. Da sich die beiden Materialien jedoch in einem festen Verbund befinden, dehnen sie sich gemeinsam unter Ausbildung von thermischen Spannungen. Entsprechend der thermischen, mechanischen und geometrischen Eigenschaften stellt sich an der Grenzfläche von Resist und Substrat eine gemeinsame mittlere Dehnung ein, während sich der Resist an seiner Oberseite freier ausdehnen kann.

Abbildung 6.5 stellt ein inkrementelles Resiststück dl vereinfacht als unten eingespannten Biegebalken dar. Die durch die thermischen Spannungen induzierte Flächenlast q ist in erster Linie über der Resistdicke d konstant. Daher steigt mit wachsender Resistdicke die Belastung der Grenzschicht F linear an, während nach [Dubb90] die maximale Auslenkung  $w_d$  an der Resistoberseite mit der vierten Potenz wächst. Demzufolge steigt mit der Resisthöhe die Belastung des Resists durch thermische Spannungen. Während bei dünnen Resistschichten diese Spannungen noch tolerabel sind, kann es bei ultratiefen Strukturen zum Haftungsversagen des Resists auf dem Substrat oder durch Ableitung dieser Kraft in die unteren Resistbereiche zu massiven Rissen kommen.



*Abb. 6.5* Inkrementelles Resiststück als einseitig eingespannter Biegebalken unter Einwirkung thermischer Spannungen q.

Ein solcher Defekt in einer  $1100 \,\mu\text{m}$  hohen GS 233-Struktur ist in Abbildung 6.6 dargestellt. Das Design besteht aus 11 mm langen symmetrisch angeordneten Stegen. Während der Entwicklung bei 37°C werden Thermospannungen in den Strukturen induziert. Diese sind bei den geradlinigen mittleren Stegen noch ertragbar und führen nicht zu Defekten. Die außermittigen Stege weisen einen Knick auf, der in Schubspannungsüberhöhungen resultiert. Die Thermospannungen nehmen lokal Werte oberhalb der Zugfestigkeit von PMMA an und die Strukturen scheren ab.



 Abb. 6.6 REM-Aufnahme einer 1100 µm hohen abgescherten Resiststruktur nach Entwicklung bei 37°C. Das Substrat wurde mit 100 nm Kohlenstoff maskiert, um Haftversagen aufgrund von Sekundärstrahlung aus dem Substrat auszuschließen. Außermittiges Strukturdetail des Designs in Abb. 6.7.

Defektfreies Strukturieren dicker Resistschichten erfordert daher die Verringerung der thermisch induzierten Spannungen.

Einerseits kann dies erreicht werden durch Variation des Entwicklungsprozesses: Erfolgt

die Entwicklung wie die Beschichtung und die Bestrahlung bei Raumtemperatur, so werden keine Thermospannungen induziert. In Abbildung 6.7 sind zwei unterschiedlich entwickelte Strukturen gegenübergestellt. Bei 37°C im linken Bild äußern sich massive Risse an der PMMA-Unterseite durch Streulicht in Form von großflächigen weißlichen Schleiern. Bei 21°C Entwicklertemperatur im rechten Bild treten solche Risse nicht auf, die PMMA-Stege sind transparent.



Abb. 6.7 Haftungsverhalten und Spannungsrißbildung an der Resistunterseite bei 1000 μm hohen GS 233-Strukturen. Steglänge bis zu 11 mm, Kantenlänge des Designs etwa 32 mm. Massivrisse erzeugen Streulicht, welches als Schleier zu erkennen ist.
 Entwicklertemperatur 37°C (links) bzw. 21°C (rechts).

Andererseits lassen sich die Thermospannungen reduzieren durch Einsatz alternativer Substratmaterialien, die einen an das PMMA angepaßten Ausdehnungskoeffizienten aufweisen. Darauf wurde in Kapitel 5.7 näher eingegangen. Durch den Einsatz von Vitralit 5554-Substraten ließen sich selbst bei 2500 µm Resistdicke und 37°C Entwicklertemperatur massive Abscherungen annähernd vollständig ausschließen.

### 6.2 Strukturgenauigkeit prozessierter Mikrostrukturen

Die Strukturgenauigkeit wird in der Röntgentiefenlithographie durch Entwicklerabtrag infolge geringster Dosisdepositionen entscheidend mitbestimmt:

In den bestrahlten Resistbereichen *b* wird eine mit der Tiefe exponentiell abnehmende Dosis deponiert, die zu einer deutlichen Reduktion des Molekulargewichts führt. Es stellt sich eine Entwicklungsgeschwindigkeit  $R_b(z)$  ein. Auch die von der Maske abgedeckten Resistbereiche *u* erfahren bei der Bestrahlung aufgrund der in Kapitel 2.3 beschriebenen Effekte wie Sekundärstrahlung, thermischer Dehnung und unzureichendem Röntgenmaskenkontrast einen geringen Dosiseintrag, der lateral (x) und vertikal (z) variiert. Es stellt sich je nach Dosisdeposition eine geringe Abtragsrate  $R_u(x,z) \ge 0$  ein. In Abbildung 6.8a sind die Bedingungen zum Zeitpunkt des Entwicklungsbeginns skizziert. Sobald die obersten Resistbereiche entwickelt sind, beginnt ein Angriff der freigelegten Seitenwände. Die unteren Resistbereiche werden dagegen erst gegen Ende des Entwicklungsprozesses freigelegt und können nur für sehr kurze Zeit seitlich angegriffen werden, wie aus Abbildung 6.8b hervorgeht. Daher nimmt die Resistbreite von der Resistoberseite zur Resistunterseite in der Regel zu.



Abb. 6.8Abtragsraten  $R_b(z)$  und  $R_u(x,z)$  im bestrahlten (b) und unbestrahlten (u)Resistbereich. a) unmittelbar beim Entwicklungsstart.b) nach der Entwicklungszeit  $t_z$  mit lateralem Resistangriff  $\Delta x(z)$ .

Analytisch läßt sich die Breitenabnahme  $\Delta x(z)$  in der Tiefe  $z_1$  mit der verbleibenden Expositionszeit ab Freilegung dieses Wandbereiches  $t_e(z_1)$  näherungsweise angeben durch das rekursive Parameterintegral

$$\Delta x(z_1) = \int_{t=0}^{t_e(z_1)} R_u \left( \Delta x(z_1, t), z_1 \right) dt$$
(6.2)

Darin ist die veränderliche Intergrationsgrenze  $t_e(z_1)$  die Differenz der Gesamtentwicklungszeit T(d) bei einer Resistdicke d und der Entwicklungszeit  $t_z(z_1)$  bis zur Freilegung der Wand in der Tiefe  $z_1$  [Luiz97]

$$t_{e}(z_{1}) = T(d) - t_{z}(z_{1})$$

$$= \int_{z=0}^{d} \frac{1}{R_{b}(z)} dz - \int_{z=0}^{z_{1}} \frac{1}{R_{b}(z)} dz$$

$$= \int_{z=z_{1}}^{d} \frac{1}{R_{b}(z)} dz \qquad (6.3)$$

In Gleichungen (6.2) und (6.3) gehen die Entwicklungsgeschwindigkeiten des bestrahlten und des nominell unbestrahlten Resistbereichs ein.

#### 6.2.1 Quantitativer Einfluß des Resist/Entwickler-Systems auf die Strukturqualität prozessierter Mikrostrukturen

In Kapitel 4.4 wurde die Abtragsrate als Funktion der Dosis über einen großen Dosisbereich hinweg bestimmt. Dort wurde nachgewiesen, daß der Kontrast des Resist/Entwickler-Systems bei Reduzierung der GG-Entwicklertemperatur von 37°C auf 21°C um 40% bis 60% steigt und für quervernetztes Plexidon M 727 bis zu 30% über dem des GS 233-Resists liegt.

Auch die Mindestdosis, bis zu der kein Resistabtrag nachweisbar ist, steigt mit sinkender Entwicklertemperatur und liegt bei Plexidon M 727 bis zu 2,5-fach über der des GS 233.

Ein hoher Kontrast des Resist/Entwickler-Systems senkt die Entwicklungsgeschwindigkeiten in den unbeabsichtigterweise schwach bestrahlten Bereichen und dient damit der Strukturtreue. Eine vergleichsweise hohe Mindestdosis  $D_M$  verhindert einen Dunkelabtrag, also den Angriff unbestrahlten Resists. Sie erhält die Strukturtreue in quasi unbestrahlten Bereichen auch bei sehr langen Entwicklungszeiten. Kaltentwickeltes Plexidon M 727 wird daher die beste Strukturgenauigkeit ermöglichen.

Um die Erkenntnisse aus den Grundlagenexperimenten an prozessierten Mikrostrukturen zu verifizieren und die Auswirkungen zu quantifizieren, wurden  $1000 \,\mu\text{m}$  dicke Resistschichten mit einer Titanmaske bestrahlt. Diese emittiert ungerichtete Fluoreszenzstrahlung von 4,9 keV und deponiert damit eine geringe Dosis im gesamten oberen Resistbereich. Die untersuchten Teststrukturen in Form von dreieckigen "Kuchenstücken" sind besonders an der Spitze sehr anfällig für Entwicklerangriff, da dort ein beidseitiger Dosiseintrag aufgrund von Fluoreszenzstrahlung auftritt und schon geringste Abträge die prismatische Form verrunden.

Abbildung 6.9a zeigt eine Struktur aus quervernetztem Plexidon M 727, welche bei 37°C entwickelt wurde. Die Spitze ist gut 150 µm verrundet. Außerdem ist der

Oberflächenangriff der Seitenwand anhand der Löcher von etwa 10 µm Durchmesser zu erkennen. Bei einer Entwicklertemperatur von 21°C zeigt die REM-Aufnahme in Abbildung 6.9b eine deutlich bessere Strukturtreue. Selbst bei einem fünffach kleineren Ausschnitt ist nur eine geringe Spitzenverrundung zu erkennen. Der Lochfraß in den oberen Resistbereichen ist sowohl hinsichtlich seiner Ausdehnung als auch bezüglich der Lochgröße stark reduziert.



 Abb. 6.9 REM-Aufnahmen von 1000 μm hohen Plexidon M 727-Strukturen nach Bestrahlung mit einer Ti-Membran und Becherglasentwicklung.
 a) Entwicklertemperatur 37°C, b) Entwicklertemperatur 21°C.

Die entsprechende bei Raumtemperatur entwickelte Struktur aus GS 233-Resist ist in Abbildung 6.10 dargestellt. Der etwas geringere Kontrast verglichen mit dem quervernetzten Resist äußert sich in einer stärkeren Spitzenverrundung von ungefähr  $30 \,\mu\text{m}$ . Die REM-Aufnahme zeigt, daß GS 233-Resist weniger anfällig für die Ausbildung von Lochfraß bei Oberflächenangriff ist als Plexidon M 727. Dies stellt einen Vorteil bei der Formeinsatzherstellung dar.



*Abb. 6.10 REM-Aufnahmen einer 1000 μm hohen GS 233-Struktur nach Bestrahlung mit einer Ti-Membran und Becherglasentwicklung bei 21°C.* 

# 6.2.2 Bestimmung des quantitativen Einflusses des Resist/Entwickler-Systems auf die Strukturqualität prozessierter Mikrospektrometergitter mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Im folgenden wird der Einfluß des Resist/Entwickler-Systems auf die Strukturqualität mittels der hochauflösenden und prinzipiell zerstörungsfreien Meßmethode der Rasterkraftmikroskopie (AFM) quantifiziert. Dieses relativ neue Meßprinzip ist im Anhang beschrieben.

Die Bestimmung der Strukturtreue erfolgt beispielhaft an einzelnen Zähnen des Reflexionsgitters des LIGA-Mikrospektrometers für den nahen Infrarotbereich (NIR) (IMT-Designnummer OM 555 A). Aufbau und Funktionsweise des Spektrometers sowie die Probenvorbereitung des Reflexionsgitters zur Vermessung mittels AFM sind ebenfalls im Anhang beschrieben.

Die Resistdicken zwischen 500  $\mu$ m und 800  $\mu$ m liegen mit Hinblick auf Aussagen für die ultratiefe Röntgenlithographie deutlich über der typischen Spektrometerdicke von etwa 350  $\mu$ m. Die Bestrahlung erfolgte am Speicherring ELSA bei 2,3 GeV Elektronenenergie mit einer Titanmembranmaske. Zwischen Maske und Resist befand sich ein Zwischenabsorber aus 250  $\mu$ m Polyimid. An der Resistoberseite wurden 14 kJ/cm<sup>3</sup> deponiert, an der Unterseite 4 kJ/cm<sup>3</sup>. Es kamen GS 233-Resist und Plexidon M 727 zum Einsatz, die bei Temperaturen von 37°C beziehungsweise 21°C in GG entwickelt wurden.

Die Strukturtreue wurde an verschiedenen lateralen Stellen und in verschiedenen Resisttiefen für diverse Prozeßparameter vermessen. Es wurde sichergestellt, daß bei den verschiedenen Proben stets die identischen Zähne vermessen wurden, um mögliche Geometrievariationen aufgrund der Maske auszuschließen. Aus den Topographiedaten der AFM-Messungen wird das jeweilige Gitterprofil durch einen Querschnitt über drei Zähne bei konstanter Resisttiefe gewonnen. Daraus läßt sich die mit der Strukturtreue variierende Stufenhöhe der Gitterzähne sowie der von den Stufenflanken eingeschlossene Winkel ermitteln.

Abbildung 6.11a zeigt die dreidimensionale Darstellung einer Tapping Mode AFM-Messung über 20·20  $\mu$ m<sup>2</sup>. In Abbildung 6.11b sind die den Querschnitt charakterisierenden Parameter Stufenhöhe *h*, Stufenbreite *b* und Flankenwinkel  $\alpha$ skizziert.





Die Flankenwinkel variieren im Design mit der Position des Zahns auf dem Gitter. In der Gittermitte beträgt das CAD-Sollmaß 84,5°. Dieser Winkel wächst im Laufe der Prozeßkette bis zur Röntgenarbeitsmaske auf etwa 90° an. Aufgrund von seitlichem Resistangriff während des Entwicklungsprozesses ist der in den Resist abgebildete Winkel noch stumpfer. Im REM-Bild in Abbildung 6.12 erkennt man die Stufenkontur der Röntgenmaske und die Oberseite des Goldabsorbers im unteren Bildbereich. Die aus AFM-Messungen gewonnene Kontur für raumtemperaturentwickeltes Plexidon M 727 ist in der Abbildung zum Vergleich über die Maskenkontur gelegt.



Abb. 6.12 REM-Aufnahme von drei Zähnen der Röntgenarbeitsmaske OM 555 A mit der Kontur der entsprechenden Zähne in einer bei 21°C entwickelten Plexidon M 727-Struktur gemäß AFM-Messungen.

Die Ergebnisse für die unterschiedlichen Resisttypen und Entwicklertemperaturen sind in Tabelle 6.1 für eine Meßposition 20  $\mu$ m über dem Strukturgrund bei einer Schichtdicke

von 800  $\mu$ m zusammengestellt. Die geringen Schwankungsbreiten des Flankenwinkels von ±1° zeigen die hervorragende Wiederholgenauigkeit bei mehrmaliger Vermessung derselben Probe sowie bei Vermessung identisch prozessierter Proben.

Die AFM-Messungen ergeben, daß die Flankenwinkel im Resist bei einer Entwicklertemperatur von 21°C etwa 30° größer sind als auf der Maske. Bei Erhöhung der Entwicklertemperatur auf 37°C steigen die Winkel um weitere 20°. Der Vergleich der beiden Resisttypen ergibt einen circa 4° größeren Winkel für das unvernetzte GS 233 als bei Plexidon M 727. Auch die Stufenhöhe liegt bei Raumtemperaturentwicklung deutlich näher am Sollwert. Damit bestätigt sich das Ergebnis aus den Abtragsmessungen. Das Resist/Entwickler-System mit dem besten Kontrast zeigt auch die beste Strukturtreue. Abbildung 6.13 stellt die verschiedenen Gitterkonturen graphisch dar.

		Flankenwinkel α [°]	Stufenhöhe h [nm]
CAD-Design		84,5	1223,0
Röntgenmaske		90,0 ±2	
$T_{Entw.} = 21^{\circ}C$	Plexidon M 727	121,8±1	1197,0 ±5
	GS 233	125,4 ±1	1122,0 ±5
$T_{Entw.} = 37^{\circ}C$	Plexidon M 727	141,7 ±1	1064,0 ±8
	GS 233	146,4 ±1	1077,0 ±8

Tab. 6.1Vergleich der Strukturtreue von 4 unterschiedlich prozessierten Spektro-<br/>metergittern in 800 μm dickem Resist mit Masken- und CAD-Daten. AFM-<br/>Messungen 20 μm über dem Strukturgrund.



**Abb. 6.13** Vergleich der Strukturtreue von 4 unterschiedlich prozessierten Spektrometergittern in 800 μm dickem Resist. AFM-Messungen 20 μm über dem Strukturgrund.

In einer vorgegebenen Struktur sinkt die Expositionszeit der gerade freigelegten Resistwand im Entwickler mit zunehmender Resisttiefe. Gleichzeitig nimmt der Dosiseintrag durch Fluoreszenzstrahlung aus der Titanmembran mit der Tiefe ab. Daher wird eine mit der Resisttiefe zunehmende Strukturtreue erwartet.

Dies wird durch die AFM-Messungen in 6 verschiedenen Resisttiefen bestätigt. Bei raumtemperaturentwickeltem Plexidon M 727 sinken die Flankenwinkel von 131,0° an der Resistoberseite auf 121,8° an der Resistunterseite. Die Stufenhöhe steigt von 1194,3 nm an der Oberseite um annähernd 30 nm auf 1223,5 nm bei einer Sollhöhe von Lediglich sich 1263,2 nm. unmittelbar am Strukturgrund verschlechtert die was auf ungerichtete Sekundärstrahlung Strukturqualität geringfügig, aus der Galvanikstartschicht zurückgeführt werden kann. In Abbildung 6.14a sind die Strukturprofile, in Abbildung 6.14b die Stufenhöhen als Funktion der Resisttiefe zusammengestellt.



 Abb. 6.14 Vergleich der Strukturtreue eines bei 21°C entwickelten Plexidon M 727-Spektrometergitters in 6 verschiedenen Resisttiefen zwischen 20 μm und 800 μm.
 a) Konturen des Resistprofils (oben).
 b) Stufenhöhen (unten).

Bei einer Entwicklertemperatur von 37°C läßt der reduzierte Kontrast des Resist/Ent-

wickler-Systems die Zähne auf den oberen 50  $\mu$ m gemäß Abbildung 6.15 (linke Abb.) komplett verschwinden. Bei raumtemperaturentwickeltem Plexidon in der rechten Abbildung ist dagegen keine Strukturqualitätsänderung im oberen Bereich erkennbar.



 Abb. 6.15 Makroskopischer Vergleich der mittels AFM-Messungen bestimmten Strukturtreue eines bei 37°C und eines bei 21°C entwickelten Plexidon M 727-Spektrometergitters über die Strukturhöhe von 800 μm. Bei 37°C Entwicklertemperatur (links) zeigt sich ein deutlicher Oberflächenangriff, der die gesamten Zähne auf den oberen 50 μm zerstört und auf den oberen 200 μm beschädigt.

Mit abnehmender Strukturdicke reduziert sich der störende Einfluß von Sekundärstrahlungseffekten und Entwicklungsdauer. Entsprechend steigt die Strukturtreue, wenn statt der bisher untersuchten 800  $\mu$ m dicken Spektrometer dünnere Resiststrukturen prozessiert werden. Gleichzeitig verringert sich der Strukturqualitätsunterschied an Resistober- und Unterseite. In Tabelle 6.2 sind die bei verschiedenen Resistdicken auftretenden Flankenwinkel für die bei 21°C entwickelten Resists zusammengestellt. Die Flankenwinkel am 650  $\mu$ m dicken GS 233-Spektrometer verbessern sich an der Oberseite um 17° gegenüber 800  $\mu$ m dicken Gittern. Das 540  $\mu$ m dicke Plexidon-Spektrometer weist sogar um 23° bessere Winkel auf. Die Differenz zwischen den Winkeln an Oberseite und Unterseite beträgt bei 800  $\mu$ m Strukturhöhe etwa 10°, bei 650  $\mu$ m noch 3,2° und bei 540  $\mu$ m nur 2,7°.

	GS 233, T <sub>I</sub>	$E_{\text{Entw.}} = 21^{\circ}\text{C}$	Plexidon, $T_{Entw.} = 21^{\circ}C$			
Resistdicke	800 µm	650 µm	800 µm	540 µm		
Winkel an Resistoberseite [°]	138,3	121,0	131,0	107,7		
Winkel an Resistunterseite [°]	125,4	117,8	121,8	105,0		

Tab. 6.2Erreichbare Flankenwinkel als Funktion der Resistdicke und der Resist/Ent-<br/>wickler-Systeme.

### 6.2.3 Verbesserung der optischen Eigenschaften prozessierter Mikrospektrometer durch optimierte Resist/Entwickler-Systeme

Die bisherigen grundlegenden Abtragsmessungen am unstrukturierten Resist, die qualitativen Aussagen zur Strukturqualität aufgrund von REM-Aufnahmen und die quantitativen Meßergebnissen der Strukturtreue am AFM liefern ein konsistentes Bild. Es ist jedoch fraglich, ob Abweichungen der Strukturtreue bis hinunter in den Nanometerbereich Auswirkungen auf die Gebrauchstauglichkeit der Mikrosysteme haben. Deshalb wird die Charakterisierung der verschiedenen Resist/Entwickler-Systeme durch die Messung des Blazeverhaltens als optische Eigenschaft kompletter Spektrometersysteme abgeschlossen.

Es wurden je zwei Spektrometer identisch prozessiert. Die Resistdicke auf dem Silizium-Substrat beträgt zwischen 500  $\mu$ m und 650  $\mu$ m, die Dosisdeposition am Resistgrund wurde stets zu 3,5 kJ/cm<sup>3</sup> eingestellt. Als Resist/Entwickler-Systeme kommen kaltentwickeltes Plexidon M 727 sowie kalt- und warmentwickeltes GS 233 zum Einsatz. Nach der Entwicklung werden die Spektrometer vereinzelt, im Ultraschallbad gereinigt und mit 10 nm Chrom als Haftschicht sowie jeweils 150 nm Gold in Richtung des Einkoppelschachtes und in Richtung des Gitters als Reflexionsschicht bedampft. Anschließend werden die Glasfasern mit 330  $\mu$ m Durchmesser in den Einkoppelschacht eingeklebt und es erfolgt die Verklebung mit den ebenfalls vergoldeten unstrukturierten Siliziumdeckeln.

Die zu vermessenden Spektrometerbausteine werden vor einer Photodiodenzeile (Hamamatsu S5463-512N) mit 25 µm Pixelbreite positioniert. Für jeweils 40 ms wird in die Glasfaser nacheinander monochromatisches Licht in 20 Wellenlängen zwischen 550 nm und 1020 nm eingekoppelt. Die Grenzen ergeben sich durch die Absorptionskante von Gold im kurzwelligen und durch die Empfindlichkeit des Detektors im langwelligen Bereich. Das Detektorsignal nach Passieren des Spektrometers wird auf die bei der jeweiligen Wellenlänge eingestrahlte Leistung normiert [Last99].

Ein Spektrometer läßt sich neben seinem Intensitätsspektrum charakterisieren durch sein Auflösungsvermögen, das Fehllichtdämpfungsverhalten und das Blazeverhalten. Dabei ist das Blazeverhalten die einzige Eigenschaft, die in der Realität durch die Strukturqualität der einzelnen Gitterzähne entscheidend beeinflußt wird [Last99].

Eine sinusförmige Zahnform reflektiert die meiste Intensität in die 0-te Ordnung, zu höheren Ordnungen n fällt die Intensität mit  $1/n^2$  ab. Stufengitter verschieben die maximale Intensität zu einer vorgegebenen Wellenlänge, der Blazewellenlänge. Die Blazewellenlänge des Designs *OM 555 A* liegt in 1. Ordnung bei etwa 2100 nm. Bei abnehmender Strukturtreue der Gitterzähne verringert sich der Blazeeffekt. Die

maximale Intensität verschiebt sich zu kleineren Wellenlängen. Außerdem sinkt die maximale Intensität und die Intensität in den anderen Ordnungen steigt an [Last99].

Um den Blazeeffekt bei Spektrometern mit unterschiedlichen Resist/Entwickler-Systemen zu vergleichen, sind in Abbildung 6.16 die Einhüllenden über die Intensitätsmaxima der Spektren eines kaltentwickelten Plexidon-Spektrometers und eines warmentwickelten GS 233-Spektrometers aufgetragen. Die Intensitäten sind auf die maximale Intensität in erster Ordnung normiert. Es zeigt sich, daß die Intensitätszunahme bei der Blazewellenlänge von 700 nm in dritter Ordnung bei kaltentwickelten Plexidon-Spektrometern durchschnittlich 1,7-fach größer ist als bei warmentwickelten GS 233-Spektrometern. Außerdem ist bei diesen das Intensitätsmaximum zu kleineren Wellenlängen verschoben. Beides ist ein eindeutiges Indiz für die bessere Strukturtreue des Plexidon-Spektrometers. Bei Absenkung der Entwicklertemperatur von 37°C auf 21°C steigt die Strukturtreue auch bei GS 233-Spektrometern. Die Intensitätszunahme von der ersten zur dritten Ordnung beträgt bei 21°C das 1,5fache des Wertes für 37°C.



Abb. 6.16Vergleich der Blazeeffizienz bei einem kaltentwickelten Plexidon M 727-<br/>Spektrometer und einem warmentwickelten GS 233-Spektrometer.<br/>Darstellung normiert auf die jeweils maximale Intensität in erster Ordnung.

#### 6.2.4 Resistbreitenänderung an Ober- und Unterseite

Neben der Strukturtreue ist die Maßabweichung über der Höhe und damit die Seitenwandsteilheit ein wesentliches Kriterium der Strukturqualität. Bei optischen Bänken beispielsweise können schon geringe Abweichungen von der Vertikalität zu
erheblichen Koppelverlusten führen [Frey97]. Bei kapazitiv arbeitenden Sensoren beeinflußt eine mit der Höhe veränderliche Grabenbreite die Signalstärke, bei Aktoren die übertragbaren Kräfte.

Typische Resistbreitenzunahmen bei Strukturhöhen von 400  $\mu$ m bis 500  $\mu$ m betragen 40-50 nm je 100  $\mu$ m Strukturhöhe [Mohr88], [Schm95]. Dieser Wert wächst auf 289 nm je 100  $\mu$ m Strukturhöhe bei Schichtdicken von 900  $\mu$ m [Zieg99]. Numerische Simulationen liefern mit 96 nm pro 100  $\mu$ m über 125  $\mu$ m Strukturhöhe [Schw97] vergleichbare Werte.

Durch Entwicklung bei Raumtemperatur, Einsatz von Berylliummasken und Verwendung geeigneter Zwischenabsorber läßt sich die Breitenzunahme bei Steigerung der Resistdicke reduzieren:

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Resiststrukturen unter Verwendung von Standard-Titanmasken prozessiert und vermessen. Die lichtoptisch gewonnen Werte schwanken jedoch infolge der vergleichsweise geringen Auflösung der Mikroskope stark. Die Breitenzunahme wird bei 500 µm dickem Resist mit 0,85 µm  $^{+0.9}_{-0.7}$  beschrieben, bei 650 µm dickem Resist betragen die Werte 1,12 µm  $^{+0.9}_{-0.9}$ . Als geringste Resistbreitenänderung konnte im Rahmen der Schwankungsbreite der Literaturwert von 40 nm je 100 µm Strukturhöhe somit reproduziert werden.

Die sich für ultratiefe Strukturen unter Verwendung einer Berylliummaske ergebenden Werte sind in Tabelle 6.3 zusammengestellt. Bei 2500  $\mu$ m Schichtdicke wurde eine Breitenzunahme von 3  $\mu$ m bis 5  $\mu$ m ermittelt. Dies entspricht 120 nm bis 200 nm je 100  $\mu$ m Strukturhöhe. Die Wandneigung beträgt im ersten Fall 89,966°, die Abweichung von der Vertikalen lediglich 0,6 mrad. Bei einer Resistdicke von 3073  $\mu$ m ergibt sich eine Breitenzunahme von 8  $\mu$ m, also 260 nm je 100  $\mu$ m Strukturhöhe. Die Wände sind 89,925° geneigt.

Resistdicke	Absolute Resist- breitenänderung [µm]	Relative Resist- breitenänderung [nm / 100 µm]
1500 μm	0,9	60
2500 μm	3 5	120 200
3073 μm	8	260

Tab. 6.3Lichtoptisch ermittelte Resistbreitenzunahmen von der Resistoberseite zur<br/>Resistunterseite als Funktion der Schichtdicke.

Bei Einsatz von alternativen Substraten können sich stärkere Abweichungen über der Höhe ergeben. Einzelne Proben auf alternativen Substraten haben Breitenzunahmen von bis zu 8,5  $\mu$ m bei 2500  $\mu$ m Strukturhöhe ergeben. Als obere Abschätzung seien 10  $\mu$ m Breitenänderung angenommen. Dies entspricht einer Zunahme von 400 nm je  $100 \,\mu$ m und einer Wandneigung von immer noch  $89,885^{\circ}$ .

Die angegebenen Wandneigungen gelten unter der Annahme, daß die Wände in erster Näherung konstant geneigt sind. Mittels eines Rasterelektronenmikroskopes und gekippter Probe wurden die Resistbreiten in unterschiedlichen Resisttiefen bestimmt. Zu diesem Zweck werden die Intensitäten längs einer Bildschirmzeile als Grauwertkurve aufgenommen. Die Resistkante wird als der Ort mit 50% Helligkeitsabfall definiert und ist auf 150 nm genau bestimmbar. Da das REM nicht zur Messung von Absolutwerten kalibriert ist, müssen die gewonnenen Werte auf lichtoptisch bestimmte Breiten an der Ober- und Unterseite bezogen werden.

In Abbildung 6.17 sind die korrigierten Meßwerte für eine 1500  $\mu$ m und eine 3073  $\mu$ m hohe Struktur aufgetragen. Im erstem Fall wurde ein Keramikwafer mit Titanoxidschicht mit 1500  $\mu$ m GS 233-Resist beschichtet und nach der Bestrahlung an ELSA bei 2,7 GeV Elektronenenergie für 76 Stunden bei Raumtemperatur in GG entwickelt. Die 3073  $\mu$ m dicke GS 233-Schicht wurde auf einen Siliziumwafer aufgebracht, der zur Haftungsverbesserung durch Absorption der Sekundärelektronen mit 100 nm Kohlenstoff besputtert worden war. Die Belichtung erfolgte am französischen Positronenspeicherring DCI/LURE, die Entwicklung bei Raumtemperatur dauerte 216 Stunden. Die Sollbreite beträgt jeweils 100  $\mu$ m. Beide Strukturen wurden mit Berylliummasken prozessiert. Aus der Abbildung ist zu entnehmen, daß ein Großteil der Breitenzunahme in den oberen 30% erfolgt.



Abb. 6.17 Resistbreitenzunahme über der Strukturhöhe.
 a) 1500 μm Strukturhöhe, Breitenänderung über der Höhe 0,9 μm.
 b) 3073 μm Strukturhöhe, Breitenänderung über der Höhe 8,0 μm.

In Abbildung 6.18a ist eine Ansicht der oben beschriebenen 3073 µm hohen Polymerstruktur wiedergegeben. Das Aspektverhältnis der 100 µm breiten PMMA-Wände beträgt 30.

Die Breitenänderung ist in erster Näherung unabhängig von der lateralen Dimension der Strukturen. Die Resistbreitenänderung über der Höhe im Mikrometermaßstab hat daher keinen signifikanten Einfluß auf die Strukturtreue kleiner Details in unterschiedlichen Resisttiefen. Die Strukturdetails sind mit der Seitenwand gegen die Vertikale geneigt. Beispielsweise wurde die Stufenhöhe von Treppenstrukturen im Design *TM 508 B* mittels eines Tastschnittgerätes vermessen. Die Sollhöhe der vermessenen Stufen beträgt 5  $\mu$ m beziehungsweise 20  $\mu$ m. Bei der oben beschriebenen 1500  $\mu$ m dicken Probe schwankt die Stufenhöhe mehrerer angrenzender Stufen statistisch von Stufe zu Stufe und über der Höhe. Die Schwankungsbreite betrug im Rahmen der Meßauflösung etwa 100 nm. Eine REM-Aufnahme des Strukturgrundes mit 20  $\mu$ m hohen Stufen ist in Abbildung 6.18b dargestellt



Abb. 6.18 REM-Aufnahmen ultratiefer Resiststrukturen.
a) 3073 μm GS 233: 100 μm breite PMMA-Wände mit 11 mm Länge.
b) 1500 μm GS 233: 20.60 μm große Stufen am Substratgrund.

#### 6.3 Seitenwandrauhigkeit

Das LIGA-Verfahren zeichnet sich durch die glatten Seitenwände aus. Optische Anwendungen können realisiert werden, wenn die Seitenwandrauhigkeit maximal 10% der eingesetzten Wellenlänge beträgt. Mittels der Rasterkraftmikroskopie konnte die Seitenwandrauhigkeit röntgenlithographisch strukturierter Proben erstmals systematisch vermessen werden. Es wurden der Mittenrauhwert  $R_a$  sowie der quadratische Mittenrauhwert  $R_q = RMS$  über Meßbereiche von 20·20 µm<sup>2</sup> bis 40·40 µm<sup>2</sup> ermittelt. Strukturen mit 170 µm, mit 535 µm sowie mit 3073 µm Höhe wurden in verschiedenen

Resistdicke	Mitten- Rauhwert R <sub>a</sub> [nm]	Quadratischer Mittenrauhwert R <sub>q</sub> [nm]
170 µm	4,5 ±1	5,7 ±1
535 μm	5,9 ±0,5	7,9 ±0,4
3073 µm	20,8 ±8,2	26,3 ±11,5

Resisttiefen und an verschiedenen lateralen Stellen vermessen. In Tabelle 6.3 sind typische Meßwerte zusammengestellt.

Tab. 6.4AFM-Messung der Rauhigkeitskennwerte als Funktion der Resistdicke.

Es lassen sich folgende Ergebnisse festhalten:

- Alle untersuchten Proben weisen Seitenwände mit optischer Qualität auf.
- Mit wachsender Strukturhöhe verschlechtert sich die Seitenwandqualität.
- Die Rauhigkeitskennwerte einer Probe schwanken nicht systematisch mit variierender lateraler oder vertikaler Meßposition.
- Die unterschiedlichen Prozeßführungen schlagen sich nicht signifikant in der Seitenwandrauhigkeit nieder.

Die in der Tabelle angegebenen Schwankungsbreiten beinhalten Meßwerte von verschiedenen lateralen und vertikalen Meßpositionen auf einer Probe, verschiedene identisch prozessierte Proben sowie Proben aus Plexidon M 727 und GS 233 nach Entwicklung bei 21° bzw. 37°C.

Die Meßwerte streuen teilweise stark. Dies ist nur bedingt auf die eigentliche Wandrauhigkeit zurückzuführen:

Vor allem tragen statistisch auftretende Schmutzpartikel, die im Laufe der Prozessierung unvermeidbar sind, zur Schwankung bei. Sie haben einen Durchmesser von bis zu einigen Mikrometern und vergrößern die maximale Rauhtiefe  $R_t$  häufig auf etwa 0,5 µm. Dadurch steigen auch  $R_a$  und  $R_q$  deutlich. Solche stark verschmutzten Proben repräsentieren nicht die Leistungsfähigkeit des röntgenlithographischen Prozesses und sind daher in Tabelle 6.4 nicht berücksichtigt.

Dagegen beeinflussen selbst massiv auftretende Haarrisse die Rauhigkeit kaum. Die Rißbreiten und Rißtiefen liegen bei wenigen zehn Nanometern.

Am Beispiel einer außergewöhnlich stark verschmutzten 170  $\mu$ m dicken Probe ist dieser Sachverhalt in der AFM-Aufnahme in Abbildung 6.19 dargestellt. Unter diesen ungünstigen Bedingungen verschlechtern sich der  $R_a$  und  $R_q$ - Wert von 4,5 nm bzw. 5,7 nm auf etwa 10 nm respektive 20 nm. Die ebenfalls erkennbaren Haarrisse beeinflussen die Rauhigkeitswerte dagegen nur im Rahmen der in Tabelle 6.4 angegebenen Schwankungsbreite von deutlich unter einem Nanometer.



**Abb. 6.19** AFM-Aufnahme der Seitenwand einer stark verschmutzen und mit Haarrissen durchsetzten LIGA-Struktur mit 170 μm Höhe. Meßposition 70 μm über dem Strukturgrund.

#### 6.4 Bewertung der Strukturqualität ultratiefer Mikrostrukturen

Die Untersuchungen zeigen, daß sich bei optimierter Prozeßführung auch ultratiefe Mikrostrukturen bis  $3000 \,\mu m$  Resistdicke mit guter Reproduzierbarkeit quasi frei von massiven Spannungsrissen herstellen lassen. Die Anzahl der Haarrisse in den Seitenwänden konnte deutlich gesenkt werden und stellt kein Strukturqualitätsproblem beim Einsatz der untersuchten Strukturen dar.

Die Seitenwände sind mit mindestens 89,9° Seitenwandneigung auch bei 3 mm dicken Strukturen noch annähernd senkrecht und weisen optische Qualität auf. Die Positionsgenauigkeit der Strukturen zueinander (siehe Kapitel 5.6) beträgt wenige Mikrometer und übertrifft damit teilweise deutlich dünnere LIGA-Strukturen auf Titanmaskenbasis.

Lediglich die Maßhaltigkeit der einzelnen Strukturen nimmt mit steigender Resistdicke deutlich ab. Bei 3100  $\mu$ m Strukturhöhe kann die Abweichung von der Sollgröße bis zu 10  $\mu$ m betragen.

Um einen besseren Eindruck der Strukturqualität von UDXRL-Proben zu vermitteln, folgen abschließend einige REM-Aufnahmen:

In Abbildung 6.20 sind eine 1000  $\mu$ m dicke GS 233-Struktur und ein typisches Nickel-Turbinenrad mit 120  $\mu$ m Dicke gegenübergestellt. Die Resistfolie wurde auf einen kohlenstoffbeschichteten Siliziumwafer geklebt und nach der Bestrahlung mit einer Berylliummaske bei Raumtemperatur entwickelt.



*Abb. 6.20 REM-Aufnahme einer* 1000 μm dicken GS 233-Struktur nach Raumtemperaturentwicklung im Vergleich mit einer 120 μm dicken Nickel-LIGA-Struktur.

In Abbildung 6.21 schließlich ist eine 2500 µm dicke GS 233-Struktur dargestellt, die auf einem Keramikwafer prozessiert und bei 21°C entwickelt wurde. Die linke Aufnahme gibt einen Überblick über das Design, in der rechten Aufnahme sind Zahnradstrukturen mit der Evolventenverzahnung vergrößert dargestellt.



*Abb. 6.21 REM-Aufnahme einer* 2500 µm dicken GS 233-Struktur nach Raumtemperaturentwicklung. Übersichtsaufnahme (links) und Detail (rechts).

# 7 Zusammenfassung und Ausblick

Durch eine systematische Analyse und Optimierung der Prozeßparameter der Röntgentiefenlithographie wurden die Möglichkeiten und Grenzen der Strukturierung ultratiefer Mikrokomponenten aufgezeigt. Insbesondere wurden der Beschichtungs-, der Bestrahlungs- und der Entwicklungsprozeß untersucht. Mit verbesserten Prozeßparametern erfolgten Herstellung und Charakterisierung einer Vielzahl von Teststrukturen und Kundenmustern mit Schichtdicken zwischen 900 µm und 3100 µm. Die gewonnenen Erkenntnisse ermöglichen nicht nur die Strukturierung ultratiefer Komponenten, sondern sie können auch zur Stabilisierung der Prozesse bei geringeren Strukturhöhen von typischerweise einigen hundert Mikrometern beitragen. Teilweise finden die Prozeßmodifikationen bereits Verwendung in den am Institut für Mikrostrukturtechnik standardmäßig durchgeführten Prozessen.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß die qualitätsbestimmenden Größen wie Spannungsrißbildung, Strukturgenauigkeit und Seitenwandqualität von den verschiedenen Parametern der Teilprozesse unterschiedlich stark beeinflußt werden. Dabei existieren wechselseitige Beeinflussungen, die nur schwer voneinander zu trennen sind. Im folgenden werden deshalb die einzelnen Defektgrößen und ihre Wirkung auf die Strukturqualität zusammenfassend diskutiert.

Als eine Hauptursache von Defekten wurden die verschiedenen Temperaturen im Verlaufe der Prozeßkette erkannt.

Die Beschichtung des Substrates mit dem Resist erfolgt bei Raumtemperatur, während die Entwicklung üblicherweise bei 37°C durchgeführt wird. Dieser Temperaturgang induziert aufgrund des circa zehnfach größeren linearen thermischen Ausdehnungs-koeffizienten des Resists verglichen mit dem Substrat Thermospannungen, die mit steigender Resisthöhe zunehmen. Daher scheren bei ultratiefen Strukturen schmale PMMA-Stege häufig vom Substrat ab oder reißen in unmittelbarer Substratnähe komplett durch.

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß der Entwicklungsprozeß in GG-Entwickler auch bei Raumtemperatur rückstandsfrei durchgeführt werden kann. Die thermisch bedingten massiven Spannungsrisse im Resist entfallen. Weiterhin bietet die Raumtemperaturentwicklung den Vorteil, daß der Kontrast des Resist/Entwickler-Systems um 40% bis 60% ansteigt. Dadurch sinkt der schädliche seitliche Angriff auf ungewollt teilbelichtete Resistbereiche infolge von Sekundärstrahlungseffekten und thermischen Dehnungen bei der Bestrahlung. Die Strukturtreue wächst. Gleichzeitig erhöht sich die einzutragende Mindestdosis, bis zu der kein Entwicklerangriff zu verzeichnen ist. Aufgrund der bei Raumtemperatur um bis zu mehrere Größenordnungen reduzierten Abtragsrate werden jedoch längere Entwicklungszeiten benötigt.

Eine weitere Steigerung des Kontrastes um 30% wird durch Verwendung eines quervernetzten PMMA-Typs (Plexidon M 727) statt des üblicherweise eingesetzten unvernetzten Resists (GS 233) erreicht. Bei diesem Resist/Entwickler-System vergrößert sich zudem die Mindestdosis für Materialabtrag von etwa 0,1 kJ/cm<sup>3</sup> auf über 0,25 kJ/cm<sup>3</sup>. Der größere Kontrast von Plexidon M 727 ermöglicht gerade bei Raumtemperaturentwicklung eine deutlich bessere Strukturtreue der prozessierten PMMA-Komponenten. Dies wurde durch Vermessungen der Strukturtreue in den Seitenwänden prozessierter Mikrostrukturen nachgewiesen. Erstmals kam dazu ein Rasterkraftmikroskop mit Auflösungen im Nanometerbereich zum Einsatz. Am Beispiel der Gitterzähne des Spektrometers für den nahen Infrarot-Bereich wurden für raumtemperaturentwickeltes Plexidon 3,6° spitzere Flankenwinkel und 75 nm bessere Gitterzahnabmessungen ermittelt. Die Strukturqualität steigt von der Resistoberseite bis zur Unterseite. Sie ist bei dünneren Strukturen besser als bei dickeren. Die verbesserte Strukturqualität schlägt sich auch in der Gebrauchstauglichkeit der Mikrosysteme nieder. Am Beispiel der optischen Eigenschaften der Mikrospektrometer wurde bei kaltentwickeltem Plexidon M 727 ein um den Faktor 1,7 besseres Blazeverhalten im Vergleich zu warmentwickeltem GS 233 nachgewiesen.

Allerdings ist zur Herstellung des quervernetzten Resists im Gegensatz zum kommerziell erhältlichen GS 233 ein zusätzlicher Prozeßschritt, die Plattenherstellung, nötig. Die Entwicklungszeit verlängert sich, da die Abtragsrate von Plexidon bis zu einer Größenordnung unter der von GS 233 liegt. Schließlich reagiert warmentwickeltes Plexidon auf Fluoreszenzstrahlung aus der Maskenmembran mit starkem Lochfraß an der Resistoberseite. Daher sind die Vorteile und Nachteile der beiden Resistarten im Einzelfall gegeneinander abzuwägen.

Die Raumtemperaturentwicklung in GG-Entwickler dauert bei 3000 µm Strukturhöhe über 200 Stunden. Geringere Entwicklungszeiten lassen sich mit Methylisobutylketon (MIBK) und Isopropanol (IPA) erzielen. In allen untersuchten Volumenverhältnissen von 1:1, 1:2 und 1:3 liegen die Abtragsraten deutlich über der des GG-Entwicklers. Bei dem Volumenverhältnis 1:3 ist zudem der Kontrast gegenüber dem GG-Entwickler vergrößert. Allerdings sind mit MIBK/IPA entwickelte Mikrostrukturen wesentlich rißgefährdeter als in GG entwickeltes PMMA. Nur durch unverzügliches Entwickeln direkt nach Bestrahlungsende lassen sich annähernd rißfreie Strukturen erzeugen. In allen Fällen, in denen die Entwicklungszeit kein Ausschlußkriterium darstellt, sollte daher der GG-Entwickler gegenüber MIBK/IPA bevorzugt werden. Neben der Temperatur beim Entwicklungsprozeß ist auch die Temperatur während der Bestrahlung qualitätsrelevant. Weil über 95% der eingestrahlten Energie in Wärme umgesetzt werden, erwärmen sich einerseits die Goldabsorber auf der Maske und die Maskenmembran, andererseits die bestrahlten Resistbereiche und die oberen Substratschichten. Die Wärmeeinkopplung variiert räumlich und zeitlich, da die Probe durch den Röntgenstrahl gescannt wird. Zur Bestimmung der sich in Maske, Heliumgap, Resist, Substrat und Scannerhalterung einstellenden Temperaturverteilungen wurden Finite-Elemente-Simulationen durchgeführt. Erstmals wurde das Design einer kompletten Röntgenmaske modelliert und der Bestrahlungsablauf bei der ultratiefen Röntgenlithographie simuliert.

Die Berechnungen haben gezeigt, daß die Temperaturerhöhung bei Einsatz einer Berylliummaskenmembran anstelle einer Titanmembran um etwa eine Größenordnung zurückgeht. Dies ist auf die reduzierte Röntgenabsorption, die bessere Wärmeleitfähigkeit und die vergrößerte Membrandicke einer Berylliummaske zurückzuführen. Anstelle der Erwärmung der Maske tritt die Absorption im Resist in den Vordergrund. Die Maximaltemperatur im Resist bei der Bestrahlung einer 2500 µm dicken PMMA-Schicht auf einem Kupfer-Substrat tritt in der Mitte der bestrahlten Resistbereiche auf und beträgt bei den Bestrahlungsbedingungen an *ELSA* 21,5°C. Wird statt des Kupfersubstrats ein schlecht wärmeleitendes Polymersubstrat verwendet, so steigt die Maximaltemperatur auf 21,6°C. Gemessen an der Umgebungstemperatur von 21°C sind die berechneten Temperaturerhöhungen daher sehr gering.

Die Temperaturverteilung führt zu unterschiedlichen thermischen Dehnungen von Maske und Resist. Diese zeitlich veränderlichen relativen Verzüge sind für Dosisverschmierungen im Resist und damit für Abweichungen von der globalen Positionsgenauigkeit sowie für Maßverluste der einzelnen Strukturen mitverantwortlich. Die thermischen Verzüge wurden simuliert. Die größten Verzüge einzelner Punkte ergeben sich an der Resistoberseite und betragen bei 200 µm Resistdicke 0,7 µm bei Einsatz einer Titanmaske bzw. 30 nm bei Verwendung einer Berylliummaske. Für 2500 µm PMMA auf einem Kupfersubstrat betragen die Verzüge bis zu 51 nm. Zur Unterseite des Resists verschwinden die Verzüge. Mit sinkender Schichtdicke nehmen die Strukturverzüge aufgrund der mechanischen Steifigkeit bei annähernd unveränderten Temperaturen ab.

Die berechneten Fälle wurden teilweise in Experimenten nachgebildet: Die optisch vermessenen maximalen Positionsabweichungen von Strukturmittelpunkten liegen beim Einsatz von Kupfersubstraten und 2500  $\mu$ m Resistdicke bei etwa 3  $\mu$ m. Dieses Übermaß läßt sich im wesentlichen mit der Aufweitung der Synchrotronstrahlung aufgrund der verschiedenen Quellpunkte im Dipolmagneten erklären. An der Resistoberseite sind die einzelnen PMMA-Strukturen bis zu 6,6  $\mu$ m kleiner als auf der Maske. Dieses Untermaß sinkt bis zur Resistunterseite um 3  $\mu$ m bis 5  $\mu$ m, was einer mittleren Seitenwandneigung von 89,95° entspricht. Bei 1500  $\mu$ m dickem Resist beträgt die Strukturbreitenänderung über der Höhe lediglich 0,9  $\mu$ m.

Damit ist nachgewiesen, daß Thermodehnungen während der Bestrahlung dicker

Resistschichten an ELSA mittels Berylliummasken keinen signifikanten Einfluß auf die gemessenen Strukturverzüge haben.

Neben Optimierungen der Prozeßtemperaturen und der Materialwahl hat eine Reihe weiterer Prozeßmodifikationen bei der Substratbeschichtung und Bestrahlung die Herstellung defektarmer ultratiefer Strukturen ermöglicht:

Voraussetzung für defektfreie Mikrostrukturen ist eine möglichst spannungsarme Substratbeschichtung. Daher werden die kommerziell erhältlichen oder eigens polymerisierten Resistfolien auf Sollmaß gefräst und getempert, bevor die Verklebung der fertigen Resistfolien mit dem Substrat erfolgt. Der Temperprozeß wird bei erhöhten Temperaturen von 115°C bis 120°C und 20 Stunden Haltedauer unter einer Gewichtsbelastung entsprechend 200 mbar durchgeführt. Beim Verkleben reicht ein Anpreßdruck von 4 bar aus, um die Klebeschicht auf circa 10 µm Dicke zu begrenzen. Höhere Anpreßdrücke induzieren zusätzliche Spannungen in der Klebeschicht.

Die thermisch induzierten Spannungen bei Temperaturveränderungen während der Bestrahlung, Entwicklung und Galvanik können reduziert werden durch Verwendung von Substratwerkstoffen mit einem an den Resist angepaßten Ausdehnungskoeffizienten. Unter einem breiten Spektrum untersuchter Polymere erfüllen ein UV-härtendes Polyesterharz und ein zweikomponentiges Epoxidharz diese Bedingung und sind gleichzeitig kompatibel zu den Prozessen des LIGA-Verfahrens. Mit diesen Polymersubstraten lassen sich auch bei einer Entwicklungstemperatur von 37°C massive Abscherungen am Resistgrund weitgehend vermeiden.

Auch beim Bestrahlungsprozeß sind Randbedingungen einzuhalten, die die Herstellung defektarmer Mikrostrukturen ermöglichen:

Mit wachsender Strukturtiefe muß die Goldabsorberdicke entsprechend dem härteren Röntgenspektrum gesteigert werden, um Haftungsversagen des PMMA infolge von Fluoreszenzstrahlung aus dem Substrat auszuschließen. Goldabsorberdicken zwischen 40  $\mu$ m und 60  $\mu$ m haben sich für UDXRL-Anwendungen bewährt.

Die im Resist deponierte Dosis sollte an der Oberfläche nicht über 14 kJ/cm<sup>3</sup> liegen und an der Resistunterseite mindestens 3 kJ/cm<sup>3</sup> betragen. Geringere Tiefendosen führen zu extrem langen Entwicklungszeiten, größere Oberflächendosen lassen den bestrahlten Resist aufschäumen, was auch den unbestrahlten Resist beeinträchtigen kann.

Fluoreszenzstrahlung aus der Titanmaskenmembran greift die Resistoberseite an. Vorteilhaft ist daher der Einsatz einer Berylliummembran. Diese leitet außerdem die eingestrahlte Wärme besser ab und reduziert daher die thermisch bedingten Verzüge. Muß auf Titan als Maskenmembran zurückgegriffen werden, so können Zwischenabsorber zwischen Maske und Resist die Fluoreszenzstrahlung absorbieren. Besteht der Zwischenabsorber statt aus 200 µm Polyimid aus einem etwa 500 µm dicken Berylliumwafer, so kann er gleichzeitig als Temperaturspreizer dienen und die eingestrahlte Wärmemenge teilweise abführen helfen.

Wenn die Entwicklung unmittelbar nach Bestrahlungsende begonnen wird, reduziert sich die Rißbildung in den PMMA-Seitenwänden aufgrund des Alterns der Proben nach der Bestrahlung.

Zur Vermeidung von designbedingten Spannungsrissen sollten bei der Gestaltung des Layouts Kerbwirkungen an konkaven Strukturen durch Verrundungsradien und möglichst große Wandstärken vermieden werden.

Die genannten Prozeßmodifikationen ermöglichen es, Mikrostrukturen bis beispielsweise  $3073 \,\mu\text{m}$  Dicke annähernd frei von massiven Rissen herzustellen. Haarrisse von einigen zehn Nanometern Breite und Tiefe haben im allgemeinen keinen Einfluß auf die Gebrauchstauglichkeit der Strukturen. Sie erhöhen die Seitenwandrauhigkeit nur unwesentlich. Rasterkraftmikroskopische Messungen haben Mittenrauhwerte der Seitenwände zwischen 4,5 nm und 20,8 nm je nach Strukturhöhe ergeben.

Mit den in dieser Arbeit dargestellten Prozeßmodifikationen können ultratiefe Mikrostrukturen durch Röntgentiefenlithographie hergestellt werden. Für eine routinemäßige Fertigung müssen die diskutierten Prozeßvarianten etabliert und stabilisiert werden. Insbesondere ist eine standardmäßige Herstellung von Röntgenmasken auf Berylliummembranen mit Goldabsorberdicken im Bereich von über 40 µm erforderlich. Das Ziel, alle Prozesse bei einheitlicher Umgebungstemperatur durchzuführen, muß konsequent umgesetzt werden.

Aus den vorgestellten Ergebnissen lassen sich folgende Schwerpunkte für zukünftige Arbeiten ableiten:

Um in der ultratiefen Lithographie justierte Bestrahlungen mit Berylliummasken durchführen zu können, ist zu prüfen, wie Justieröffnungen in die Berylliummembranen eingebracht werden können. Alternativ sind transparente Maskenmembranen mit niedriger Kernladungszahl wie etwa auf Glasbasis denkbar. Andererseits eröffnet der gesteigerte Kontrast bei Raumtemperaturentwicklung für die Strukturierung dünner Resistschichten bis etwa 150  $\mu$ m Dicke ohne Galvanikstartschicht die Möglichkeit, die Maskentechnik deutlich zu vereinfachen, da wenige Mikrometer hohe Goldabsorber ausreichen. Erste Tests lassen vermuten, daß solche Strukturierungsaufgaben mit Röntgenzwischenmasken durchgeführt werden könnten, so daß auf teure und aufwendige Röntgenarbeitsmasken verzichtet werden kann.

Verbunden mit der Forderung nach umgehender Entwicklung könnte die Bestrahlung statt unter Helium in temperierter Entwicklerflüssigkeit durchgeführt werden. Dadurch ließ sich außerdem die eingestrahlte Wärme besser von der Resistoberseite abführen. Dies könnte bei Speicherringen mit größerer Strahlungsleistung als ELSA an Bedeutung gewinnen. Die Programme zur FEM-Simulation der thermischen Verzüge können dies bereits optional berücksichtigen. In das Konzept der einheitlichen Prozeßtemperatur sollte auch die nachfolgende Galvanik einbezogen werden. Dadurch ließen sich thermisch bedingte Verzüge, Verzüge infolge vermehrter Flüssigkeitsaufnahme des PMMA bei höheren Temperaturen sowie Spannungsrisse erheblich reduzieren.

Wenn zukünftige Systeme nicht nur eine Positionsgenauigkeit von wenigen Mikrometern verlangen, sondern auch die Maßhaltigkeit einzelner Resiststrukturen im Mikrometerbereich fordern, werden umfangreiche Studien an Testdesigns für einzuplanende Designvorhalte notwendig. Dadurch reduzieren sich zwar nicht die Strukturbreitenänderungen über der Höhe, aber die mittlere Maßhaltigkeit läßt sich je nach Anwendung im Maskendesign anpassen. Die zu optimierenden Maßvorhalte auf der Maske (Bias) hängen auch von den gewählten Prozeßparametern ab und sind daher sehr aufwendig zu bestimmen.

# Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1	Heterodyn-Empfänger als Beispiel einer mikrooptischen Bank in LIGA-Technik
Abb. 2.1	Wesentliche Prozeßschritte des LIGA-Verfahrens
Abb. 2.2	Absorption der Röntgenstrahlung bei der Mikrostrukturierung an ELSA
Abb. 2.3	Kantenunschärfe aufgrund von Sekundärstrahlung als Funktion der Wellenlänge
Abb. 2.4	Haftversagen von Teststrukturen bei Variation der Photonenenergie14
Abb. 2.5	Spektrale Leistungsverteilung des Speicherringes ELSA
Abb. 3.1	Klebeschicht und diffusionsgeschweißte Schicht unter 1000 $\mu$ m dicken Resistfolien
Abb. 3.2	Einfluß des Temperprozesses auf die Reduktion der Durchbiegung von Resistfolien
Abb. 4.1	Löslichkeitskreis von PMMA in der $\delta_p\text{-}\delta_h\text{-}Ebene bei 25^\circ\text{C}$ 30
Abb. 4.2	Abtragsmessungen bei 21 C und 37°C mittels eines Meßtasters in 300 $\mu$ m dickem Resist32
Abb. 4.3	Homogene Dosisverteilung durch Doppelbelichtung freitragender Resistplättchen
Abb. 4.4	Abtrag als Funktion der Entwicklungszeit bei verschiedenen Bestrahlungsdosen
Abb. 4.5	Abtragsrate als Funktion der Dosis für GS 233- sowie Plexidon M 727-Resist in GG-Entwickler bei 21°C bzw. 37°C
Abb. 4.6	Reziprokes zahlenmittleres Molekulargewicht als Funktion der absorbierten Dosis
Abb. 5.1	Prinzipskizze eines Speicherringes41
Abb. 5.2	Dosisprofil bei Bestrahlung von PMMA an ELSA43
Abb. 5.3	Einfluß der Maskentechnik auf den Oberflächenangriff von PMMA-Strukturen44
Abb. 5.4	Linearer Absorptionskoeffizient als Funktion der Wellenlänge45
Abb. 5.5	Übersicht über die Absorberstrukturen im Design TM 574 A50
Abb. 5.6	FEM-Gitter eines Quadrates mit 6400 µm Kantenlänge im Design TM 574 A51
Abb. 5.7	Temperaturerhöhung und Rechenzeitbedarf als Funktion der Iterationsschrittweite55
Abb. 5.8	Zeitlicher Temperaturverlauf des wärmsten Punktes einer 2500 $\mu$ m dicken Resistschicht55

Abb. 5.9	Berechnete Temperaturverteilung. 2,2 µm Ti-Maske, 200 µm Resist, 6 mm Cu-Substrat57
Abb. 5.10	Zeitlicher Temperaturverlauf des wärmsten Punktes einer 200 µm dicken Resistschicht58
Abb. 5.11	Berechnete Temperaturverteilung. 500 µm Be-Maske, 200 µm Resist, 6 mm Cu-Substrat58
Abb. 5.12	Berechnete Temperaturverteilung. 500 µm Be-Maske, 2500 µm Resist, 6 mm Cu-Sub60
Abb. 5.13	Berechnete Temperaturverteilung. 500 μm Be-Maske, 500 μm Be-Blech, 2500 μm Resist, 6 mm Cu-Sub60
Abb. 5.14	Räumliche Darstellung der berechneten Temperaturverteilung im Resist61
Abb. 5.15	Berechnete Temperaturverteilung im Verlauf eines Scanhubes bei Variation des Hubes. 500 μm Be-Maske, 2500 μm Resist, 6 mm Cu-Substrat
Abb. 5.16	Berechnete Temperaturverteilung. 500 µm Be-Maske, 900 µm Resist, 6 mm Cu-Substrat63
Abb. 5.17	Berechnete Temperaturverteilung im Verlauf eines Scanhubes bei Variation des Substrat- materials. 500 µm Be-Maske, 2500 µm Resist
Abb. 5.18	Berechnete thermische Verzüge. 2,2 µm Ti-Maske, 200 µm Resist, 6 mm Cu-Substrat
Abb. 5.19	Berechnete thermische Verzüge. 500 µm Be-Maske, 200 µm Resist, 6 mm Cu-Substrat67
Abb. 5.20	Berechnete thermische Verzüge. 500 µm Be-Maske, 2500 µm Resist, 6 mm Cu-Substrat69
Abb. 5.21	Räumliche Darstellung der Simulationsergebnisse für Temperatur und thermische Verzüge. 500 µm Be-Maske, 500 µm Be-Blech, 2500 µm Resist, 6 mm Cu-Substrat70
Abb. 5.22	Berechnete thermische Verzüge. 500 µm Be-Maske, 2500 µm Resist, 2 mm Vitralit-Sub71
Abb. 5.23	Lichtoptische Vermessung der globalen Positionsgenauigkeit bei 2300 µm Resistdicke73
Abb. 5.24	Lichtoptische Vermessung der globalen Positionsgenauigkeit auf Vitralit-Substraten77

Abb. 6.1	Prozeß- und designbedingte Spannungsrisse
Abb. 6.2	Einfluß von Dosisverschmierungen auf die Seitenwandqualität einer PMMA-Struktur81
Abb. 6.3	Einfluß der Zeit zwischen Bestrahlung und Entwicklung auf die Strukturqualität
Abb. 6.4	Ausdehnungskoeffizienten von PMMA-Resists als Funktion der Temperatur
Abb. 6.5	Skizze des Einflusses thermischer Spannungen auf die Materialbelastung von PMMA85
Abb. 6.6	Resist-Abscherungen bei 37°C Entwicklertemperatur
Abb. 6.7	Haftungsverhalten und Spannungsrißbildung an der Resistunterseite bei verschiedenen Entwicklertemperaturen
Abb. 6.8	Skizze des Abtragsverhaltens im bestrahlten und nominell unbestrahlten Resistbereich87
Abb. 6.9	Einfluß der Entwicklertemperatur auf den Oberflächenangriff von PMMA-Strukturen
Abb. 6.10	Einfluß des Resistmaterials auf den Oberflächenangriff von PMMA-Strukturen
Abb. 6.11	Räumliche Darstellung der AFM-Vermessung und Skizze eines Spektrometergitters91
Abb. 6.12	Vergleich von drei Spektrometerzähnen auf der Maske (REM) und im Resist (AFM)91
Abb. 6.13	Vergleich der Strukturtreue von 4 unterschiedlich prozessierten Spektrometergittern92
Abb. 6.14	Vergleich der Strukturtreue eines Spektrometergitters in 6 verschiedenen Resisttiefen

Abb. 6.15	Makroskopischer Vergleich der mittels AFM-Messungen bestimmten Strukturtreue eines bei 37°C und eines bei 21°C entwickelten Plexidon M 727-Spektrometergitters	94
Abb. 6.16	Vergleich der Blazeeffizienz bei unterschiedlich prozessierten Spektrometern	96
Abb. 6.17	Resistbreitenzunahme über der Strukturhöhe	98
Abb. 6.18	REM-Aufnahmen ultratiefer Resiststrukturen	99
Abb. 6.19	AFM-Aufnahme der Seitenwand einer 170 µm hohen LIGA-Struktur	.101
Abb. 6.20	REM-Aufnahme einer 1000 μm dicken Resiststruktur im Vergleich mit einer 120 μm dicken Nickel-LIGA-Struktur	.102
Abb. 6.21	REM-Aufnahme einer raumtemperaturentwickelten 2500 $\mu$ m dicken Resiststruktur	.102

Abb. A.1	Ausdehnungskoeffizienten verschiedener Substratmaterialien und PMMA-Resists	.129
Abb. A.2	Prinzipskizze eines Rasterkraftmikroskops (AFM) für Tapping Mode-Meßbetrieb	.134
Abb. A.3	AFM-Meßspitzen aus Silizium-Einkristallen und mit ihnen darstellbare Flankenwinkel	.135
Abb. A.4	Prinzipskizze und REM-Aufnahme eines LIGA-Mikrospektrometers	.136
Abb. A.5	a) Skizze des mit der AFM-Halterung verklebten Gitters; b) Übersicht über das AFM	.137

Tab. 4.1	Mit einem in-situ-Meßtaster ermittelte Entwicklungszeiten bei 300 $\mu$ m Resistdicke	31
Tab. 4.2	Materialparameter $\kappa$ , $\beta$ und $D_M$ verschiedener Resist/Entwickler-Systeme	35
Tab. 4.3	Materialparameter $\beta$ und $D_M$ für PMMA in GG- und MIBK/IPA-Entwickler	38
Tab. 5.1	Thermische und mechanische Materialparameter bei 21°C für die FEM-Simulationen	52
Tab. 5.2	Strahlparameter der Temperatursimulationen	53
Tab. 5.3	Ergebnisse der Temperatursimulationen für den Speicherring ELSA	65
Tab. 5.4	Ergebnisse der Maßhaltigkeitsvermessungen an der Resistoberseite	74
Tab. 6.1	Ergebnisse der AFM-Vermessungen der Strukturtreue von 4 unterschiedlich prozessierten Spektrometergittern in 800 µm dickem Resist und Vergleichswerte	92
Tab. 6.2	Spektrometer-Flankenwinkel als Funktion der Resistdicke und der Resist/Entwickler-Systeme	94
Tab. 6.3	Lichtoptisch ermittelte Resistbreitenzunahmen von der Resistoberseite zur Resistunterseite als Funktion der Schichtdicke	97
Tab. 6.4	AFM-Messung der Rauhigkeitskennwerte als Funktion der Resistdicke	100
Tab. A.1	Materialeigenschaften möglicher alternativer Substratmaterialien	128

# Veröffentlichungen

S. Achenbach: Genauigkeitsbegrenzende Effekte bei der Übertragung von Mikrostrukturen in große Resistdicken mittels Röntgentiefenlithographie mit Synchrotronstrahlung. Diplomarbeit, Institut für Mikrostrukturtechnik, Forschungszentrum Karlsruhe (1996)

F. J. Pantenburg, S. Achenbach, J. Mohr: *Characterisation of defects in very high deepetch X-ray lithography microstructures*. Microsystem Technologies, Vol. 4, Nr. 2 (1998) S. 89-93

J. Zanghellini, S. Achenbach, A. El-Kholi, J. Mohr, F. J. Pantenburg: *New development strategies for high aspect ratio microstructures*. Microsystem Technologies, Vol. 4, Nr. 2 (1998) S. 94-97

F. J. Pantenburg, S. Achenbach, M. Sesterhenn: *LIGA Strukturen mit Strukturhöhen von mehreren Millimetern durch Ultratiefe Röntgenlithographie (UDXRL).* 3. Status-kolloquium des Projektes Mikrosystemtechnik. Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA 6080 (1998) S. 77-82

F. J. Pantenburg, S. Achenbach, J. Mohr: *Influence of developer temperature and resist material on the structure quality in deep X-ray lithography*. Journal of Vacuum Science & Technology B 16 (6) (1998)

S. Megtert, F. J. Pantenburg, S. Achenbach, R. Kupka, J.Mohr, M. Roulliay: *Preliminary results on the use of mirror for LIGA process.* SPIE, The International Society for Optical Engineering, Proceedings Design, Test, and Microfabrication of MEMS/MOEMs, Paris, Vol 3680 (1999)

R. Schäfer, S. Kaus, B. Limbach, P. v. Stein, A. Sypli, C. Wallisser, S. Achenbach, H. Hein, B. Obst: *Nanometerskalige Tunnelkontakte für die Einzelladungselektronik*. Nachrichten des Forschungszentrums Karlsruhe, Jahrgang 31, Nr. 2-3 (1999) S. 171-180

F. J. Pantenburg, S. Megtert, S. Achenbach, R. Kupka, J. Mohr, M. Roulliay: *Improved* adhesion of deep X-ray lithography resist structures by using a mirror system. Wird veröffentlicht in Microsystem Technologies

S. Achenbach, J. Mohr, F. J. Pantenburg: *Application of Scanning Probe Microscopy for the determination of the structural accuracy of high aspect ratio microstructures.* Microelectronic Engineering, Proceedings 25<sup>th</sup> International Conference on Micro- and Nano-Engineering '99, Rom, Vol. 53 (2000) S. 637-640

### Literaturverzeichnis

- [Ache65] E. Achenbach: Beitrag zur Messung der örtlichen Wärmeübergangszahl in turbulenten Reibungsschichten bei erzwungener Konvektion. Dissertation, TU Berlin (1965). Kurzfassung in Zeitschrift für Glaskunde 39 (1966) S. 217-225
- [Bart82] E. Bartholomé, E. Biekert: *Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Band 21*. Verlag Chemie, Weinheim (1982)
- [Bart83] A. F. M. Barton: CRC Handbook of Solubility Parameters and other Cohesion Parameters. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida (1983)
- [Beck84] E. W. Becker, W. Ehrfeld, D. Münchmeyer: Untersuchungen zur Abbildungsgenauigkeit der Röntgentiefenlithografie mit Synchrotronstrahlung bei der Herstellung technischer Trenndüsenelemente. Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 3732 (1984)
- [Beck86] E. W. Becker, W. Ehrfeld, P. Hagmann, A. Maner, D. Münchmeyer: Fabrication of microstructures with high aspect ratios and great structural heights by synchrotron radiation lithography, galvanoforming, and plastic moulding (LIGA process). Microelectronic Engineering, Vol. 4, No. 1 (1986) S. 36-56
- [Behr98] O. P. Behrend, F. Oulevey, D. Gourdon, E. Dupas, A. J. Kulik, G. Gremaud, N. A. Burnham: *Intermittent contact: tapping or hammering?*. Applied Physics A, Materials Science & Processing, Suppl. to Vol. 66 (1998) S. 219-221
- [Beut92] H. Beutel, H. Hein: Einfluß der Entwicklertemperatur auf das Entwicklungsverhalten bei der Strukturierung von PMMA 950 k mit 50 kV Elektronen. Kernforschungszentrum Karlsruhe, IMT-Bericht Nr. 102/22 (1992)

- [Bhar95] J. K. Bhardwaj, H. Ashraf: Advanced silicon etching using high density plasmas. SPIE, The International Society for Optical Engineering, Proceedings Micromachining and Microfabrication Process Technology, Austin, Vol. 2639 (1995)
- [Binn82] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel: *Tunneling Through a controllable vacuum gap*. Applied Physics Letters 40 (1982) S. 178-180
- [Binn86] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber: Atomic Force Microscope. Physical Review Letters 56 (1986) S. 930-933
- [Binn99] G. Binnig, M. Despont, P. Vettiger, et al.: Ultrahigh-density atomic microscopy data storage with erase capability. Applied Physics Letters 74 (1999) S. 1329 ff.
- [Bogd99] A. L. Bogdanov, S. Peredkov: *Use of SU-8 photoresist for very high aspect ratio X-ray lithography*. Wird veröffentlicht in Microelectronic Engineering
- [Bran72] W. A. Brantley: Calculated elastic constants for stress problems associated with semiconductor devices. Journal of Applied Physics, Vol. 44, No. 1 (1973) S. 534-535
- [Bran89] J. Brandrup, E. H. Immergut: *Polymer Handbook, 3. Aufl.* Wiley-Interscience Publication, New York (1989)
- [Brew80] G. R. Brewer, J. S. Greeneich, et al.: *Electron-beam technology in microelectronic fabrication*. Academic Press, New York (1980) S. 101-109
- [Brus86] Auszug aus dem Bundesarbeitsblatt 4/1986: Technische Regeln für gefährliche Arbeitsstoffe - Auslöseschwelle für Beryllium und seine Verbindungen TRg A 127. Brush Wellman GmbH, Stuttgart (1986)
- [Burn97] N. A. Burnham, O. P. Behrend, F. Oulevey, G. Gremaud, et al.: *How does a tip tap*?. Nanotechnology, Vol. 8, No. 2 (1997) S. 67-75
- [Char60] A. Charlesby: *Atomic Radiation and Polymers*. Pergamon-Verlag, London (1960)
- [Chau98] B. Chaudhuri, H. Guckel, J. Klein, K. Fischer: *Photoresist application for the LIGA process*. Microsystem Technologies 4 (1998) S. 159-162
- [Comp67] A. H. Compton, S. K. Allison: *X-Rays in Theory and Experiment*. D. van Nostrand Inc., Princeton (1967)

- [Desp97] M. Despont, H. Lorenz, P. Vettiger, et al.: *High aspect ratio, ultrathick, negative-tone near-UV photoresist for MEMS applications*. MEMS, Proceedings 10<sup>th</sup> IEEE Workshop on Micro Electro Mechanical Systems, Nagoya (1997)
- [Digi96] Digital Instruments: *Multi Mode™ Scanning Probe Microscope Instruction Manual*. Digital Instruments, Santa Barbara (1996)
- [Digi97] Digital Instruments: *Dimension™ 3100 Series Scanning Probe Microscope Instruction Manual*. Digital Instruments, Santa Barbara (1997)
- [Digi97a] Digital Instruments: *Command Reference Manual*. Digital Instruments, Santa Barbara (1997)
- [Dole78] B. Doležel: *Die Beständigkeit von Kunststoffen und Gummi*. Hanser Verlag, München (1978)
- [Domi88] H. Domininghaus: *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, 3. Aufl.* VDI-Verlag, Düsseldorf (1988)
- [Dubb90] W. Beitz, K.-H. Küttner: *Dubbel Taschenbuch für den Maschinenbau*, 17. Aufl. Springer-Verlag, Berlin (1990)
- [Ehrf91] W. Ehrfeld, D. Münchmeyer: *Three-dimensional microfabrication using synchrotron radiation*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 303 (1991) S. 523-531
- [Elkh93] A. El-Kholi, P. Bley, J. Göttert, J. Mohr: Examination of the solubility and the molecular weight distribution of PMMA in view of an optimised resist system in deep etch X-ray lithography. Microelectronic Engineering 21 (1993) S. 271-274
- [Elkh94] A. El-Kholi, J. Mohr, R. Stransky: Ultrasonic supported development of irradiated micro-structures. Microelectronic Engineering 23 (1994) S. 219-223
- [Ency93] Encyclopedia Britannica, Vol. 24, Chicago (1993) S. 61-73
- [Fahr97] W. R. Fahrner, J. Bonhaus, et al.: Mikrokühlsysteme für elektronische Baugruppen. F & M Feinwerktechnik Mikrotechnik Mikroelektronik 105, Nr. 4 (1997) S. 269-272

[Feie97]	G. Feiertag, W. Ehrfeld, H. Lehr, A. Schmidt, M. Schmidt: <i>Calculation and experimental determination of the structural transfer accuracy in deep x-ray lithography</i> . Journal of Micromechanics and Microengineering, Vol. 7 (1997) S. 323-331
[Fems97]	Femsys: <i>FEM GV 4 User Manual for Version 4.2</i> . Femsys Engineering Software, Leicester (1997)
[Fisc98]	K. Fischer, J. Klein, B. Chaudhuri, H. Guckel: <i>Design and fabrication of one millimeter high structures</i> . Microsystem Technologies 4 (1998) S. 176-179
[Frey97]	T. von Freyhold: Aufbau eines Erbium-dotierten Faserverstärkers unter Verwendung einer mikrooptischen LIGA-Bank und ungehäusten aktiven Komponenten. Diplomarbeit, Institut für Mikrostrukturtechnik, Forschungs- zentrum Karlsruhe (1997)
[Gabr98]	M. Gabriel: Optimierung des Bondprozesses und Vergleich zum Kleben für die Herstellung von Röntgentiefenlithographiestrukturen. Diplomarbeit, Institut für Mikrostrukturtechnik, Forschungszentrum Karlsruhe (1998)
[Gerl97]	G. Gerlach, W. Dötzel: <i>Grundlagen der Mikrosystemtechnik</i> . Hanser Verlag, München (1997)
[Gert93]	C. Gerthsen, H. Vogel: Physik, 17. Aufl. Springer-Verlag, Berlin (1993)
[Ghic82]	V. Ghica, W. Glashauser: Verfahren für die spannungsrißfreie Entwicklung von bestrahlten Polymethylmethacrylat-Schichten. Deutsche Offenlegungs- schrift 30 39 110 (1982)
[Gips77]	E. Gipstein, A. C. Ouano, D. E. Johnson, O. U. Need, III: <i>Parameters affecting the electron beam sensitivity of poly(methyl methacrylate)</i> . IBM Journal of Research and Development, Vol. 21, No. 2 (1977) S. 143-153
[Gree77]	K. G. Green: <i>Spectra and Optics of Synchrotron-Radiation</i> . Brookhaven National Laboratory, U.S.A., BNL-Report 50522 (1977) und BNL-Report 50595, Vol. 2 (1977)
[Grif99]	S. K. Griffiths, J. M. Hruby, A. Ting: <i>The influence of feature sidewall tolerance on minimum absorber thickness for LIGA X-ray masks</i> . Unlimited Release, Sandia National Laboratories, Livermore (1999)
[Guck95]	H. Guckel, T. R. Christensen, K. J. Skrobis: <i>Formation of Microstructures using a Preformed Photoresist Sheet</i> . US Patent Nr. 5378583 (1995)

- [Hein95] M. Heinzelmann: Versagensverhalten von einkristallinem Silizium an scharfen Kerben. Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 18, Nr. 185, VDI-Verlag, Düsseldorf (1995)
- [Heub87] A. Heuberger: X-ray lithography and michromechanics. Vorlesungsmanuskript. 18. IFF-Ferienkurs: Synchrotronstrahlung in der Festkörperforschung, Institut für Festkörperforschung, Kernforschungsanlage Jülich (1987)
- [Hibb98] Hibbitt, Karlsson & Sorensen: *ABAQUS/Standard User's und Post Manuals*, *Version 5.8.* Hibbitt, Karlsson & Sorensen, Inc., Pawtucket (1998)
- [Hütt91] H. Czichos: *Hütte Die Grundlagen der Ingenieurwissenschaften, 29. Aufl.* Springer-Verlag, Berlin (1991)
- [Jack99] J. D. Jackson: *Classical Electrodynamics, 3. Aufl.* Wiley-Interscience Publication, New York (1999)
- [John96] E. D. Johnson, J. C. Milne, D. P. Siddons: Precision machining with hard Xrays: Experiments at the NSLS. Synchrotron Radiation News, Vol. 9, No. 4 (1996) S. 10-13
- [Kims85] S. Y. Kim, J. Choi, D. Pulver, et al.: Optimization of solvent development in radiation induced graft lithography of poly(methylmethacrylate). Journal of Vacuum Science & Technology B - Microelectronics Processing and Phenomena, Vol. 4 (1985) S. 403-408
- [Klei98] J. Klein, H. Guckel, D. P. Siddons, E. D. Johnson: X-Ray masks for verx deep X-Ray lithography. Microsystem Technologies, Vol. 4, No. 2 (1998) S. 70-73
- [Krip98] P. Krippner, T. Kühner, J. Mohr, R. Wyzgol: Aufbau und Anwendungen von Mikrospektrometersystemen im IR-Bereich. Statusbericht des 3. Statuskolloquiums des Projektes Mikrosystemtechnik, Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA 6080 (1998) S. 167-172
- [Krip99] P. Krippner: *Hochempfindliche LIGA-Mikrospektrometersysteme für den Infrarotbereich*. Dissertation, Universität Karlsruhe (1999)
- [Kufn97] M. Kufner, S. Kufner: *Micro-optics and lithography*. Vubpress, Brüssel (1997)
- [Kunz79] C. Kunz: Synchrotron Radiation, Techniques and Applications. Topics in Current Physics, Vol. 10 (1979)

[Last99] A. Last: Mündliche Mitteilungen.

- [Leng99] B. Lengeler, C. Schroer, A. Snigirev, et al.: Imaging by parabolic refractive lenses in the hard X-ray range. Journal of Synchrotron Radiation, Vol 6 (1999) S. 1153-1167
- [Leßm92] C. Leßmöllmann: Fertigungsgerechte Gestaltung von Mikrostrukturen für die LIGA-Technik. Dissertation, Universität Karlsruhe (1992)
- [Lore96] H. Lorenz, M. Despont, P. Vettiger, et al.: *Epon SU-8: A low-cost negative resist for MEMS*. MME, Proceedings of the 8<sup>th</sup> Micromechanics Europe Workshop on micromachining, micromechanics and micro systems, Barcelona (1996)
- [Luiz97] Z. Liu: *Lithographie profonde par rayons-X sur rayonnement synchrotron*. Dissertation, Université de Paris-Sud (1997)
- [Livs89] B. G. Livschitz: *Physikalische Eigenschaften der Metalle und Legierungen*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1989)
- [Maid89] B. Maid, W. Ehrfeld, J. Hormes, J. Mohr, D. Münchmeyer: Anpassung der spektralen Verteilung der Synchrotronstrahlung für die Röntgentiefenlithographie. Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 4579 (1989)
- [Manj87] J. Manjkow, J. S. Papanu, D. S. Soong, D. W. Hess, A. T. Bell: An in situ study of dissolution and swelling behavior of poly-(methyl methacrylate) thin films in solvent/nonsolvent binary mixtures. Journal of Applied Physics, Vol. 62, No. 2 (1987) S. 682-688
- [Mano97] H. M. Manohara: Development of thin gold film thermal sensors for synchrotron X-ray exposure diagnostics. Dissertation, Louisiana State University (1997)
- [Matp88] T. P. Ma: Stresses in SiO<sub>2</sub>-on-Si structures. Properties of Silicon, EMIS Datareviews Series No. 4, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London (1988) S. 650-661
- [Menz92] B. Menz: Untersuchungen zum Kleben von PMMA-Folien auf titanbeschichtete Substrate. Diplomarbeit, Institut f
  ür Mikrostrukturtechnik, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1992)
- [Menz97] W. Menz, J. Mohr: *Mikrosystemtechnik für Ingenieure*, 2. Aufl. VCH-Verlag, Mannheim (1997)

- [Mohr88] J. Mohr, W. Ehrfeld, D. Münchmeyer: Analyse der Defektursachen und der Genauigkeit der Strukturübertragung bei der Röntgentiefenlithographie mit Synchrotronstrahlung. Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 4414 (1988)
- [Mose95] H. O. Moser: *Lithographie in der Mikrostrukturtechnik*. Vorlesung, Universität Karlsruhe (1995)
- [Noll93] B. Noll: Numerische Strömungsmechanik: Grundlagen. Springer Verlag, Berlin (1993)
- [Ntkc97] NTK: *NTK Characteristics table of new ceramics*. Produktdatenblatt. NGK Spark Plug Co. Ltd., Nagoya (1997)
- [Pana97] Panacol: *Vitralit 5554*. Produktdatenblatt. Panacol-Elosol GmbH., Oberursel (1997)
- [Pant94] F. J. Pantenburg, J. Chlebek, A. El-Kholi, H.-L. Huber, J. Mohr, H. K. Oertel, J. Schulz: Adhesion problems in deep-etch X-ray lithography caused by fluorescence radiation from the plating base. Microelectronic Engineering 23 (1994) S. 223-226
- [Pant95] F. J. Pantenburg, J. Mohr: Influence of secondary effects on the structure quality in deep X-ray lithography. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 97 (1995) S. 551-556
- [Pant98] F. J. Pantenburg: *Mündliche Mitteilungen*.
- [Prob96] A. Probst: Untersuchung der Wärmebelastung und der thermisch induzierten Verformung eines Röntgenspiegels beim Betrieb im streifenden Einfall. Diplomarbeit, Institut für Mikrostrukturtechnik, Forschungszentrum Karlsruhe (1996)
- [Reim77] L. Reimer, G. Pfefferkorn: *Rasterelektronenmikroskopie*. Springer Verlag, Berlin (1977)
- [Reinh97] G. Reinhardt: Herstellung von mikrostrukturierten Kunststoffolien und deren Verbindung mit dem Zielsubstrat. Diplomarbeit, Institut für Mikrostrukturtechnik, Forschungszentrum Karlsruhe (1997)
- [Röhm98] Röhm: *Plexiglas GS*. Produktdatenblatt. Röhm GmbH, Darmstadt (1998)
- [Ruzz99] A. Ruzzu: Maβveränderungen an LIGA-Strukturen in der Ni-Galvanik. Interne Berichte Nr. 110-103 und 110-104, Institut für Mikrostrukturtechnik, Forschungszentrum Karlsruhe (1999)

[Sail92]	<ul> <li>V. Saile: <i>Properties of synchrotron radiation</i>. Vorlesungsmanuskript.</li> <li>23. IFF-Ferienkurs: Synchrotronstrahlung zur Erforschung kondensierter Materie, Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich (1992)</li> </ul>	
[Sail98]	V. Saile: <i>Strategies for LIGA implementation</i> . MST, Proceedings 6 <sup>th</sup> Inter- national Conference on Micro Electro, Opto, Mechanical Systems and Components, Potsdam (1998)	
[Schm94]	P. F. Schmidt: <i>Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichs-</i> <i>analyse</i> . Expert-Verlag, Renningen (1994)	
[Schm95]	M. Schmidt, W. Ehrfeld, H. Lehr: <i>Röntgentiefenlithographie - LIGA-Technik</i> . VDI-Berichte 1243, VDI-Verlag, Düsseldorf (1995) S. 119-132	
[Schm98]	A. Schmidt, W. Ehrfeld, G. Feiertag, R. Lüttge, M. Schmidt: <i>Pattern Transfer in deep X-ray lithography - Calculation and experimental results</i> . SPIE, The International Society for Optical Engineering, Vol. 3512 (1998)	
[Schn81]	W. Schnabel: Polymer Degradation. Hanser Verlag, München (1981)	
[Schw97]	B. Schweizer: Einflüsse thermisch induzierter Verzüge auf die Strukturtreue von LIGA-Mikrostrukturen: Messungen und FEM-Simulationen. Diplomarbeit, Institut für Mikrostrukturtechnik, Forschungszentrum Karlsruhe (1997)	
[Sest95]	M. Sesterhenn: Wärmeleitungsvorgänge und thermisch induzierte Verzüge während der Röntgentiefenlithographie. Diplomarbeit, Institut für Mikrostrukturtechnik, Forschungszentrum Karlsruhe (1995)	
[Sidd94]	D. P. Siddons, E. D. Johnson, H. Guckel: <i>Precision Machining using Hard X-Rays</i> . Synchrotron Radiation News, Vol. 7, Nr. 2 (1994) S. 16	
[Stut86]	A. Stutz: Untersuchungen zum Entwicklungsverhalten eines Röntgenresists aus vernetztem Polymethylmethacrylat. Diplomarbeit, Institut für Kern- verfahrenstechnik, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1986)	
[Susi92]	J. Susini: X-ray mirrors for high brilliance synchrotron beamlines: R&D at the ESRF. SPIE, The International Society for Optical Engineering, Proceedings Optics for High-Brightness Synchrotron Radiation Beamlines, San Diego, Vol. 1740 (1992) S. 44-57	

- [Taba99] O. Tabata, K. Terasoma, N. Agawa, K. Yamamoto: Moving mask LIGA (M<sup>2</sup>LIGA) process for control of side wall inclination. MEMS, Proceedings 12. International IEEE Conference on Micro Electro Mechanical Systems, Lake Buena Vista (1999)
- [Tsch95] T. Tschöke: Untersuchungen der Maßhaltigkeit von Röntgenarbeitsmasken mit Polyimid-Trägerfolien. Diplomarbeit, Institut für Mikrostrukturtechnik, Forschungszentrum Karlsruhe (1995)
- [Tuyi77] Y. Tu, A. C. Ouano: *Model for the kinematics of polymer dissolution*. IBM Journal of Research and Development, Vol. 21, No. 2 (1977) S. 131-142
- [View75] R. Vieweg, F. Esser: *Kunststoff-Handbuch, Band IX: Polymethacrylate*. Hanser Verlag, München (1975)
- [Webe96] P. Weber: *Einführung in Abaqus 5.5*. Umdruck, Universität Karlsruhe, Rechenzentrum (1996)
- [Wech98] R. Wechsung, N. Ünal, J. C. Eloy, H. Wicht: Market Analysis for Microsystems: 1996-2002 - a NEXUS task force report. NEXUS Office, Berlin (1998)
- [Wend99] A. Wenda, M. Beck, et al.: Möglichkeiten und Grenzen der Mikrozerspanung. F & M Feinwerktechnik Mikrotechnik Mikroelektronik 107, Nr. 11 (1999) S. 64-67
- [Will92] K. Wille: *Physik der Teilchenbeschleuniger und Synchrotronstrahlungsquellen*. Teubner Verlag, Stuttgart (1992)
- [Will92a] K. Wille: Einführung in die Physik der Elektronenspeicherringe. Vorlesungsmanuskript. 23. IFF-Ferienkurs: Synchrotronstrahlung zur Erforschung kondensierter Materie, Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich (1992)
- [Zang95] J. Zanghellini: Das Entwicklungsverhalten von röntgenempfindlichen Polymerresists. Diplomarbeit, Physikalisches Institut, Universität Bonn (1995)
- [Zang98] J. Zanghellini: *Das Entwicklungsverhalten komplexer LIGA-Mikrostrukturen*. Dissertation, Universität Karlsruhe (1998)
- [Zhan96] Y. Zhang, T. Katoh: Synchrotron radiation micromachining of polymers to produce high-aspect-ratio microparts. Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 35, Part 2 (1996) S. L186-L188

[Zieg99] P. Ziegler: Aufbau von optisch-elektrischen Funktionsmodulen mit Hilfe des LIGA-Verfahrens für die optische Übertragungstechnik. Dissertation, Universität Karlsruhe (1999)

# Glossar

#### A

ABAQUS	48
Abformprozeß	6
Abtragsrate	27
abtragsratenkontrolliert	25
Aethanolamin	29
AFM	133
alternatives Substratmaterial	76
Anfangsbedingung	52
Anpreßdruck	19
Aremco Bond 568	130
Aufschäumen	7
Auger-Elektronen	12
Ausdehnungskoeffizient	75, 129
Ausgasen	82

#### B

Beryllium	45
Bestrahlungsabstand	41
Bestrahlungsaufwand	42
Bestrahlungsspielraum	7
Blazeeffekt	96
Bonden	20

#### С

Cantilever		133
charakteristische	Wellenlänge	40

#### D

Dämpfung	133
DCI/LURE	46
Dibenzolperoxid BPO	17
Diethylenglykolmonobutylether	29
Diffusionskoeffizient	25
diffusionskontrolliert	25
Diffusionsverschweißen	20
Digital Instruments	134
Dilatometer	
Dimension 3100	134
Dimethylanilin DMA	17
Divergenz	11
Doppelbelichtung	32
Dosis	41
Dosisprofil	
Dosisverschmierung	81
0	

#### E

Elektronen Stretcher Anlage ELSA	32
Elektronenspeicherring	39
Empfindlichkeit	27
Entwicklungsgeschwindigkeit	27

#### F

FEM-Simulation	
Flankenwinkel	
Fluoreszenzstrahlung	
Fresnelbeugung	

#### G

Galvanikstartschicht	131
Gelschicht	25
GG-Entwickler	29
Glasübergangstemperatur	18
Goldabsorberdicke	15
Grenzdosis	7
Grenzschicht	24
GS 233	18

#### H

Haarriß	78
Haftungsversagen	14
Hansen'schen Parameter	26

#### Ι

Isopropylalkohol	IPA	
------------------	-----	--

#### K

Kavitation	9
Kerbspannung	79
Klebeprozeß	
Kohäsionsparameter	
Kollimation	40
Konduktion	
Kontrast	

#### L

LIGA-Mikrospektrometer	136
LIGA-Verfahren	5
Löslichkeitsbereich	
Löslichkeitskugel	
Löslichkeitsparameter	

#### M

Maßhaltigkeit	), 72
Massivriß	78
Megaschall	9
Methacryloxypropyltrimethoxysilan MEMO.	17
Methylisobutylketon MIBK	29
Mindestdosis	33
Molekulargewicht7	, 27
Morpholin	29
-	

#### N

#### 0

Oberflächenangriff	89
Oberflächendosis	7

#### P

Palladium	132
Perspex CQ	31
Photoelektronen	12
Plexidon M 727	17
PMMA	29
Polierfräsen	22
Polierpaste	23
Polymerisationsschwund	
Polymethylmethacrylat	29
Positionsgenauigkeit	

#### Q

quellenlimitiert25	
--------------------	--

#### R

Randbedingung	52
Rasterelektronenmikroskop REM	133
Rasterkraftmikroskop AFM	133
Rastersondenmikroskop SPM	133
Rastertunnelmikroskop STM	133
Regelkreis	133
Resistbreitenänderung	97
Röntgenspiegel	11

#### Glossar

#### S

Schädigungsdosis	9
Seitenwandqualität	
Seitenwandrauhigkeit	
Selektivität	
Solvatisationsrate	
Spannungsrißkorrosion	83
Spitzenverrundung	134
Strahlungskeule	
strömungslimitert	
Strukturdefekte	
Strukturgenauigkeit	
Strukturgualität	9
Strukturtreue	
Svnchrotronstrahlung	

#### T

Tapping Mode	
Temperprozeß	
Tetrahydrofuran THF	
Thermische Verzüge	
TM 574 A	
TMA-Messung	
U	

UDXRL	16
Ultraschallbad	95

#### V

Vertikalität	16
Vitralit 5554	130
Vorabsorber	41

#### W

Wandneigung	97
Wärmeausdehnung	11
Wärmeleitung	47
Wärmeübergang	52
Wasseraufnahme	33
Z	

Zwischenabsorber	52

# Anhang

- A.1 Ablaufschema der FEM-Simulationen
- A.2 Auswahl alternativer Substratmaterialien
- A.3 Herstellung alternativer Substrate
- A.4 Galvanik auf alternativen Substraten
- A.5 Grundlagen und Entwicklung der Rastersondenmikroskopie
- A.6 Aufbau und Funktionsweise der LIGA-Mikrospektrometer
- A.7 Probenvorbereitung zur Vermessung der Mikrospektrometergitter am Rasterkraftmikroskop
- A.8 Eingesetzte Meßgeräte

### A.1 Ablaufschema der FEM-Simulationen



#### A.2 Auswahl alternativer Substratmaterialien

Neben dem Ausdehnungskoeffizienten ist von dem Substratmaterial eine Reihe von weiteren Bedingungen zu erfüllen. Entsprechend der LIGA-Prozeßkette umfaßt der Anforderungskatalog im wesentlichen folgende Punkte:

- Formbeständigkeit
- geringe Wasseraufnahme
- gute Haftung zum Resist
- Röntgenbeständigkeit
- Entwicklerbeständigkeit
- Galvanisierbarkeit
- hohe Wärmeleitfähigkeit
- mechanische Bearbeitbarkeit

Die verbreiteten Polymere können nicht alle Kriterien erfüllen. meisten Literaturrecherchen und Vorversuche haben ergeben, daß ungesättigtes Polyesterharz (UP), Polysulfon (PSU) und Polyetherketon (PEEK) einen zu geringen Ausdehnungskoeffizienten haben. Bei Polyacetal (POM), Polypropylen (PP) und Polytetrafluorethylen (PTFE) ist er zu hoch. Polystyrol (PS) ist unbeständig gegen PMMA und MMA, beim Applizieren bilden sich erhebliche Spannungsrisse aus. Dies ist nicht auf Zusätze zurückzuführen, da auch Reinst-PS durch MMA aufgelöst wird. Polyamide (PA 6, PA 66) und Polycarbonat (PC) sind nicht hinreichend GG-beständig, Polyvinylchloride (PVC) mit und ohne externe Weichmacher sowie zinnstabilisiertes PVC-Glas sind nicht hinreichend röntgenbeständig, nach Bestrahlung und Entwicklung schwitzt die Oberfläche aus. Polyimid (PI) schließlich ist kommerziell nicht in den nötigen Schichtdicken erhältlich.

Als vielversprechende Polymergruppen bleiben Epoxidharze und einige Polyester-Reaktionsharze. Es wurden vier verschiedene Produkte ausgewählt, die die Anforderungen am besten erfüllen. Die Harze polymerisieren als Zweikomponenten-Systeme oder härten unter Ultraviolett-Beleuchtung aus. In Tabelle A.1 sind die wichtigsten Parameter aus den Produktinformationen zusammengestellt.

	Polytec Epo-Tek 920 FL	Kager Aremco Bond 568	Panacol Vitralit 5554	Delo DuoCast 6892
Werkstoffgruppe	Epoxid	Epoxid	Polyester	Epoxid
Härtung	2-komp.	2-komp.	UV	2-komp.
Ausdehnungskoeff. α [10 <sup>-6</sup> /K]	55	60	75	85
Wärmeleitfähigkeit λ [W/m·K]	1,1	1,3	0,4	0,5
Temperaturbeständigkeit [°C]	-/150	-65/204	-40/120	-50/120

Tab. A.1Materialeigenschaften möglicher alternativer Substratmaterialien. Quellen:<br/>Produktinformationen.

Polytec Epo-Tel 920 FL ist nach der Aushärtung nur noch mit Diamantwerkzeugen bearbeitbar. Dadurch verlangsamt und verteuert sich die Substratherstellung erheblich und ist im Institut nicht durchführbar. Nach ersten Tests, die die grundsätzliche Einsetzbarkeit demonstrierten, wurde dieses Material daher zurückgestellt.

Delo DuoCast 6892 ist für die ultratiefe Röntgenlithographie nicht hinreichend GGbeständig. Nach einigen Tagen Expositionszeit zeigt sich ein geringer Materialangriff. Bei Expositionszeiten von mehreren Wochen erfolgt eine komplette Zersetzung des Materials.

Die beiden restlichen Polymere haben sich für die Röntgentiefenlithographie als Substratmaterialien bewährt. Sie sind kompatibel mit der gesamten Prozeßkette und weisen eine gute Haftung zum Resist auf. Lediglich ultratiefe Resiststrukturen mit 2,5 mm Schichtdicke haben in einigen Fällen nicht auf dem Aremco Bond 568 gehaftet.

Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  der prozessierten Substrate wurde mittels TMA-Messungen bestimmt und mit den Meßwerten für die verschiedenen Resisttypen sowie die eingesetzten Keramikwafer verglichen. Abbildung A.1 zeigt die hervorragend angepaßten Ausdehnungskoeffizienten von Panacol Vitralit 5554 und Kager Aremco Bond im für die Röntgenlithographie interessierenden Temperaturbereich. Zum Vergleich sind die Ausdehnungskoeffizienten von Kupfer und Silizium als kommerziell erhältliche Substratmaterialien der Literatur entnommen [Livs89], [Gerl97].



Abb. A.1 Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient α für alternative Substratmaterialien und verschiedene PMMA-Resists [TMA-Messungen] sowie kommerziell erhältliche Substrate [TMA-Messungen], [Livs89], [Gerl97].

#### A.3 Herstellung alternativer Substrate

Zur Herstellung alternativer Substrate werden aus den Harzen Platten hergestellt, die möglichst frei von Blasen, Durchbiegungen und inneren Spannungen sind. Aufgrund des exothermen Polymerisationsablaufes und den damit verbundenen erhöhten Prozeßtemperaturen sind diese Voraussetzungen teilweise schwer zu erfüllen. Zunächst wurden daher keine runden Substrate im 4"-Waferformat, sondern im rechteckigen Formeinsatzgrundplattenformat mit Kantenlängen von 54 mm auf 84 mm in einer Dicke zwischen 1 mm und 5 mm hergestellt.

Das Zweikomponentensystem Kager Aremco Bond 568 ist vor der Polymerisation stark viskos. Die Komponenten werden daher auf 50°C erwärmt und in diesem erweichten Zustand verrührt, um eine Sedimentation der Aluminium-Füllstoffe zu verhindern. Anschließend werden jeweils 70 g beider Komponenten vermischt und 5 Minuten auf 1 mbar evakuiert, um die eingemischte Luft zu entfernen. Die Aushärtung erfolgt für 150 Minuten bei 50°C in einer Silikonkautschukform. Das Verziehen der Form aufgrund der Prozeßtemperatur wird durch 750 g schwere Glasabdeckungen verhindert. Aus der glatten und flexiblen Silikonform läßt sich die Polymerplatte leicht entformen. Sie wird auf das exakte Maß gesägt und auf die gewünschte Dicke poliergefräst. Abschließend erfolgt ein Temperschritt, bei dem das Substrat für 5 Stunden auf 195°C erwärmt und dann in 14 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt wird. Dieser Prozeß baut innere Spannungen ab, da er 10 Kelvin oberhalb der Glasübergangstemperatur gefahren wird. Eine Abdeckung mit 1 kg Gewicht verhindert das Aufwölben während des Temperprozesses.

Das UV-härtende Panacol Vitralit 5554 wird mit einer Quecksilberdampflampe für die optische Lithographie bei 365 nm, 405 nm und 436 nm großflächig bestrahlt. Bestrahlungen in der Silikonkautschukform führen zu Durchbiegungen im Millimeterbereich. Um dies zu verhindern, hat sich eine beidseitige Bestrahlung bewährt. Zu diesem Zweck wird ein Teflonrahmen zwischen zwei UV-transparenten Quarzglasplatten mit dem Harz befüllt. Die Belichtung dauert 120 Sekunden, alle 5 Sekunden wird das Substrat umgedreht. Auf diese Weise reduziert sich die Durchbiegung auf wenige Mikrometer. Nach dem Sägen und Fräsen wird das Substrat für 2 Stunden bei 100°C unter einer 1 kg-Abdeckung getempert. Mit dieser Methode können auch Substrate im 4"-Substrat hergestellt werden. Bei einer Schichtdicke von 2,2 mm beträgt die Durchbiegung nach der Polymerisation etwa 100 µm. Diese geht durch anschließendes Fräsen auf 2,0 mm Dicke und Tempern bei 100°C auf etwa 20 µm zurück.

#### A.4 Galvanik auf alternativen Substraten

Ein wesentlicher Vorteil des LIGA-Prozesses gegenüber konkurrierenden Strukturierungsverfahren für hohe Aspektverhältnisse ist die Möglichkeit, metallische Mikrostrukturen sowie Formeinsätze zum kostengünstigen Abformen in Kunststoff durch Mikrogalvanik herzustellen. Dabei werden Metalle oder Legierungen auf der als Kathode wirkenden leitfähigen Substratoberseite zwischen den entwickelten Polymerstrukturen abgeschieden. Besondere Bedeutung kommt der Nickelgalvanik zu. Bei 52°C erfolgt die Abscheidung aus einem Nickelsulfamat-Elektrolyten. Die Abscheidestromdichte wird zu 1 A/dm<sup>2</sup> eingestellt, so daß die Abscheiderate bei etwa 12 µm/h liegt und das Nickel annähernd ohne innere Spannungen aufwächst.

Bei Raumtemperatur fallen Salze aus dem verwendeten Elektrolyten aus. Daher hat sich die Prozeßtemperatur von 52°C durchgesetzt. Die Strukturqualität wird durch diesen Temperaturgang mit steigenden Schichtdicken zunehmend beeinträchtigt:

Zum einen ergeben sich Maßveränderungen der Mikrostrukturen durch die Flüssigkeitsaufnahme des PMMA. Diese Maßverluste steigen mit der Galvaniktemperatur. Bei 500  $\mu$ m hohen PMMA-Ringen mit 100  $\mu$ m Wandstärke und 2250  $\mu$ m Außendurchmesser verdoppelten sich die lichtoptisch gemessenen Verzüge beinahe von 3  $\mu$ m bei Raumtemperaturgalvanik auf 5  $\mu$ m bei 52°C. Diese Verzüge werden teilweise in die Galvanikstruktur übertragen [Ruzz99].

Neben dem Quellen im Elektrolyten führen die thermischen Dehnungen bei Hochtemperaturgalvanik zu Maßveränderungen und teilweise zu Haftungsproblemen des Resists auf dem Substrat.

Mit dem Ziel, sowohl Haftungsprobleme als auch weitere Strukturverzüge infolge unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten von Resist und Substrat zu vermeiden, wurde die Möglichkeit untersucht, die in Kapitel 5 vorgestellten alternativen Substratmaterialien zu galvanisieren. Zunächst ist auf die nichtleitenden Polymere eine geeignete Galvanikstartschicht aufzubringen. Diese muß sowohl zum Substrat als auch zum Resist gute Haftungseigenschaften aufweisen. Weiterhin sollte die Kernladungszahl möglichst klein sein, um während der Bestrahlung die Intensität der Sekundärstrahlung gering zu halten. Schließlich muß die Startschicht GG-beständig sein. Die Metallisierung wird dünnschichttechnisch aufgebracht, um die thermischen Dehnungen von Resist und Substrat nicht zu behindern. Dabei besteht die Gefahr, daß die Polymersubstrate die Prozeßkammern der Sputter- und Bedampfungsanlagen verunreinigen. Daher konnte für erste Galvaniktests nur auf Versuchsanlagen zurückgegriffen werden, die das Spektrum der verwendbaren Metalle sehr einschränken.

Erste Tests wurden mit der in der Maskengalvanik gelegentlich eingesetzten Kupferstartschicht durchgeführt. Es zeigte sich, daß sie bei den großen Expositionszeiten in der Tiefenlithographie nicht hinreichend beständig gegen GG-Entwickler ist. Die Kupferschicht unter den PMMA-Strukturen wurde mehrere hundert Mikrometer weit aufgelöst.

Hingegen hat sich eine Galvanikstartschicht aus Palladium, die als Sputtertarget mit Gold legiert war, bewährt. Sie hält GG-Angriff bei Raumtemperatur und bei 37°C problemlos stand und ist auch bei wenigen Nanometern Schichtdicke in der Lage, die Galvanik gleichmäßig zu starten.

Um die Haftung auf dem Substrat sicherzustellen, wurde das Vitralit 5554-Substrat zunächst für 10 Minuten bei 100 W im Sauerstoffplasma gereinigt und anschließend mit 20 nm Chrom als Haftschicht besputtert. Um die Chromschicht nicht zu verunreinigen, wurde im gleichen Arbeitsschritt eine Maskierungsschicht von 40 nm Gold aufgebracht (Sputteranlage Leybold Z 400). Schließlich erfolgte die Beschichtung mit der eigentlichen Galvanikstartschicht, die aus 30 nm Palladium/Gold besteht (Sputteranlage Med 010).

Der Nachweis, daß sich mit diesem Schichtaufbau Galvanikstrukturen herstellen lassen, wurde am Beispiel des Designs *TM 574 A* geführt. Resistschichten bis zu 450  $\mu$ m Dicke wurden röntgenlithographisch hergestellt. Anschließend konnte in allen Strukturen die Nickelgalvanik gestartet werden.

Wenn die Galvanik alternativer Substratmaterialien in Zukunft auf ultratiefe Strukturen ausgeweitet werden soll, erscheint es im Hinblick auf mögliche Haftungsprobleme infolge von Sekundärstrahlung sinnvoll, auf Startschichten mit geringerer Kernladungszahl auszuweichen. Dazu müßte am Institut für Mikrostrukturtechnik die Möglichkeit geschaffen werden, Polymere auf regulären Anlagen zu besputtern. Eine mögliche Galvanikstartschicht wäre das bekannte Titanoxid. Aufgrund des hohen Ausdehnungskoeffizienten und der mit Z = 13 sehr geringen Kernladungszahl bietet sich auch Aluminium an. Schließlich wäre reines Palladium eine denkbare Alternative.
## A.5 Grundlagen und Entwicklung der Rastersondenmikroskopie

Die Auflösung  $\Delta x$  projektionsabbildender Meßverfahren ist gemäß  $\Delta x = k \cdot \lambda / NA$  durch die Wellenlänge des eingesetzten Lichtes  $\lambda$  und die numerische Apertur des Abbildungssystems *NA* begrenzt. So liegt die Auflösungsgrenze optischer Mikroskope bei etwa 180 nm [Ency93], bei Rasterelektronenmikroskopen REM beträgt sie 1 nm [Reim77], und Transmissionselektronenmikroskope TEM können Dünnschichten bis zu 0,11 nm genau auflösen [Schm94].

Das Bestreben, die Auflösungsgrenze bei der Vermessung der Oberflächeneigenschaften massiver Proben in den atomaren Bereich voranzutreiben, hat in den letzten 20 Jahren zur Entwicklung der Rastersondenmikroskopie (Scanning Probe Microscopy, SPM) geführt. Bei der Rastersondenmikroskopie wird die Oberfläche der zu vermessenden Probe mit einer sehr feinen Meßnadel, die im Idealfall ein einzelnes Atom an ihrer Spitze aufweist, mittels Piezoantrieben abgetastet. Die zwischen Meßspitze und Oberfläche auftretenden Kräfte werden detektiert und in einem geschlossenen Regelkreis dazu benutzt, den Abstand stets auf dem Sollwert von einigen Nanometern zu halten.

1981 gelang es Binning, Rohrer et al. erstmals, den Tunnelstrom zwischen leitfähigen Spitzen und Proben im Vakuum zum Aufnehmen von Topographiedaten zu quantifizieren [Binn82]. Für dieses Rastertunnelmikroskop (Scanning Tunneling Microscope, STM) erhielten sie 1986 den Nobelpreis in Physik. 1986 entwickelten sie daraus das erste Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscope, AFM). Die Meßspitze ist an einem flexiblen Cantilever befestigt, der sich unter der Einwirkung von Oberflächenkräften der zu vermessenden Probe deformiert. Unabhängig von der Leitfähigkeit der Probe lassen sich damit intermolekulare Kräfte wie ionische Bindungen von etwa 10<sup>-7</sup> N oder van-der-Waals-Bindungen von 10<sup>-11</sup> N über typische atomare Distanzen von 0,16 Å nachweisen [Binn86]. Damit übertrifft die Auflösung bei weitem die der konkurrierenden Tastschnittmeßgeräte. Neben der thermischen Drift wirkt sich besonders die Probenkontamination in Form monolagiger Wasserfilme auf der Probe negativ auf das Meßsignal aus. Gerade dieser Film jedoch schützt die Probe beim Einsatz des AFM im sogenannten Tapping-, Intermittent Contact-, Quasi-Noncontact- oder High-Amplitude-Resonance-Mode [Behr98]. Bei diesem Meßverfahren wird ein biegesteifer Cantilever nahe seiner Resonanzfrequenz zu annähernd freier Schwingung angeregt, deren Frequenz und Phase sich beim Annähern der Spitze an die Probe ändern. Der Regelkreis steuert die Meßspitze so, daß die Probe nur im unteren Umkehrpunkt der Schwingung berührt wird. Dadurch lassen sich Scherkräfte auf die Probe ausschließen. Die Cantileverbewegung wird durch eine nichtlineare Differentialgleichung zweiter Ordnung beschrieben, in die die Materialeigenschaften, die Spitzengeometrie, die Kohäsionsarbeit, die interatomaren Abstände sowie die Dämpfung eingehen [Burn97]. Dabei setzt sich die Dämpfung aus Kontaktkräften und Probendämpfung im Kontaktfall sowie aus Flüssigkeitsdämpfung und langreichweitigen Oberflächenkräften im freien Zustand zusammen. Besitzt der Cantilever durch große Steifigkeit oder Amplitude eine hohe Energie und ist die Dämpfung vergleichsweise gering, so ist die Cantileverbewegung in erster Näherung unabhängig von den Eigenschaften der Probe. Damit ist das AFM im Tapping Mode geeignet, die Topographie empfindlicher Polymerstrukturen zu vermessen.



Abb. A.2 Prinzipskizze eines Rasterkraftmikroskopes (AFM) für Tapping Mode-Meßbetrieb mit lasergestützter Positionsermittlung.

Das am Institut für Mikrostrukturtechnik verfügbare Rasterkraftmikroskop "Dimension 3100" der Firma Digital Instruments, Santa Barbara, erlaubt auf Kosten einer etwas reduzierten Auflösung von einigen Nanometern lateral und einem Ångstrøm vertikal die Vermessung größerer Proben bis zu 8" Durchmesser und 40 mm Höhe auf einem schrittmotorgesteuerten Meßtisch. Der jeweilige Meßbereich beträgt lateral 90  $\mu$ m und vertikal 6  $\mu$ m [Digi97a]. Die Schwingungsamplitude im Tapping Mode beträgt je nach Anwendung etwa 1  $\mu$ m. Gemäß Abbildung A.2 reflektiert der Cantilever einen Laserstrahl auf ein Photodiodenfeld. Bei Deformation des Cantilevers wandert der reflektierte Laserpunkt aus, und der Regelkreis fährt den Meßkopf entsprechend nach.

Dieses Meßsignal stellt eine Faltung aus Probenoberfläche und Spitzengeometrie dar. Meßspitzen aus geätztem Silizium sind typischerweise 15 µm hoch und weisen einen Flankenwinkel von 20° bei einer Spitzenverrundung von 5 nm auf. Damit lassen sich, wie in Abbildung A.3a dargestellt, Probenflankenwinkel von bis zu 80° vermessen. Abbildung A.3b zeigt die REM-Aufnahme einer SuperCone-Spitze mit deutlich verbessertem Aspektverhältnis, die bei den Vermessungen in der vorliegenden Arbeit üblicherweise zum Einsatz kamen. Es konnte gezeigt werden, daß der Einfluß der Spitzengeometrie das Meßergebnis der untersuchten Strukturen nicht signifikant beeinflußt.



Abb. A.3 AFM-Meβspitzen aus Silizium-Einkristallen.
 a) Darstellbare Flankenwinkel als Faltung aus Meβspitzen- und Probengeometrie
 b) REM-Aufnahme einer SuperCone-Spitze [Digital Instruments Produkt-information].

## A.6 Aufbau und Funktionsweise der LIGA-Mikrospektrometer

Bei den LIGA-Mikrospektrometern für den sichtbaren und den Infrarotbereich wird das zu analysierende Licht über einen Einkoppelschacht auf ein feststehendes Stufengitter geleitet. Dieses reflektiert das Licht je nach Wellenlänge auf die entsprechenden Punkte der Diodenzeile am Bausteinende. Abbildung A.4a zeigt die Prinzipskizze eines solchen Spektrometers mit etwa 40 mm Kantenlänge [Krip98]. In Abbildung A.4b ist die REM-Aufnahme eines Gitterdetails mit 8 Stufen dargestellt. Die Gittergeometrie ist entscheidend für die optischen Eigenschaften des Spektrometers. Sie wird neben den Abmessungen des Gesamtgitters vor allem durch die Form der einzelnen Gitterzähne definiert. Bei den Spektrometern für den nahen Infrarotbereich von 1,0  $\mu$ m bis 1,8  $\mu$ m Wellenlänge hat das Gitter je nach Zahn eine Stufenhöhe von etwa 1,2  $\mu$ m bei 6,0  $\mu$ m Stufenbreite. Abweichungen im Nanometerbereich von der Sollform können sich bereits auf die optischen Kennwerte auswirken.



 Abb. A.4 a) Prinzipskizze eines LIGA-Mikrospektrometers mit Detail des Gitters.
 b) REM-Aufnahme eines PMMA-Mikrospektrometergitters für den Infrarot-Bereich. Detail mit 8 Stufen (1,2 μm Stufenhöhe, 6 μm Stufenbreite).

## A.7 Probenvorbereitung zur Vermessung der Mikrospektrometergitter am Rasterkraftmikroskop

Mit Hilfe des Rasterkraftmikroskopes soll die Zahngeometrie verschieden prozessierter Mikrospektrometer an diversen lateralen Stellen und Resisttiefen ermittelt werden. Dazu ist es nötig, die Seitenwand der Spektrometerzähne zugänglich zu machen. Prinzipiell wäre die Vermessung zerstörungsfrei möglich, wenn der gesamte Spektrometerbaustein um 90° gekippt würde. Um beliebige Punkte auf dem gesamten Gitter anfahren zu können und eine gute Wiederholgenauigkeit zu garantieren, wurden die Gitter jedoch zum Vermessen von dem Substrat gelöst. In einer um 90° verkippten Lage, in der die Gitterzähne nach oben gerichtet sind, wird das Gitter auf eine erodierte Messinghalterung geklebt. Damit kann bei allen vermessenen Spektrometern die gleiche Lage auf 2 µm Versatz und circa 0,5 mrad Verkippung eingehalten werden. Dies stellt sicher, daß immer der entsprechende Gitterzahn vermessen wird. Maßabweichungen aufgrund von sich von Zahn zu Zahn ändernder Sollgeometrie sowie möglicher Maskenfehler werden dadurch ausgeschlossen. In Abbildung A.5a ist die Lage des auf die Halterung geklebten Spektrometergitters unter der AFM-Meßspitze in einer Prinzipskizze dargestellt. Abbildung A.5b zeigt eine Übersicht des AFM mit Isolierungen gegen mechanische und akustische Schwingungen, dem Meßkopf und der Probe.



Abb. A.5 a) Skizze des mit der Halterung verklebten Gitters.
b) Übersicht des AFM mit Schwingungsisolationstisch, Akustikisolationshaube, Meβkopf und Probe.

Um das Gitter vom Silizium-Substrat ablösen zu können, ist der Wafer vor dem Aufbringen des PMMA mit einer 30 nm dicken Kohlenstoffschicht und 2,5 µm Titan besputtert worden. Aufgrund der schlechten Haftung der Kohlenstoffschicht auf dem Silizium kann die Mikrostruktur nach der Entwicklung einfach abgehoben werden.

## A.8 Eingesetzte Meßgeräte

Die im Rahmen der Arbeiten zur ultratiefen Röntgenlithographie hergestellten Mikrostrukturen wurden mit einer Vielzahl von Meßgeräten untersucht. Diejenigen Meßergebnisse, die in der vorliegenden Arbeit beschrieben werden, wurden mit folgenden Geräten ermittelt:

Dilatometer (TMA)	Netzsch Thermomechan. Analyse TMA 402 Thermoanalyse, IMT
Gelpermeationschromatograph (GPC)	Waters Differential Refractometer 410
	Chromatographielabor, IMT
Großrechner	IBM AIX RS/6000 Power3 SMP SP High Node
	"Nighthawk"
	HIK, Forschungszentrum Karlsruhe
Optisches Mikroskop	Leitz UWM SKI 2D-Meßmikroskop
	Meßlabor, R. 121, IMT
Rasterelektronenmikroskop (REM)	Jeol JSM 6600 REM
	REM-Labor, R. 202, IMT
Rasterkraftmikroskop (AFM)	Digital Instruments Dimension 3100
• • •	Resistlabor, IMT
Tastschnittgerät	Tencor P-2 Long Scan Profiler
	Reinraum Mikrofertigung, IMT
Thermometer	Precision ama-digit ad 31 th
	Resistlabor, IMT
Waage	Sartorius Research R 200D
	Physikalisches Institut, Universität Bonn
Zugprüfmaschine	Dage Microtester 22, 20 kg Lastrahmen
	Kontaktierungslabor, IMT