Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 7215

Hochauflösende Röntgenlithografie zur Herstellung polymerer Submikrometerstrukturen mit großem Aspektverhältnis

T. Mappes, S. Achenbach, J. Mohr
Institut für Mikrostrukturtechnik

März 2006

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 7215

Hochauflösende Röntgenlithografie zur Herstellung polymerer Submikrometerstrukturen mit großem Aspektverhältnis

Timo Mappes*, Sven Achenbach, Jürgen Mohr

Institut für Mikrostrukturtechnik

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

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2006

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

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

ISSN 0947-8620

urn:nbn:de:0005-072151

Hochauflösende Röntgenlithografie zur Herstellung polymerer Submikrometerstrukturen mit großem Aspektverhältnis

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

von der Fakultät für Maschinenbau der
Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte

Dissertation

von
Dipl.- Ing. Timo Marcel Joachim Mappes
aus Mannheim

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Februar 2006

Hauptreferent: Prof. Dr. V. Saile
Korreferent: Prof. Dr. H. Reinecke

Kurzfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Prozess der röntgenlithografischen Polymer-Strukturierung hinsichtlich der Herstellung von Strukturen mit lateralen Maßen im Submikrometerbereich und Strukturhöhen von einigen Mikrometern und damit Aspektverhältnissen im Bereich von 10 und mehr weiterentwickelt.

In Schichtdicken von 2 ÷ 10 µm konnten durch systematische Analyse und Optimierung der Bestrahlungs- und Entwicklungsprozesse durch Synchrotronstrahlung mit λ_c = 0,4 nm Aspektverhältnisse der erzeugten Strukturen von größer 12 erzielt werden.

Dazu wurde eine Röntgenmaskentechnik auf Basis einer frei gespannten 1 µm dicken Siliziumnitridschicht mit 2 µm hohen Goldabsorbern eingeführt. Nach Optimierung des gesamten Prozesses zur Maskenherstellung konnten die Grenzen für die Elektronenstrahllithografie definiert werden. Durch die Einflüsse des Proximityeffekts müssen die CAD Werte der Strukturbreite bei Lithografie in PMMA um -100 ÷ 150 nm pro Kante linear gestreckt werden, um in den resultierenden Strukturen nominelle Werte zu erreichen. Lokal verjüngte Resiststege als Formen für die Galvanik können auf dem selben Substrat mit Toleranzen von ± 25 nm reproduzierbar in 2 µm hohe Goldabsorber mit minimalen Spaltbreiten von 75 nm übertragen werden.

Die für die geforderten Schichtdicken aus der Elektronenstrahllithografie erhältlichen Resistsysteme MicroChem 950k PMMA A11 und AllResist AR SX-P 6540 zeigen für Röntgenbestrahlungsdosen von über 1 kJ/cm^3 einen um den Faktor drei höheren Kontrast im Vergleich zu Bestrahlungsdosen unter diesem Wert.

Oberflächenspannungen bei der Trocknung nach dem Entwicklungsprozess begrenzen das erzielbare Aspektverhältnis in Abhängigkeit der Strukturhöhe für Säulen und Wände. Eine Erhöhung der Backtemperatur von 111°C auf 180°C für MicroChem 950k PMMA A11 erhöht die Stabilität der erzeugten Strukturen. Die Zugabe von 10 ppm Fluortensid in die Spülflüssigkeit bei der Entwicklung verringert den Strukturkollaps. Unter Verwendung einer Haftschicht aus Polyimid können bei diesen Strukturen auch bei lateralen Abmessungen von mehreren 10 µm Risse vermieden werden.

Der Proximityabstand bei der röntgenlithografischen Belichtung beeinflusst die Strukturqualität durch Beugung erheblich. Seine Verringerung von 100 µm auf 15 µm minimiert diese Auswirkungen.

Der in dieser Arbeit optimierte Prozess konnte erfolgreich angewendet werden, um für fluidische Applikationen reproduzierbar Submikrometerstrukturen mit Aspektverhältnissen größer 10 durch Röntgenlithografie zu generieren. Darüber hinaus ermöglicht der optimierte Prozess die Herstellung polymerer Formen für die Produktion metallischer Mikrostrukturen. Es wurden zum Beispiel in den polymeren Strukturen durch galvanische Abscheidung von Gold Strukturen mit einem Aspektverhältnis größer 12 bei lateralen Abmessungen um 500 nm hergestellt. Damit wird es möglich, SAW-Filter für deutlich höhere als die bisher üblichen Frequenzen im Batch-Verfahren zu realisieren. Ferner ist es mit diesem optimierten Prozess möglich, metallische Bandpassfilter mit hohem Aspektverhältnis für den Infrarotbereich mit scharfen Cut-Off-Frequenzen zu erstellen.

High Resolution X-Ray Lithography for the Production of Polymer Submicron Structures with High Aspect Ratio

Abstract

In this work the process for X-ray lithography in PMMA was further developed to generate structures in PMMA layers with lateral dimensions in the submicron range and heights of several micrometers resulting in aspect ratios of 10 and higher.

PMMA films of 2 ÷ 10 µm could be structured with aspect ratios up to more than 12 using Synchrotron radiation with λ_c = 0.4 nm after the systematic analysis and optimization of the development- and exposure process.

An X-ray mask technique using a free suspended membrane of 1 µm thick silicon nitride with 2 µm high gold absorbers was introduced. After optimizing the entire process for mask production, the limits of electron beam lithography could be determined. Due to the proximity effect, CAD data of lateral dimensions need to be shrunken by -100 ÷ 150 nm per edge in order to receive nominal values in the PMMA structures produced via lithography. Locally minimized walls of resist may be used as templates for electroplating to reproducible create minimal slit sizes down to 75 nm in 2 µm high gold absorbers with tolerances of ± 25 nm on the same substrate.

To spincoat the requested PMMA films, resist systems offered for electron beam lithography were used. Both examined resists, MicroChem 950k PMMA A11 and AllResist AR SX-P 6540, have a higher contrast in the dose regime above 1 kJ/cm^3 compared to the dose regime below this value.

Surface tension during drying as part of the development process limits the achievable aspect ratio as function of the actual structure height for walls and columns.

Rising the pre-bake temperature of MicroChem 950k PMMA A11 from 111°C to 180°C results in more stable structures. Adding 10 ppm fluoride tenside to the rinse bath during the wet development process reduces the structure collapse. Using an adhesion layer out of polyimide avoids cracks in the resist even for lateral dimensions of several 10 µm.

The proximity gap during X-ray exposure influences the structure quality via diffraction effects significantly. Reducing this gap from 100 µm to 15 µm minimizes the influence of this effect.

The process optimized in this study could be used to generate submicron structures for fluidic applications with aspect ratios more than 10. It enables the creation of polymer moulds and masks for the production of submicron structures in metals. By electroforming, e.g. gold structures with aspect ratios more than 12 and lateral dimensions around 500 nm were fabricated. This allows for batch-fabrication of SAW-filters for frequencies above the presently used ones. In addition the optimized process can be used to build metallic filters with high aspect ratios for the use as band-pass filters with sharp cut-off-frequencies in the infrared.

INHALTSVERZEICHNIS

1 Einleitung ... 1

2 Grundlagen ... 4
2.1 Stand der Technik ... 4
2.1.1 Das LIGA-Verfahren ... 4
2.1.2 Grenzen der Strukturierbarkeit ... 6
2.1.3 Optimierungsbedarf für Submikrometerstrukturierung ... 6
2.2 Resist ... 7
2.2.1 Entwicklungsvorgang ... 8
2.2.2 Resistsysteme für die Submikrometerstrukturierung ... 11
2.2.3 Entwicklungsraten ... 11
2.3 Maske ... 17
2.4 Bestrahlungsparameter ... 17

3 Sub-µm Prozess ... 19
3.1 Maske ... 19
3.1.1 Maskenmembran ... 19
3.1.2 Übersicht zum Prozess der Maskenherstellung ... 22
3.1.3 Herstellung der Maske ... 23
3.1.4 Proximity-Effekt bei der Elektronenstrahllithografie ... 24
3.1.5 Qualität der Strukturen auf der Maske ... 25
3.1.6 Demonstratormaske ... 28
3.2 Substratmaterialien und Probenbelackung ... 29
3.3 Entwicklungsprozess - Strukturkollaps ... 31
3.3.1 Berechnung der bei der Trocknung auftretenden Kräfte ... 32
3.3.2 Verbesserung der Strukturausbeute ... 37
3.4 Röntgenbeugung an den Absorberstrukturen der Maske ... 39
3.4.1 Beugungseffekte als Funktion des Proximityabstands bei Röntgenlithografie ... 42
3.4.2 Entwicklungssimulation ausgewählter Beugungseffekte ... 45
3.5 Strukturierung mit Versuchsresist in negativem Ton ... 47
3.6 Polymere Formen für die Mikrogalvanik ... 48
3.7 Leistungsfähigkeit des Prozesses ... 50

4 Applikationen und Anwendung der Prozesskette ... 51
4.1 SAW-Filter ... 51
4.2 Fluidik ... 52
4.3 Metallische Bandpassfilter ... 54
4.4 Photonische Kristalle ... 56

5 Zusammenfassung ... 58
5.1 Grenzen der Elektronenstrahllithografie ... 58
5.2 Parameter und Grenzen der Röntgenlithografie ... 59
5.3 Applikationen ... 60

6 Ausblick ... 62

7 Veröffentlichungen ... 63

8 Literatur 64
Anhang A 69

1 Einleitung

Die Mikrosystemtechnik wird als eine der Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts angesehen. Seit den 1990ern beobachtet man eine stetig voranschreitende Miniaturisierung von Sensoren und Aktoren, mit Eigenschaften, wie sie durch herkömmliche Bauteile nicht erfüllt werden können: Kleine Konstruktionsvolumina, gepaart mit hohen Funktionsdichten, geringem Verbrauch an Werkstoffen und Betriebsmitteln sowie kurzen Reaktionszeiten und hoher Verlässlichkeit auch unter extremen Bedingungen [Menz97].

Eingesetzt werden Mikrosysteme in der Telekommunikation, Informationstechnik und Medizintechnik sowie in der Kraftfahrzeugtechnik und Analytik. Mit hohen Anforderungen an Verlässlichkeit werden hierfür Systeme wie Tintenstrahldruckköpfe, Beschleunigungssensoren und Glasfaserkoppler [Wall02] in sehr hohen Stückzahlen gefertigt. In der Analytik kommen darüber hinaus Spektrometer [Last03], Blutzuckermessgeräte [Rieb06], Lab-on-Chip-Systeme [Gube04] sowie zugehörige Pumpen und Ventile zum Einsatz.

Die Mikrosystemtechnik bedient sich der stetigen Miniaturisierung von bekannten Funktionsprinzipien und Fertigungstechniken, dem „Top-Down-Prinzip“, zur Generierung von Bauteilen und Systemen mit funktionellen Größen im Mikrometerbereich. Die Abmessungen eines gesamten Mikrosystems inklusive Ansteuerung und Energieversorgung kann dabei durchaus im Zentimeterbereich liegen. Im Gegensatz dazu wird die Nanotechnik definiert über die Größe ihrer funktionellen Strukturen, mit Abmessungen von unter 100 nm oder deren Aufbau von der Atom- oder Molekülebene aus, bezeichnet als „Bottom-Up-Prinzip“, beziehungsweise auch über die Anwendung von neuartigen Phänomenen und Effekten, wie sie erst im Nanometerbereich auftreten.

Eine wichtige Entwicklungsrichtung ist die Verschmelzung von Mikro- und Nanotechnologie. Ein Weg dazu ist die Verkleinerung lateraler Dimensionen in den Submikrometerbereich. Gründe für die Tendenz zur Verkleinerung sind zum Beispiel neue, zukunftsweisende kommerzielle Anwendungen der Datenübertragung und biomedizinischen Analyse. Hierfür werden Strukturen mit lateralen Abmessungen im Submikrometerbereich sowie senkrechten Seitenwänden von mehreren Mikrometern Höhe gefordert. Bauteile oder gesamte Systeme welche diese Abmessungen verlangen, sind neben zwei- und dreidimensionalen photonischen Kristallen [John87] [Yabl87] in Polymerschichten [Ligu01], metallische Bandpassfilter [Fett03] und fluidische Bauteile für die Einzelmolekülanalyse [Mand05].

Eine hochauflösende Strukturierung ist mit Röntgenlithografie möglich. Zur Herstellung von Strukturen mit lateralen Dimensionen um 100 nm für elektronische Bauteile der Halbleiterindustrie ist Röntgenstrahlung im Wellenlängenbereich um 1 nm in Resistschichten unter 1 µm erfolgreich eingesetzt worden [Degu92]. Durch Modifizierung der Belichtungs- und Maskentechnik wurden höchste Auflösungen im Bereich weniger zehn Nanometer erreicht [Yang00]. Ein hohes Aspektverhältnis in höheren Schichtdicken, wie von den angestrebten Applikationen gefordert, ist mit dem dort verwendeten Prozess bisher jedoch nicht erreichbar.

Für Schichtdicken von mehreren 100 µm wurden Strukturen mit lateralen Abmessungen von bis zu wenigen Mikrometern und Strukturdetails um 200 nm mit Röntgenstrahlen im Wellenlängenbereich von 0,3 µm und darunter generiert [Menz97].

Für die Herstellung von polymeren Strukturen im Schichtdickenbereich um 10 µm mit lateralen Abmessungen unter 1 µm befinden sich die einsetzbaren Technologien in der Entwicklung und müssen für die Verwendung in der Submikrometerstrukturierung optimiert werden.

Ziel dieser Arbeit ist es deshalb, einen Prozess zu entwickeln, der die Herstellung von Strukturen für exemplarisch aufgeführte Applikationen durch Röntgenlithografie in polymere Resistfilme mit Höhen im Bereich von 10 µm und lateralen Abmessungen bis zu 400 nm ermöglicht. Dafür soll die am Institut für Mikrostrukturtechnik (IMT) und am Elektronenspeicherring ANKA vorhandene instrumentelle Ausstattung genutzt werden. Für diese Arbeit konnte dabei auf den Elektronenstrahlschreiber des IMT beziehungsweise an ANKA auf das Lithografiestrahlrohr Litho2 bei einer Elektronenenergie von 1,3 GeV zurückgegriffen werden.

Die zentrale Aufgabe ist es also, hohe Auflösung mit Lithografie in dicken Resistschichten bei hohem Aspektverhältnis für die Herstellung von Submikrometerstrukturen zu kombinieren. Weder die verfügbare Maskentechnologie, noch Prozessparameter wie sie aus der Röntgenlithografie zur Herstellung elektronischer Bauteile in Schichtdicken unter 1 µm bekannt sind, können für diese Zwecke übertragen werden und müssen daher neu erarbeitet werden.

Hierzu ist es nötig, ausgehend vom Stand der Technik, den sich ergebenden Optimierungsbedarf für die Submikrometerstrukturierung zu beschreiben (Kapitel 2). Das Resistverhalten, die Vorgehensweise zur Bestimmung der Entwicklungsraten und deren Ergebnisse werden erläutert. Die Folgen eines unterschiedlichen Kontrastverhaltens des Resists bei hoch- und niederdosiger Bestrahlung werden beschrieben. Die Anforderungen an eine Maske für Submikrometerstrukturierung mit Röntgenlithografie werden aufgeführt.

Basierend auf diesen Grundlagen ist es die Aufgabe dieser Arbeit einen optimierten Prozess zur Submikrometerlithografie zu entwickeln. Die notwendigen Arbeiten und Ergebnisse werden in Kapitel 3 beschrieben. Das erste Unterkapitel setzt sich mit der Herstellung der Maske im Allgemeinen und der Analyse der Absorberstrukturen mit der Bestimmung der optimalen Parameter für die Elektronenstrahllithografie im Speziellen auseinander. Im folgenden Teil werden die verwendeten Substratmaterialien und die Belackung der Proben erläutert. Anschließend wird der Entwicklungsprozess analysiert und verschiedene Ansätze zur erfolgreichen Optimierung der Strukturintegrität von polymeren Mikrostrukturen mit hohem Aspektverhältnis diskutiert. Die theoretische Grenze für die Strukturierbarkeit über dem Aspektverhältnis als Funktion der Strukturhöhe wird theoretisch analysiert und diskutiert. Die Röntgenbeugung an Absorberstrukturen der Maske ist ein entscheidender Faktor, der die Strukturqualität beeinflusst. Sie wird in Abhängigkeit des Proximityabstands von Maske zu Substrat experimentell ermittelt und theoretisch analysiert. Im Weiteren wird die erfolgreiche Anwendung der generierten polymeren Strukturen als Formen für die Submikrometergalvanik mit hohen Aspektverhältnissen aufgezeigt. Abschließend wird die Leistungsfähigkeit des Prozesses zusammengefasst.

Unter Anwendung der in der Arbeit optimierten Prozesskette wird in Kapitel 4 die Herstellung von ersten Demonstratoren dargestellt. Die Erzeugung von polymeren Strukturen zur Herstellung von SAW Filterstrukturen wird erläutert. Darauf folgt die Vorstellung der Fertigung von fluidischen Komponenten mit Submikrometerabmessungen und hohen Aspektverhältnissen, zur Anwendung in der Einzelmolekülanalyse und Zelltrennung und dem somit erstmals möglichen Studium des Strömungsverhaltens in diesen Dimensionen. Im Weiteren wird die Herstellbarkeit von Goldgittern als Bandpassfilter mit bisher nicht erreichbaren Aspektverhältnissen beschrieben. Das Kapitel schließt mit einer Prozessanalyse zur Herstellbarkeit von photonischen Kristallen in Polymerschichten.

Die vorliegende Arbeit wird im Kapitel 5 zusammengefasst und Ansätze für das weitere Vorgehen auf diesem Gebiet werden in Kapitel 6 aufgeführt.

2 Grundlagen

Die Röntgentiefenlithografie stellt einen Prozessschritt des LIGA Verfahrens [Beck85] dar. Typischerweise wird Synchrotronstrahlung eines Elektronenspeicherrings zur Strukturierung von Resistschichten auf Polymerbasis mit Dicken von 100 µm bis 3000 µm verwendet [Pant98]. Masken mit Goldabsorbern von über 20 µm Dicke schatten hierbei harte Röntgenstrahlen mit Wellenlängen von 0,3 nm und kleiner lokal ab. Dies ermöglicht die Strukturierung von isolierten Polymerstrukturen mit lateralen Abmessungen im Bereich weniger Mikrometer. Somit erreicht die Röntgentiefenlithografie ein sehr großes Verhältnis von Strukturhöhe zu kleinster Strukturbreite (Aspektverhältnis). Nahezu senkrechte Seitenwände von optischer Qualität [Ache00] sowie eine freie Gestaltung des lateralen Designs ermöglichen die Generierung komplexer mechanischer, mikro-optisch-elektro-mechanischer Systeme (MOEMS) und bio-medizinischer, fluidischer Bauteile.

2.1 Stand der Technik

Röntgenstrahlung im Wellenlängenbereich um 1 nm wurde erfolgreich zur Realisierung lateraler Dimensionen im Submikrometerbereich für die Herstellung elektronischer Bauteile eingesetzt. Bei den damit strukturierbaren Resistdicken handelt es sich jedoch in der Regel um sehr dünne Filme, wie sie in der Halbleiterindustrie benötigt werden: Strukturen mit Abmessungen um 100 nm werden in chemisch verstärktem Resist mit Schichtdicken von 0,3 µm bis 1 µm unter Verwendung von Maskenabsorbern aus Ta und TaSi mit Absorberhöhen von bis zu 0,65 µm erzeugt [Degu92] [Reyn99]. Höchste Auflösung im Bereich weniger zehn Nanometer Linienbreite wird durch so genanntes Proximity-Printing unterhalb der Diffraktionsgrenze [Vlad99], an eigens dafür gebauten Strahlrohren und mit phasenschiebenden Masken [Whit92] [Yang00] erzielt.

Darüber hinaus werden lithografisch mit weicher Röntgenstrahlung in dünnen Resistfilmen polymere Ätzmasken für Siliziumdioxid hergestellt, mit welchen in GaAs durch reaktives Ionenätzen Mikrostrukturen hergestellt werden [DiFa04]. Weiche Röntgenstrahlung wurde auch zur Strukturierung im Submikrometerbereich von Resist auf Basis von Polymethylmethacrylat (PMMA) von mehreren Mikrometern Höhe verwendet, jedoch wurde hier eine nur bedingte Seitenwandsteilheit beobachtet [Cuis99].

Kleine Strukturdimensionen sind in geringen Strukturhöhen auf die beschriebenen Weisen herstellbar, die dafür verwendeten Techniken sind jedoch für die Aufgabenstellung dieser Arbeit nicht übertragbar. Insofern müssen Überlegungen angestellt werden, in wie weit die geforderten Strukturen mit Röntgentiefenlithografie, dem ersten Schritt des LIGA-Verfahrens, hergestellt werden können.

2.1.1 Das LIGA-Verfahren

Das LIGA-Verfahren wurde Anfang der 1980er im Forschungszentrum Karlsruhe entwickelt, mit dem Ziel der kostengünstigen Fertigung sehr kleiner Düsen für die Uranisotopentrennung [Beck85]. Seitdem werden komplexe Mikrosysteme für Anwendungen insbesondere im Be-

reich der Optik [Ande90] [Nazm05] beziehungsweise hochpräziser mechanischer Bauteile [Meye05] hergestellt.

Als Akronym steht das Wort LIGA für die drei wesentlichen Schritte des Verfahrens, Röntgentiefen**Li**thografie, **G**alvanik und **A**bformung. Abb. 2-1 zeigt schematisch die wesentlichen Prozessschritte des LIGA-Verfahrens zur Herstellung von Mikrostrukturen.

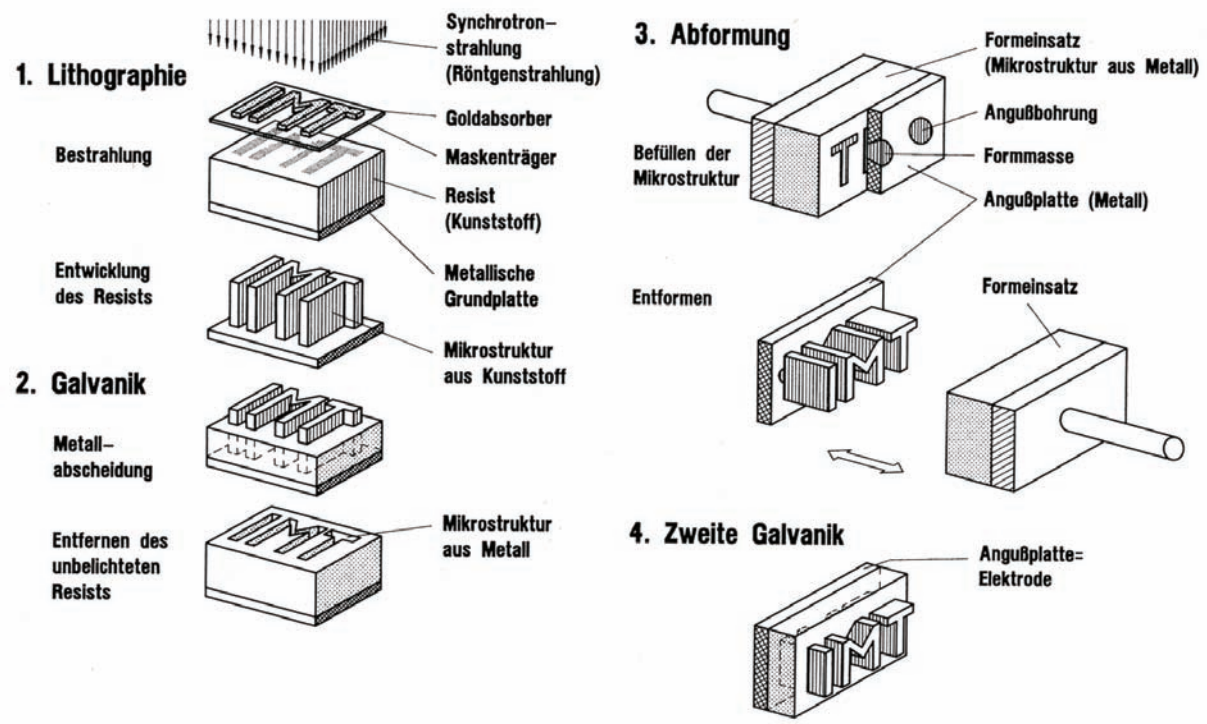


Abb. 2-1 Wesentliche Prozessschritte des LIGA-Verfahrens [Menz97].

Die primäre Strukturerzeugung mittels Röntgentiefenlithografie bedient sich dabei energiereicher, hochparalleler und hochintensiver Strahlung aus einem Speicherring. Die charakteristische Energie des hierfür verwendeten Röntgenspektrums liegt typischerweise bei 1,2 bis 4,0 keV, entsprechend einer Wellenlänge von 1 nm bis 0,3 nm. Über Schattenprojektion werden mit dieser Strahlung Absorberstrukturen einer Maske in einen Röntgenresist abgebildet. Als Resist wird ein strahlungsempfindliches Polymer verwendet. Zum Einsatz kommt hier für Abbildungen im positiven Ton typischerweise Polymethylmethacrylat (PMMA) in Schichtdicken von einigen hundert Mikrometern bis zu wenigen Millimetern. Diese Schichten werden auf ein mechanisch stabiles Substrat, zum Beispiel einen Wafer, als Träger aufpolymerisiert oder aufgeklebt. Jene Substrate werden dicht hinter einer Maske positioniert, die die Strahlung an den Stellen abschattet, an denen Strukturen aus stark absorbierendem Material aufgebracht sind. In den Resistbereichen, die von der Strahlung getroffen werden, wird durch einen durch die Röntgenphotonen indirekt initiierten Hauptkettenbruch das Molekulargewicht des PMMA um über drei Größenordnungen vermindert. Ein organischer Entwickler löst diese modifizierten Polymerbereiche selektiv gegen die unbestrahlten Bereiche [ElKh93]. Am IMT wird hierfür GG-Entwickler [Ghic82] bei Raumtemperatur verwendet. Diese Vorgehensweise ermöglicht das Generieren von nahezu vertikalen Wänden mit optischer Qualität bei Strukturhöhen bis zu wenigen Millimetern und Strukturabweichungen im Submikrometerbereich [Ache00a].

Die so hergestellten Strukturen können als direktlithografische Bauteile verwendet werden [Nazm04], oder dienen als Form für die weitere Prozessierung.

Ausgehend von einer metallisierten Grundplatte können die Kavitäten zwischen den isolierenden Polymerstrukturen galvanisch befüllt werden. Die so erzeugte metallische Komplementärstruktur kann direkt als Endprodukt verwendet werden [Beck85] [Meye05] oder dient als Werkzeug in einem anschließenden Abformprozess.

Die Abformung über Prägeverfahren [Heck04], Spritzguss [Wall02] oder Reaktionsguss ermöglicht die kostengünstige Herstellung großer Stückzahlen polymerer Mikrostrukturen, die ihrerseits bei Bedarf als Form für eine zweite Galvanik oder für die Herstellung von keramischen Bauteilen [Baue02] dienen können.

Mittels einer Verkippung von Maske und Substrat während der Bestrahlung sind neben vertikalen Seitenwänden auch definiert gekippte Wände herstellbar.

2.1.2 Grenzen der Strukturierbarkeit

Mit dem LIGA-Verfahren können auf die beschriebene Weise an größeren Bauteilen mit Schichtdicken mehrerer hundert Mikrometer Strukturdetails um 200 nm abgebildet werden [Last03]. Freistehende Strukturen sind jedoch nur mit minimalen Abmessungen von wenigen Mikrometern herstellbar.

Die Erwärmung der Maskenmembran während der Bestrahlung sowie die Erwärmung des bestrahlten Resists limitieren die Genauigkeiten der Übertragung. In nominell unbestrahlten Bereichen des Resists wird durch Sekundäreffekte Dosis eingetragen. Diese werden damit beim Entwicklungsvorgang ebenfalls angegriffen. Die selektive Löslichkeit des unterschiedlich stark bestrahlten Resists im zugehörigen organischen Entwickler bildet sich als Kontrast des Systems ab. Sekundärstrahlung aus der Maskenmembran beziehungsweise aus dem Substratgrund kann somit zur Verrundung der Kanten, zu Hinterschnitten im Substratgrund und zu Haftungsproblemen der Strukturen führen. Diese Sekundäreffekte rufen einen Strukturverlust von ungefähr 100 nm pro Kante hervor [Ache00a]. Bei lateralen Abmessungen im Bereich mehrerer Mikrometer ist dieser Verlust für die entsprechenden Anwendung tolerierbar, für die Lithografie im Submikrometerbereich müssen jedoch Verfahren gefunden werden, die Strukturverluste in dieser Größenordnung vermeiden.

2.1.3 Optimierungsbedarf für Submikrometerstrukturierung

Für Röntgenlithografie zur Herstellung von Submikrometerstrukturen müssen alle wesentlichen Prozessschritte der herkömmlichen Röntgentiefenlithografie an die jeweiligen Randbedingungen angepasst werden. Der Resist muss für die Eignung zur Generierung von Strukturen mit lateralen Abmessungen unter 1 µm getestet und charakterisiert werden. Die Maskentechnik muss in Bezug auf Materialwahl und Erzeugung der Absorberstrukturen optimiert werden. Die Bestrahlung des Resists muss so ausgeführt werden, dass eine möglichst hohe Auflösung der Strukturen der Maske erzielt wird; nennenswerte Einflüsse auf die Strukturqualität durch sekundäre Effekte müssen vermieden werden. Der Entwicklungsprozess muss

für die Submikrometerstrukturierung in seinen Auswirkungen analysiert und angepasst werden, um eine möglichst hohe Ausbeute der erzeugten Strukturen und Bauteile zu erreichen.

2.2 Resist

PMMA ist der in der Röntgentiefenlithografie am meisten genutzte Resist. Er wurde intensiv bezüglich Empfindlichkeit und Kontrast untersucht [Mohr88] [ElKh93] [Ache00a] und zeichnet sich durch einen hohen Kontrast bei jedoch geringer Empfindlichkeit aus. Aufgrund des hohen Kontrasts ist PMMA für die Herstellung von Submikrometerstrukturen besonders geeignet.

In der Röntgentiefenlithografie werden Resistschichten in der Höhe von mehreren hundert bis wenigen tausend Mikrometern auf das Substrat in gelöster Form gegossen und anschließend ausgebacken, direkt auf dem Substrat polymerisiert oder in Form von Plättchen geklebt.

Für die in der Submikrometerstrukturierung geforderten Resisthöhen von 0,5 µm bis 10 µm ist dies nicht möglich, da beim Klebeprozess bereits die Klebeschicht in dieser Größenordnung liegt und über eine Polymerisationsreaktion hierfür keine homogene Schichtdicke realisierbar ist. Deshalb werden die Resistschichten aufgeschleudert (Spin-coating). PMMA-Lösungen, die sich für das Aufschleudern eignen, unterscheiden sich in ihren physikalischen Parametern von Bulkmaterial, insbesondere in ihrem Molekulargewicht, und mussten daher untersucht werden um die optimalen Parameter zur Strukturierung zu bestimmen.

Das Entwicklungsverhalten des Resists stellt einen zentralen Prozessschritt des Strukturierungsverfahrens dar. Daher wird der Entwicklungsvorgang des Positivresists PMMA, dessen Molekülstruktur in Abb. 2-2 dargestellt ist, im Weiteren beschrieben.

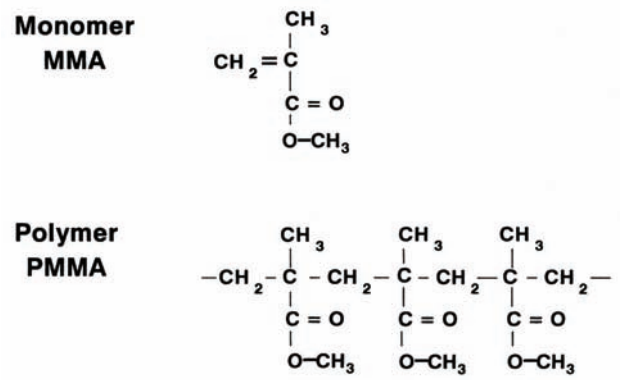


Abb. 2-2 Molekülstrukturen des Monomers Methylmethacrylat, MMA, und des daraus hergestellten Polymers Polymethylmethacrylat, PMMA [Menz97].

2.2.1 Entwicklungsvorgang

Bei der Bestrahlung von PMMA wird in den belichteten Bereichen des Resists durch die Röntgenphotonen indirekt ein Hauptkettenbruch des Polymers hervorgerufen.

Die auf das PMMA treffenden Röntgenquanten mit Energien im keV-Bereich werden über den Photoeffekt in einzelnen Atomen absorbiert und lösen dort hochenergetische Photo- und Auger-Elektronen aus. In einer Kaskade wird deren Energie nach und nach auf andere Moleküle oder Molekülbausteine und auf sekundäre Elektronen übertragen, die ihrerseits zu weiteren Anregungen in der Lage sind, bis nur noch thermische Energie verbleibt. Schließlich bleiben nur noch ionisierte und angeregte Moleküle sowie thermische Elektronen zurück [Menz97].

Beim Resist PMMA erfolgt durch die beschriebene Anregung eine Abspaltung der Esterseitenkette, so dass eine radikalische Estergruppe und ein radikalisches C-Atom in der Polymerkette vorliegen (vergleiche Abb. 2-3). An dem radikalischen C-Atom erfolgt der Bruch der Kette in einen über eine Doppelbindung abgesättigten Teil, der sich von jenem C-Atom aus bildet, sowie in einen radikalischen Teil. Übrig bleiben die verkürzte stabile Polymerkette, die radikalische Polymerkette und die radikalische Esterkette. Letztere können miteinander oder mit anderen Radikalen zu stabilen Molekülen reagieren [Menz97].

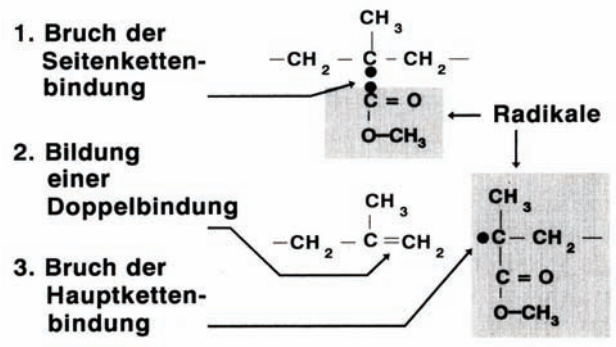


Abb. 2-3 Beispiel für den Verlauf eines Hauptkettenbruchs bei der Bestrahlung von PMMA [Menz97].

Ein direkter Hauptkettenbruch stellt bei der Bestrahlung ein selteneres Ereignis dar. Der auch bekannte gegenläufige Prozess einer strahleninduzierten Vernetzung spielt bei PMMA im hier betrachteten Dosisbereich eine vernachlässigbare Rolle.

In Abhängigkeit der eingetragenen Dosis D kommt es somit zur Senkung des Molekulargewichts M_W in diesen Bereichen. Ein organischer Entwickler kann diese Bereiche selektiv gegen unbestrahlte Bereiche herauslösen.

Das Entwicklungsverhalten von Polymeren kann beschrieben werden als die Bewegung von zwei Grenzschichten [Tuyi77]. Gegeneinander abgetrennt sind hier drei Bereiche: Die Schicht des glasartigen Feststoffbereichs des unangegriffenen Resists gegen den gelartigen Bereich des angelösten aber noch verknäulten Polymers sowie diese gegen den Flüssigkeitsbereich des Entwicklers mit dem Polymer im freien Zustand. Die Bereiche können getrennt werden durch diskrete Änderungen in der Lösungsmittelkonzentration, der Viskosität,

in den mechanischen Eigenschaften und im Brechungsindex *n*. Der osmotische Druck sorgt an der Flüssigkeits-Gel-Grenzschicht für den Austritt der Moleküle mit einer bestimmten Abtragsrate aus der Gelschicht. Der Abfall des Diffusionskoeffizients des Lösemittels im Polymer bestimmt die Gel-Glas-Grenzschicht.

Das Ficksche Diffusionsgesetzt lässt eine kinematische Beschreibung des Quell- und Löseverhaltens zu. Man unterscheidet hierbei zwei Fälle:

Einen abtragsratenkontrollierten Entwicklungsprozess im quellenlimitierten Fall. Hierbei bestimmt die Abtragsrate, die Resist-„Quelle“, den Materialabtrag in der Flüssigkeits-Gel-Grenzschicht. Die Polymerkonzentration liegt dabei in der Flüssigkeits-Gel-Grenzschicht unter der Konzentration in der Flüssigkeitsschicht, der Abtransport des gelösten Polymers ist damit gewährleistet.

Abhängig von den Strömungsbedingungen in der Flüssigkeitsschicht kann die Polymerkonzentration nahe der Gel-Grenzschicht während des Entwicklungsvorgangs auf den Wert der Gelschicht ansteigen. Dies hat zur Folge, dass nicht alles gelöste Material abtransportiert werden kann. Man spricht dann vom diffusionskontrollierten Fall, der strömungslimitiert ist.

Die Fähigkeit des Lösemittels zur Solvatisierung des Resist ist zunächst entscheidend für die Entwicklungsgeschwindigkeit. Hierzu muss Lösemittel in den Resist diffundieren. Nach [Dole78] geschieht dies im Wesentlichen durch aktivierte Diffusion: Die thermische Bewegung der Makromoleküle bewirkt das Entstehen freier Volumina im Polymer, welche nach Überwinden einer Energieschwelle vom Lösemittel befüllt werden. Nötig wird diese Aktivierungsenergie zur Weitung der mittels sekundärer van-der-Waals-Kräfte verbundenen Polymerketten für das Hindurchdiffundieren sowie zur Schaffung neuer freier Volumina. Der Diffusionskoeffizient stellt sich daher als Funktion der Polymerstruktur des Resists, der Entwicklungstemperatur und der Molekülgröße des Entwicklungsmediums dar. Das hohe Molekulargewicht M_W quervernetzter Resiste und große Entwicklungsmoleküle reduzieren demnach den Diffusionskoeffizienten.

Ein gegebenes Resist/Entwickler-System wird durch folgende Parameter bestimmt [Ache00a]:

- Empfindlichkeit σ des Resists für strahlenchemische Veränderungen. Eine große Empfindlichkeit ermöglicht geringe Bestrahlungsdosen.

- Kontrast γ. Der Kontrast beschreibt den Einfluss des Dosiseintrags auf die Entwicklungsgeschwindigkeit. Er ist definiert über die Dosis D_i, bei der bei Positivresist kein Abtrag mehr stattfindet und die Dosis D_b, bei welcher der Resist komplett gelöst wird zu:

$$\gamma = \frac{1}{\log\left(D_b / D_i\right)}. \tag{2.1}$$

Typische Werte für γ liegen zwischen 1 und 3. Dabei spiegelt ein hoher Wert eine starke Selektivität wieder und damit ein großes Verhältnis der Entwicklungsgeschwindigkeiten im bestrahlten zum unbestrahlten Bereich.

- Abtragsrate R, auch bezeichnet als Entwicklungsgeschwindigkeit.

Wie eingangs erläutert bewirkt die Absorption von Röntgenquanten bei der Bestrahlung von PMMA eine elektronische Anregung, die zur Abspaltung von Seitenketten des Polymers führt. Diese freien Radikale rufen einen Hauptkettenbruch hervor, der zur Bildung von Kohlenstoff-Doppelbindungen führt.

Beschrieben werden kann die chemische Wirkung der einfallenden Strahlung durch die Anzahl der Hauptkettenbrüche je 100 eV absorbierter Dosis $G(s)$. Nach [Char60] ergibt sich das zahlenmittlere Molekulargewicht nach der Bestrahlung $M_{n,b}$ [g/mol] mit dem zahlenmittleren Molekulargewicht des unbestrahlten Resists $M_{n,0}$ [g/mol], der im Resist deponierten Dosis D [eV/g] und der Avogadro-Konstanten N_A [1/mol] zu:

$$M_{n,b} = \left(\frac{1}{M_{n,0}} + \frac{G(s) \cdot D}{100 \ N_A} \right)^{-1} \tag{2.2}$$

In der Röntgenlithografie wird PMMA mit hohem Molekulargewicht in unbestrahltem Zustand eingesetzt, der erste Summand der Gleichung (2.2) geht daher gegen Null. Mit dem Proportionalitätsfaktor c_1 kann daher Gleichung (2.2) vereinfacht werden zu:

$$M_{n,b} \approx \frac{c_1}{D} \tag{2.3}$$

mit

$$c_1 = \frac{100 \cdot N_A}{G(s)} . \tag{2.4}$$

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, ergibt nach [Brew80] mit dem Materialparameter des Resist/Entwickler-Systems β die empirische Formel (2.5). Mit Gleichung (2.3) liefert dies Gleichung (2.6).

Es gilt:

$$\frac{R_b}{R_0} = \frac{M_b^{-\beta}}{M_0^{-\beta}} \tag{2.5}$$

$$\approx \left(\frac{D}{c_1} \cdot M_0 \right)^{\beta} . \tag{2.6}$$

Ein größeres Molekulargewicht des unbestrahlten Resists bedingt eine höhere Selektivität R_b/R_0. Bei gegebener Selektivität lässt sich mit steigendem M_0 die erforderliche Dosisdeposi-

tion verringern und damit die Empfindlichkeit erhöhen. Daher ist ein möglichst hohes Molekulargewicht in der Röntgentiefenlithografie wünschenswert.

Ein Resist/Entwickler-System weist als feste Materialparameter die Abtragsrate und das Molekulargewicht des unbestrahlten Resists auf, so dass sich Gleichung (2.6) mit der Materialkonstanten κ nach [Brew80] vereinfachen lässt zu:

$$R_b \approx \kappa \cdot D^{\beta} \tag{2.7}$$

entsprechend $\kappa = R_0 \cdot \left(M_0 / c_1\right)^{\beta}$. β wird als Kontrast des Systems bezeichnet.

2.2.2 Resistsysteme für die Submikrometerstrukturierung

Als Standardsystem in der Röntgenlithografie werden PMMA-Resiste verwendet, die in ihrem Kontrast optimiert wurden. Während PMMA als im positiven Ton arbeitender Resist für den überwiegenden Teil der Anwendungen geeignet ist, wäre ein im negativen Ton arbeitender Resist für ausgewählte Applikationen wünschenswert. Dies gilt insbesondere, da die Herstellungsverfahren für die Absorber der Maske unterschiedliche Limits für die Generierung kleinster Strukturen in verschiedenen Tönen zeigen. Die Option der Wahl des entsprechenden Resisttons würde das Ausreizen der Strukturierungsmöglichkeit bis an die jeweilige niederere Grenze erlauben.

Für hochauflösende Anwendungen der Elektronenstrahllithografie werden Resistsysteme angeboten, die in ihrem Kontrast an die Verfahren der Dünnschichttechnologie angepasst sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurden solche Resiste untersucht und deren Prozessierung auf die Verwendung in der Röntgenlithografie optimiert.

MicroChem 950k PMMA A11 ist ein Resist mit 11% Feststoffanteil (Molekulargewicht M_W = *950 000* g/mol), gelöst in Anisol. Bei SX AR-P 6510.14 handelt es sich um einen Experimentalresist der Firma AllResist GmbH, PMMA ist hier gelöst in Methoxypropylacetat (PMA) und Methylethylketon (MEK).

Bei SX AR-N 4400 handelt es sich um einen Experimentalresist im negativen Ton von AllResist, basierend auf Novolak-Naphtochinondiazid, gelöst in Methoxypropylacetat. Dies ist ein Vorläufer des sich nun im Handel befindlichen CAR-44.

2.2.3 Entwicklungsraten

Basierend auf den obigen Überlegungen wurde die Entwicklungsrate für aufgeschleuderte Resistsysteme auf PMMA Basis (MicroChem 950k PMMA A11, AllResist AR SX-P 6510.14) sowie das Novolak-System (AllResist AR SX-N 4400/33.1) untersucht, um geeignete Bestrahlungs- und Entwicklungsparameter zu bestimmen.

Für die beiden PMMA-Resiste wurden die Entwicklungsraten im Bereich von 0,1 kJ/cm^3 bis 6 kJ/cm^3 für GG-Entwickler bei Raumtemperatur gemessen. Der in negativem Ton arbeitende Novolak-Resist wurde mit 0,2 kJ/cm^3 bis 0,6 kJ/cm^3 bestrahlt und danach gebacken (post-

exposure-bake: PEB). Die Entwicklung erfolgte, wie vom Hersteller empfohlen, mit dem Entwickler AR 300-26, verdünnt 1:1 mit deionisiertem Wasser.

Hierzu wurden Wafer mit Resistfilmdicken von 5 µm bis 10 µm auf jeweils mehreren Quadratmillimetern belichtet (vergleiche Anhang A.1). Parallel wurden dabei mit acht variierenden Dosen je vier Bereiche im Resist identisch bestrahlt. Die Bestrahlungen wurden bei 1,3 GeV am ANKA Strahlrohr Litho3 ausgeführt. Die Gesamtdicke der Beryllium-Vakuumfenster dieses Weißlichtstrahlrohrs beträgt 225 µm. Bei einer Elektronenenergie von 1,3 GeV liegt das verwendete Spektrum um die charakteristische Wellenlänge λ_c = *1,41* nm.

Dieses Strahlrohr erlaubt ein einfacheres Handhaben der Proben und zeigt ein vergleichbares Spektrum wie das für die Submikrometerstrukturierung verwendete Strahlrohr Litho2 (siehe Kapitel 2.4), vergleiche Abb. 2-4.

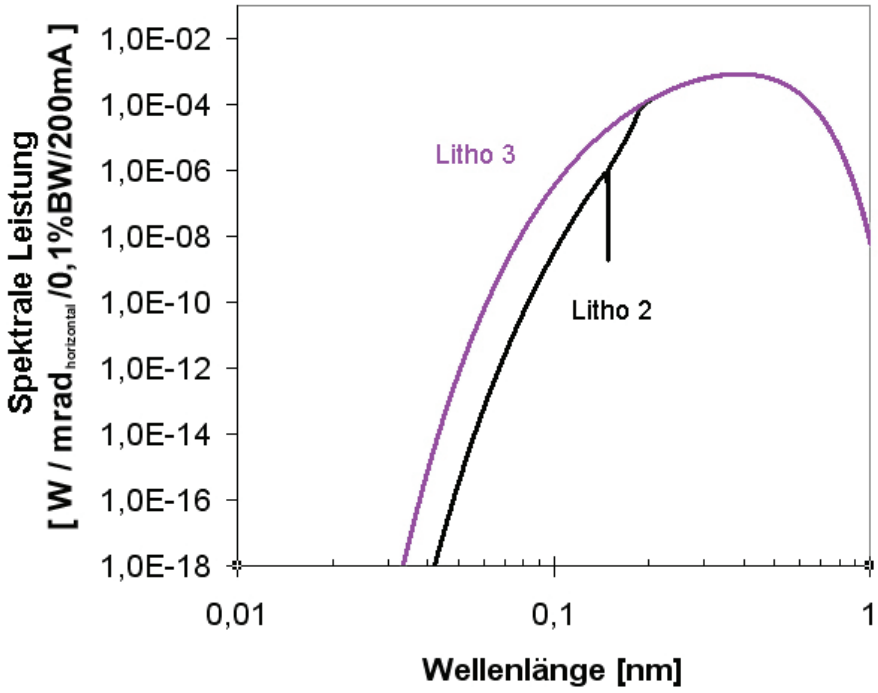


Abb. 2-4 Spektrale Leistung der Strahlrohre Litho2 (schwarz) und Litho3 (violett) an der Angströmquelle Karlsruhe ANKA des Forschungszentrum Karlsruhe bei 1,3 GeV, jeweils unmittelbar vor Auftreffen der Strahlung auf die Maske. Nur für Wellenlängen kleiner 2 Å ist ein geringer Unterschied in der spektralen Energie der beiden Strahlrohre zu erkennen.

Die Dosisverteilung nimmt dabei nach Abb. 2-5 für die verschiedenen Filtersets in der Vertikalen um 7 ÷ 20 % in jeder Probe ab. In erster Nährung gestattet dies die Annahme eines linearen Entwicklungsfortschritts über die Zeit bei einer gegebenen abgelagerten Dosis. Proben mit unterschiedlicher abgelagerter Dosis wurden über gleiche Zeiten in GG tauchentwickelt, für 2 min in BDG getaucht und für weitere 2 min in deionisiertem Wasser gespült. Danach wurden die Proben getrocknet und mit einem Profilometer in der Tiefe beziehungsweise verbleibenden Höhe gemessen.

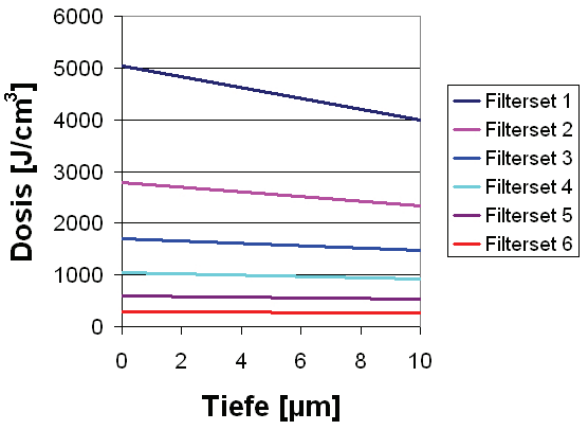


Abb. 2-5 Dosisverteilung über die Tiefe für sechs verschiedene Filtersets bei der Abtragsmessung. Berechnung nach [Meye02]. Die Dosis zeigt sich dabei zu 80 ÷ 93 % homogen über die Tiefe.

Zur Untersuchung der Linearität der Entwicklung wurden Proben mit Resistschichten von je 10 µm MicroChem 950k PMMA A11 und AllResist SX AR-P 6510.14 mit einer Stegmaske mit Linien von 5 mm Breite und 60 mm Länge mit derselben Dosis von 4 kJ/cm^3 bestrahlt. Die Wafer wurden danach jeweils in sechs Teile vereinzelt und für unterschiedliche Zeiten entwickelt. Um den Einfluss der Stopperlösung von 2 min BDG auf die Linearität des Entwicklungsfortschritts zu kompensieren, wurden die ersten Proben von nominell 0 min GG Entwicklung für 5 Sekunden in GG getaucht, um die Oberfläche zu benetzen, und anschließend 2 min in BDG gelegt und darauf 2 min in deionisiertem Wasser gespült. Für beide PMMA-Resiste konnte bei den so prozessierten Proben eine entwickelte Tiefe von 2,5 ± 0,2 µm gemessen werden. Dieser Wert wurde als nominelle Entwicklungszeit 0 min angenommen, da so der Abtragsbeitrag der Stopperlösung BDG für die Rechung kompensiert werden konnte.

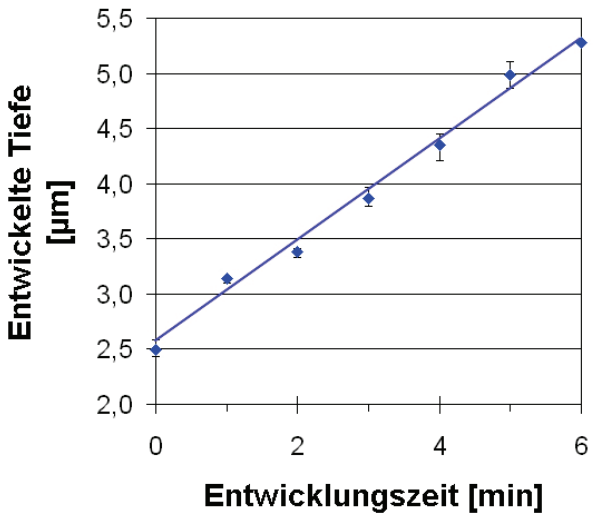


Abb. 2-6 Entwicklungsfortschritt bei AllResist SX AR-P 6510.14, Proben bestrahlt mit 4 kJ/cm^3. Entwickelte Tiefe über Entwicklungszeit in GG, alle Proben nach GG Tauchentwicklung für 2 min in BDG gestoppt und 2 min in deionisiertem Wasser gespült.

Abb. 2-6 zeigt exemplarisch den linearen Entwicklungsfortschritt für SX AR-P 6510.14. Während 950k PMMA A11 sich in der Entwicklung auf gleiche Weise linear verhält, wurde bei SX AR-P 6510.14 nach der Bestrahlung, aber noch vor der Entwicklung, ein Schrumpf in der

verbleibenden Höhe der bestrahlten Bereiche von 5,2 ± 0,4 % bei 10 µm Resisthöhe festgestellt. Da die genauere chemische Zusammensetzung des Experimentalresist vom Hersteller nicht angegeben wird, konnte dem Grund für diesen Schwund nicht nachgegangen werden.

Zur Validierung des Verfahrens wurden aufgeklebte Plättchen aus PMMA GS-233 der Firma Röhm von 300 µm Dicke auf gleiche Weise bezüglich ihres Abtragverhaltens in den oberen 10 µm untersucht. Ein Kontrast $\beta = 3{,}9 \pm 0{,}1$ mit $\kappa = (3{,}6 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-3}$ wurde auf diese Weise bestimmt. Diese Werte sind vergleichbar zu Messungen, bei denen als charakteristische Größe der Gewichtsverlust von flutbestrahlten und in GG entwickelten 200 µm dicken Resistplättchen aus demselben Material bestimmt wurde ($\beta = 4{,}0 \pm 0{,}2$ und $\kappa = (3{,}5 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-3}$) [Pant98a]. Beide Meßmethoden sind damit wechselseitig austauschbar.

Um Einflüsse von Sekundärstrahlung aus dem Substrat auf die berechnete Dosis auszuschließen, wurden in einer weiteren Versuchsreihe die zu qualifizierenden Resiste auf 300 µm dicke Plättchen aus PMMA aufgeschleudert, welche ihrerseits auf Siliziumwafer aufgeklebt worden waren. Die Ergebnisse der mit diesen Proben gewonnenen Abtragsraten lagen innerhalb der Fehlertoleranzen von Messungen ohne PMMA-Plättchen als Untergrund.

Die Entwicklungsraten für ein gegebenes Resist/Entwickler-System hängen bei festen Randbedingungen wie Temperatur und gegebener Strömung im Entwicklerbad ausschließlich von der abgelagerten Dosis ab. Abb. 2-7 zeigt die Entwicklungsrate R als eine Funktion der abgelagerten Dosis D für die beiden untersuchten PMMA-Resistsysteme im Vergleich zum Standardresist GS-233. Die Entwicklungsrate differiert um mehr als zwei Größenordnungen für eine abgelagerte Dosis von 0.2 kJ/cm^3 und 4 kJ/cm^3. Proben, die bei einer Dosis von 4 kJ/cm^3 bestrahlt worden sind, entwickeln mit ungefähr 1 µm/min, wogegen Proben mit einer Dosis von 2 kJ/cm^3 in der Entwicklungsgeschwindigkeit eine Größenordnung darunter liegen.

Das Entwicklungsverhalten wird gemäß Kapitel 2.2.1 angenähert durch:

$$R = \kappa \cdot D^{\beta} \tag{2-8}$$

Der Kontrast β lässt sich bei doppeltlogarithmischem Auftrag als die Steigung der Geraden ermitteln.

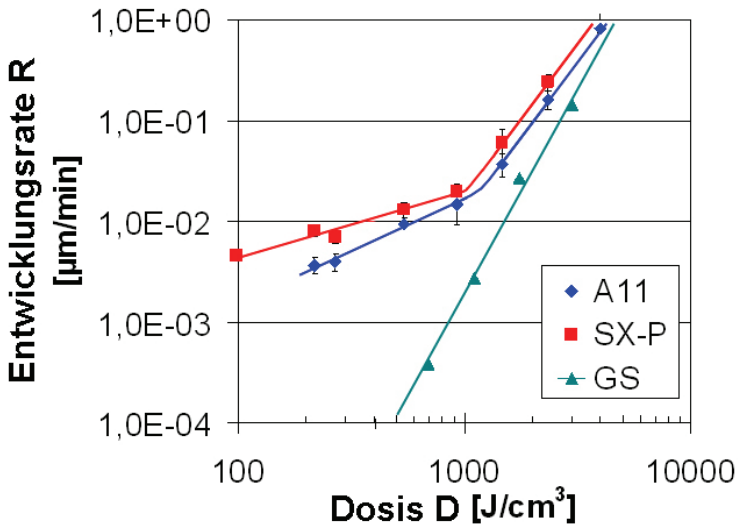


Abb. 2-7 Entwicklungsrate R als Funktion der abgelagerten Dosis für verschiedene Resistsysteme (A11: MicroChem 950k PMMA A11; SX-P: AllResist AR SX-P 6540.14; GS: Referenzmessung mit Röhm GS-233 wie in [Pant98a] verwendet), Entwicklung bei Raumtemperatur. Die Proben wurden an ANKA Litho3 bestrahlt und mit einem Profilometer vermessen.

Die in der Röntgentiefenlithografie eingesetzte Sorte PMMA, zeigt über den gesamten interessierenden Dosisbereich einen konstanten Kontrast [Pant98a]. Die untersuchten PMMA- Dünnschichten haben einen vergleichsweise geringeren Kontrast und eine höhere Empfindlichkeit. In Abb. 2-7 zeigt sich dies in Form von Kurven, die über der Geraden des Referenzmaterials liegen, doch eine geringerer Steigung aufweisen. Zusätzlich zeigte sich (Abb. 2-7), dass der Kontrast der untersuchten PMMA-Resistsysteme für Dosisablagerungen unter 1 kJ/cm^3 um etwa ein Drittel abnimmt (vergleiche Werte in Tabelle 2-1). Für Dosisablagerungen über 1 kJ/cm^3 ist der Kontrast konstant aber geringer als jener, des in der Röntgentiefenlithografie verwendeten PMMAs. Dieses zum GS-Material unterschiedliche Verhalten mag unterschiedliche Gründe haben. Bei beiden Systemen handelt es sich um Resiste, die für die Elektronenstrahllithografie angeboten beziehungsweise entwickelt werden, und welche primär für die Herstellung von Masken für die UV-Lithografie der Computerchipproduktion dienen. Diese Technik fordert Strukturen mit weit geringerem Aspektverhältnis und weniger hohen Anforderungen an die Seitenwandrauhigkeit, ein geringerer Kontrast des Systems ist für diese Anwendungen daher tolerierbar. Die Empfindlichkeit der Resistsysteme zu Gunsten kurzer Prozessierungszeiten durch geringe erforderliche Bestrahlungsdosen zu erhöhen, wäre wirtschaftlich sinnvoll. Daher ist es nahe liegend, dass dem Resist in geringen Mengen Stoffe zugesetzt werden, die den Photodegradationsprozess insbesondere bei geringen abgelagerten Dosen zu Ungunsten eines hohen Kontrasts beschleunigen. Der Einfluss solcher Zusätze würden im Bereich hoher Bestrahlungsdosen nicht mehr wesentlich zum tragen kommen, könnte aber noch hinreichen, auch den gegenüber GS-233 geringfügig geringeren Kontrast dieser Systeme im hochdosigen Bereich zu erklären.

Ferner mag das unterschiedliche Verhalten der Resistsysteme für die Submikrometerstrukturierung gegenüber GS-233 unter anderem auf eine unterschiedliche Taktizität von GS-233 und den aufgesponnen PMMA-Resisten zurückzuführen sein. Unter Taktizität versteht man dabei die Art und Weise, wie vorhandene Seitengruppen an die Hauptkette von Kunststoff-

molekülen angebunden sind. Es gibt zwei geordnete Taktizitäten, die isotaktischen (Seitengruppen stets auf der gleichen Seite der Hauptkette) und die syndiotaktischen (Seitengruppen stets alternierend an der Hauptkette angeordnet) Polymere, sowie die ungeordneten ataktischen Polymere. Mischformen taktischer und ataktischer Polymere werden als mesotaktisch bezeichnet. Ein weiterer Grund für das von GS-233 abweichende Verhalten ist wahrscheinlich der erhöhte Restlösemittelgehalt und eine damit verbundene geringere Dichte des Materials.

Diese Werte legen nahe, die nominelle Bestrahlungsdosis hinreichend weit über 1 kJ/cm^3 zu wählen, um den größtmöglichen Unterschied der Entwicklungsraten von bestrahlten und nominell unbestrahlten Bereichen zu nutzen. Dieses Vorgehen sollte den Einfluss von Dosisablagerungen durch Sekundärstrahlung (Fluoreszenz-Strahlung, Beugung, etc.) minimieren. Dies konnte durch die Untersuchung der Strukturgenauigkeit der Submikrometerstrukturen gezeigt werden (siehe Kapitel 3.4).

Der in negativem Ton arbeitende AllResist AR SX-N 4400 zeigte einen recht hohen (negativen) Kontrast, ohne in einem Dosisbereich eine erkennbare Änderung des Kontrastverhaltens aufzuweisen, vergleiche Abb. 2-8.

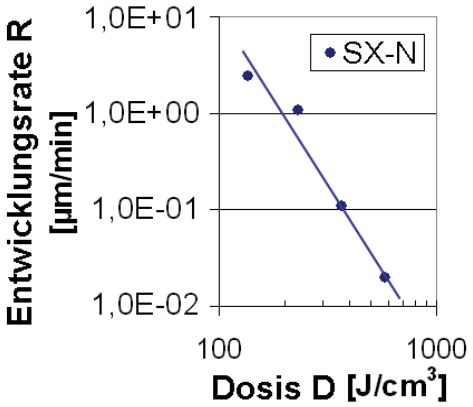


Abb. 2-8 Entwicklungsrate R als Funktion der abgelagerten Dosis für das in negativem Ton arbeitende Resistsystem AllResist AR SX-N 4400, Entwicklung bei Raumtemperatur. Die Proben wurden an ANKA Litho3 bestrahlt und mit einem Profilometer vermessen.

Die in dieser Arbeit hergestellten Submikrometerstrukturen wurden mittels Röntgenlithografie sowohl im Bereich hohen Kontrasts bei 4 kJ/cm^3 bis 10 kJ/cm^3 als auch testweise im Bereich geringen Kontrasts bei 1 kJ/cm^3 bestrahlt.

Tab. 2-1 gibt eine Zusammenstellung der charakteristischen Werte β und κ für die untersuchten Resistsysteme wieder, aus denen sich die Entwicklungsrate und damit die Entwicklungszeit berechnen lassen. Da sich diese Abtragsmessungen auf Proben beziehen, deren Aspektverhältnis nahe 0 liegt und als quellenlimitiert und damit abtragsratenkontrolliert angesehen werden kann, wurde für die Herstellung von Submikrometerstrukturen mit hohem Aspektverhältnis die sich aus Tab. 2-1 ergebende Dauer für die Entwicklung mit einem Sicherheitsfaktor beaufschlagt. Damit wurde der hier vorherrschenden diffusionskontrollierten Entwicklung Rechnung getragen.

Dosis-bereich	Resist Parameter	GS233	A11	SX AR-P	SX AR-N
> 1 kJ/cm^3	β κ [µm/min]	3,9 ± 0,1 $(3{,}6 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-3}$	3,3 ± 0,1 $(1{,}0 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-2}$	2,9 ± 0,02 $(2{,}1 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-2}$	-- --
< 1 kJ/cm^3	β κ [µm/min]	3,9 ± 0,1 $(3{,}6 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-3}$	1,0 ± 0,03 $(8{,}5 \pm 0{,}7) \cdot 10^{-3}$	1,1 ± 0,06 $(3{,}2 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-2}$	-4,2 ± 0,1 $(2{,}1 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-3}$

Tab. 2-1: Materialparameter für unterschiedliche PMMA-Typen und unterschiedliche Dosisbereiche, Entwicklung mit GG bei Raumtemperatur. Materialparameter für einen Experimentalresist auf Novolak-Basis, Entwicklung mit AR 300-26/H_2O bei Raumtemperatur. Kontrast β und Koeffizient κ [µm/min] zur Bestimmung der Entwicklungsrate $R = \kappa \cdot D^{\beta}$.

2.3 Maske

Die Absoberstrukturen der Röntgenmaske bestehen aus galvanisch abscheidbaren Materialien mit hoher atomarer Ordnungszahl, um die Strahlung effizient zu absorbieren. Eine dünne Maskenmembran, aus für Röntgenstrahlung möglichst transparentem Material, trägt diese Absorber und dient zur Abführung der bei der Bestrahlung auftretenden Wärme.

Gemäß Kapitel 2.1 wird zur Senkung des Molekulargewichts durch die Bestrahlung eine Dosis im substratnahen Bereich von ungefähr 4 kJ/cm^3 benötigt, um eine restefreie Entwicklung des Resists im Bereich hinreichenden Kontrasts zu erzielen. Diese Dosis wird als Grenzdosis D_G bezeichnet. Bei einer Dosis über 20 kJ/cm^3 kommt es zum Aufschäumen des Resists. Demnach stellt diese Dosis die maximale Dosis an der Oberfläche des Resist D_O dar. Als Schädigungsdosis D_S oberhalb derer ein Resistangriff bei der Entwicklung zu beobachten ist, gilt 0,1 kJ/cm^3. Innerhalb des bestrahlten Resists nimmt die eingetragene Ortsdosis vertikal linear ab.

Für die Röntgentiefenlithografie wird standardmäßig ein Verhältnis von D_O zu D_G von 12 zu 3 bis 20 zu 4 [J/cm^3] gewählt. Zieht man nun die Schädigungsdosis mit in Betracht, so ergibt sich als Maskenkontrast in der Röntgentiefenlithografie ein Wert von 200.

In der Röntgenlithografie im Submikrometerbereich werden Resistdicken bis 10 µm strukturiert. Nach Berechnungen aus Kapitel 2.2 ist in diesem Fall das Verhältnis D_O zu D_G maximal 5 zu 4 [J/cm^3]. Unter Berücksichtigung von D_S für den Standardresist und dem gewählten Maskenmaterial Si_3N_4 ergibt sich damit ein nötiger Maskenkontrast von 40. Hieraus wird im Weiteren die erforderliche Goldabsorberhöhe abgeleitet (siehe Kapitel 3.1.1).

2.4 Bestrahlungsparameter

Die für diese Arbeit durchgeführten Experimente zur Herstellung von Submikrometerstrukturen wurden am Strahlrohr „Litho2“ der Angströmquelle Karlsruhe (ANKA) des Forschungszentrums Karlsruhe durchgeführt. Dieses Strahlrohr ist ausgestattet mit einem planen, wassergekühlten Röntgenspiegel mit Ni-Beschichtung einer Rauhigkeit von 5 Å, welcher bei einem Winkel von 8,65 mrad betrieben wird, um hochenergetische Photonen nicht passieren zu lassen ($\lambda_{cut\text{-}off} < 0{,}18$ *nm*). Die Gesamtdicke der Beryllium-Vakuumfenster beträgt 225 µm,

bei einer Elektronenenergie von 1,3 GeV liegt das verwendete Spektrum um die Photonenenergie 3 keV ($\lambda_c = 0{,}41\ nm$). Bei der Bestrahlung von Resistschichten weniger Mikrometer Dicke mit derart harter Strahlung kann die Dosisablagerung über die Tiefe nach Abb. 2-5 als nahezu konstant angenommen werden. Abb. 2-9 stellt die Spektrale Leistung des verwendeten Strahlrohrs dar, verglichen werden die vor und nach der Maske zu beobachtenden Spektren, sowie das Spektrum in der Tiefe von 10 µm PMMA. Man erkennt, dass die relevante Wellenlänge im Bereich von 0,2 ÷ 0,7 nm liegt.

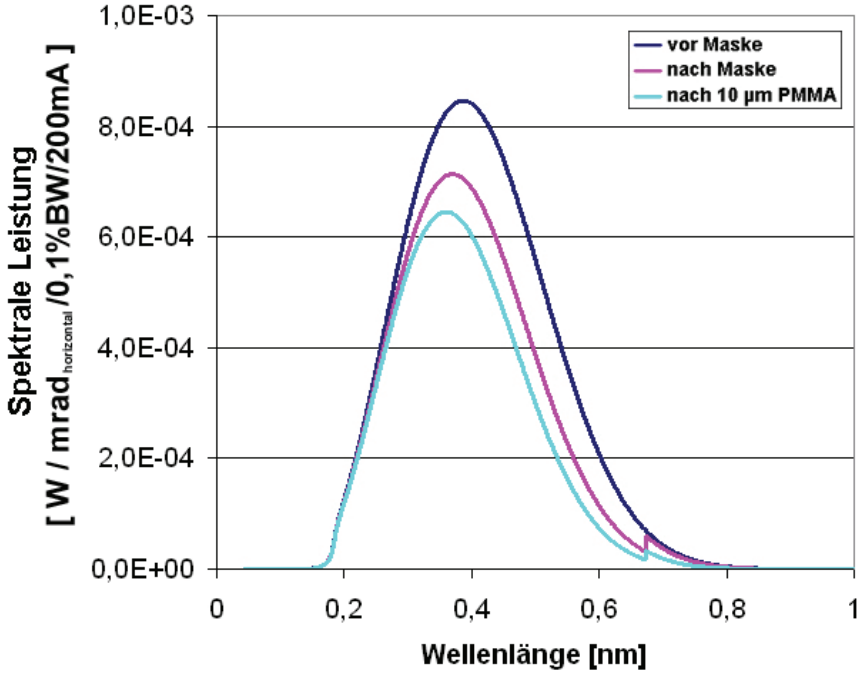


Abb. 2-9 Einfallende Spektrale Leistung nach [Meye02] am Lithografiestrahlrohr 2 der Angströmquelle Karlsruhe (ANKA) des Forschungszentrum Karlsruhe bei einer Betriebsenergie von 1,3 GeV. Vergleich des Spektrums unmittelbar vor und nach der Maskenmembran sowie in der Tiefe von 10 µm PMMA.

3 Sub-µm Prozess

Die Herstellung von Strukturen im Submikrometerbereich erforderte unter Berücksichtigung der in Kapitel 2 ausgeführten Randbedingungen die Optimierung des bestehenden Lithografieprozesses, da bisher am IMT weder geeignete Masken vorhanden und erprobt waren, noch auf Erfahrung mit der Entwicklung der bestrahlten Proben mit Strukturabmessungen im Bereich um 1 µm und kleiner zurückgegriffen werden konnte.

3.1 Maske

Die Absorber der Maske benötigen dieselbe laterale Auflösung wie die endgültige Röntgenkopie, da sich Röntgenlithografie der 1:1 Schattenprojektionstechnik bedient. Bei lateralen Strukturabmessungen von zum Beispiel 400 nm ergibt sich damit für die polymere Struktur auf der Maske ein Aspektverhältnis von 5. Dies erklärt, warum die Maskentechnologie eine Schlüsselrolle im Prozess der Fertigung von Submikrometerstrukturen einnimmt.

Im Standardprozess zur Herstellung von Röntgenmasken am IMT wird Elektronenstrahllithografie in 3,2 µm hohen PMMA-Resist auf einer Titanmembran verwendet. Nach der Entwicklung wird in die Kavitäten der Polymerstruktur 2,2 µm Gold als Absorber abgeschieden. Anschließend wird die Resistform entfernt, die Maske auf einen Metallrahmen geklebt und schließlich die 2,7 µm dicke Titanfolie vom tragenden Siliziumwafer gelöst [Scho90]. Minimale Strukturgrößen dieser Masken liegen typischerweise bei 2 µm, Strukturdetails können entsprechend Kapitel 2.1.2 in Größen um 200 nm abgebildet werden.

3.1.1 Maskenmembran

Als Werkstoff für die Maskenmembran wird ein röntgentransparentes Material gefordert, welches in Hinblick auf einen konstant hohen Maskenkontrast in der geforderten Dicke über die Maskenfläche sehr homogen zu erhalten ist. Eine weitere Forderung ist die Eigenschaft des Materials, eine möglichst geringe Fluoreszenzstrahlung im verwendeten Spektrum zu emittieren.

Der Bestrahlungsaufwand für eine Dosis von 4 kJ/cm^3 im Substratgrund und die Höchstdosis von 0,1 kJ/cm^3 in nominell unbestrahlten Bereichen, zur Vermeidung von Strukturverlusten, ergibt nach Kapitel 2.3 einen Maskenkontrast von 40. Die für das nach Abb. 2-9 verwendete Spektrum erforderlichen Goldabsorberhöhen sind für verschiedene Maskenmaterialien in Tab. 3-1 gegenübergestellt. Die letzte Spalte der Tabelle listet dabei die hierfür in der Elektronenstrahllithografie erforderliche Resisthöhe auf. Diese Höhe leitet sich ab aus der Höhentoleranz von bis zu ± 30% bei der galvanischen Abscheidung der Goldabsorber und der Sicherheitshöhe zur Vermeidung des Übergalvanisierens der polymeren Form, welcher eine maximal 70%ige Füllung der Kavitäten fordert [Bade04].

Masken-material	Dicke der Membran [µm]	Bestrahlungsaufwand für 4 kJ/cm³ im Substratgrund bei 10 µm PMMA [mAmin/cm]	Minimal erforderliche Goldabsorberhöhe für Maskenkontrast 40 [µm]	Abgeleitete erforderliche Resisthöhe für die Elektronenstrahllithografie [µm]
Be	500	15057	1,9	3,9
Ti	2,7	3942	1,4	2,9
Si_3N_4	1,0	3028	1,4	2,9

Tab. 3-1: Gegenüberstellung der Maskenparameter für unterschiedliche Membranmaterialien und daraus abgeleitete erforderliche Resisthöhe für die Elektronenstrahllithografie, Berechung mit [Meye02].

Als Maskenmembran wird am IMT standardmäßig Titanfolie von 2,7 µm Dicke verwendet. Die Titanfolie überspannt hierbei eine Fläche von ungefähr 30 x 70 mm² und kann zur Strukturierung größerer Mikrosysteme mit Abmessungen bis 20 x 60 mm² verwendet werden. Bei der Herstellung von Submikrometerstrukturen wäre mit Verzügen dieser großen Folien durch thermische Verzüge in Größenordungen zu rechnen, die sich in der Größenordnung der Strukturabmessungen befinden. Ferner liegt bei $\lambda = 0{,}275\ nm$ eine Kante des Titans, bei der Verwendung des Spektrums nach Abb. 2-9 wäre daher mit erheblicher Fluoreszenzstrahlung aus der Maskenmembran zu rechnen.

Als weiterer Werkstoff für die Maskenmembran werden Berylliumbleche mit Dicken um 500 µm verwendet. Diese Metallbleche schieden als Material für Submikrometermasken aus, da die Maskenmembran große Teile des weicheren Spektrumanteils absorbieren würde. Dies hätte einen weit höheren Bestrahlungsaufwand zur Folge und würde damit bei gleichem Maskenkontrast höhere Absorberstrukturen fordern.

Daher musste für die Submikrometerstrukturierung ein weiterer Maskenmembranwerkstoff eingeführt werden. In der Halbleiterindustrie ist als Maskenmembranmaterial für die Röntgenlithografie in Dünnschichten Si_3N_4 vielfach eingesetzt worden.

Mit 1 µm dicken Maskenmembranen aus Siliziumnitrid wurden bei hochauflösender Röntgenlithografie Strukturen im Mikrometerbereich und Strukturdetails im Submikrometerbereich mit Flächen von mehreren Quadratzentimetern realisiert [Wang03].

Kommerziell ist Siliziumnitrid in sehr homogenen Dicken und mit einer sehr glatten Oberfläche erhältlich. Das Material ist im Gegensatz zu Siliziumcarbid nicht beliebig strahlungsbeständig, dafür aber spannungsfrei herstellbar. Da auch kleine Durchbiegungen der Maskenmembran vermieden werden müssen, wurde daher auf diesen Werkstoff zurückgegriffen. Im Laufe dieser Arbeit wurden mit der ersten Maske gut 100 Bestrahlungen durchgeführt und es konnte dabei keine Alterung des Maskenmembranwerkstoffs festgestellt werden.

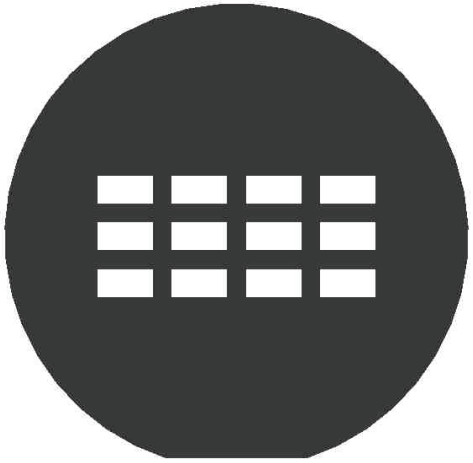


Abb. 3-1 Maßstabsgetreue Anordnung der Fenster auf den Masken. Durchmesser des Wafers 100 mm, Membranfläche der Fenster je 6 x 12 mm^2.

Um eine größtmögliche mechanische Stabilität der Maskenmembran zu gewährleisten, wurde in dieser Arbeit nach Abb. 3-1 ein mit Si_3N_4 beschichteter Siliziumwafer verwendet, in den von der Rückseite aus lokal zwölf Fenster geätzt wurden, um die 1 µm dicke Si_3N_4-Membran auf einer Fläche von je 6 x 12 mm^2 freizulegen. Zur Wahrung der Stabilität des Wafers blieben zwischen diesen Fenstern Stege von je 4 mm Breite stehen.

Eine Maske mit ersten Teststrukturen wurde erstellt. Um eine Aussage zur Reproduzierbarkeit der Parameter zu Maskenherstellung und anschließenden Prozessschritte treffen zu können, wurden auf dieser Maske zwei unterschiedliche Felder mit diversen Teststrukturen untergebracht. Die Teststrukturen innerhalb eines Feldes variierten in ihrer Strukturgröße und wurden mit unterschiedlichen Elektronenstrahllithografieparametern prozessiert. Die Felder wurden je sechs mal mit den selben Parametern auf der Maske wiederholt. Als Teststrukturen wurden auf der Maske Absorber generiert, die sich an den Applikationen orientieren und die folgende laterale Geometrien zeigten:

- Äquidistante Linien von 100 µm Länge mit nominellen Breiten von 2 µm bis 400 nm
- Äquidistante Linien in L-Form mit nominellen Breiten von 1,5 µm bis 500 nm
- Säulenfelder in Schachbrettanordnung mit nominellen Säulenabmessungen von 2 µm bis 400 nm
- Säulenfelder mit solitär stehenden Strukturen und nominellen Strukturdurchmessern von 2 µm bis 400 nm in Abständen von 2 µm bis 150 nm in quadratischer und hexagonaler Anordnung sowie korrespondierende Felder in invertiertem Ton als Netzstrukturen
- Siemenssterne mit nominell kleinsten Strukturdetailbreiten unter 500 nm

3.1.2 Übersicht zum Prozess der Maskenherstellung

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Masken für die Submikrometerstrukturierung mit Röntgenlithografie wurden nach dem in Abb. 3-2 dargestellten Schema prozessiert: Als Ausgangsmaterial diente ein beidseitig mit Siliziumnitrid beschichteter Siliziumwafer in (100) Ausrichtung (A). Auf der Absorberseite ist eine Doppelschicht Chrom/Gold mit 5 nm und 30 nm Dicke als Galvanikstartschicht aufgebracht. Für das abschließende nasschemische partielle Ätzen des Siliziumwafers muss auf der Rückseite der zukünftigen Maske eine Ätzmaske generiert werden. Dazu wird der Wafer auf der Vorderseite zum Schutz vor Beschädigung mit AZ-Photolack beschichtet. Auf der Rückseite des Wafes wird ebenfalls AZ-Photolack aufgetragen (B) und über eine Folienmaske der Photolack über den zu öffnenden Fenstern belichtet und herausentwickelt (C). Durch einen Trockenätzprozess wird das nicht von Photolack geschützte Siliziumnitrid auf der Rückseite des Wafers geätzt (D) und schließlich die Lackschichten auf beiden Seiten des Wafers entfernt (E). Auf der Vorderseite der Maske wird ein PMMA-Lack für die Elektronenstrahllithografie aufgetragen (F). Die Kavitäten zur Herstellung der Goldabsorber werden mit dem Elektronenstrahlschreiber in diesen Lack geschrieben und der Lack entwickelt (G). Die entstandenen Kavitäten werden mit Gold elektrochemisch gefüllt (H) und das PMMA danach im Plasma verascht (I). Der Wafer wird nun mit der Rückseite zum Ätzen des Siliziums Kalilauge ausgesetzt, die Absorberseite wird währenddessen mit deionisiertem Wasser vor Ätzangriffen geschützt (J). Die Kalilauge ätzt anisotrop den Wafer bis zur verbleibenden Siliziumnitridschicht, welche ihrerseits die Absorberstrukturen trägt (K). Die Maske ist nun zur Verwendung für die Röntgenlithografie einsatzbereit (L).

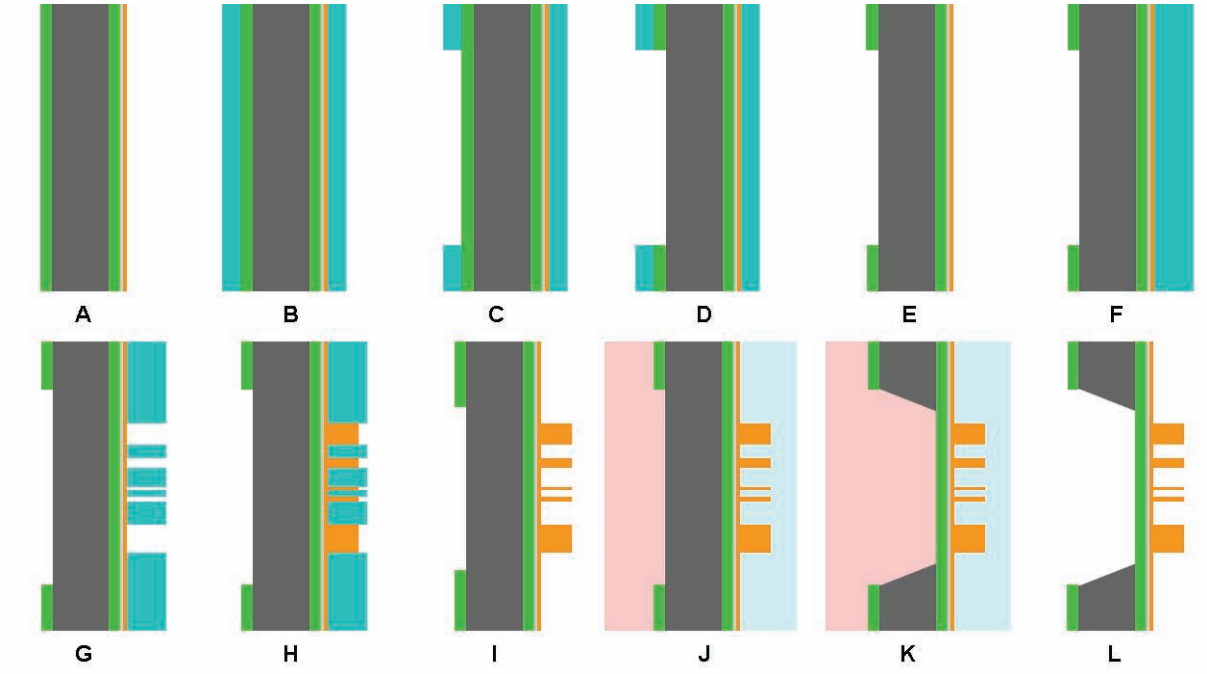


Abb. 3-2 Schematische Darstellung der Maskenherstellung.

3.1.3 Herstellung der Maske

Zur Strukturierung des Resists auf der Maske wird Elektronenstrahllithografie mit einer Beschleunigungsspannung von 100 kV verwendet. Der am IMT standardmäßig verwendete Elektronenstrahllithografieprozess [Scho90] muss hierbei optimiert werden, um eine höhere laterale Auflösung zu erzielen [Ache04].

Als Halbzeug dient ein kommerziell erhältlicher Siliziumwafer mit 100 mm Durchmesser und 500 µm Dicke, der beidseitig über LPCVD mit 1 µm Si_3N_4 beschichtet worden ist. Auf der Vorderseite sind als Galvanikstartschicht 5 nm Chrom und 30 nm Gold aufgedampft worden. Auf der Rückseite des Wafers wird mittels optischer Lithografie und reaktivem Ionenätzen (CHF_4 und O_2) die Siliziumnitridschicht lokal auf zwölf Feldern von je 7 x 13 mm^2 entfernt um zum Prozessende Membranen von 6 x 12 mm^2 zu erhalten.

Die Vorderseite des Wafers wird für die Elektronenstrahllithografie mit einem PMMA-Resist (MicroChem 950k PMMA A11, M_W = *950 000* g/mol) in 3 µm Höhe schleuderbelackt. Die zwölf Felder werden daraufhin im Elektronenstrahlschreiber mit Bestrahlungsdosen von 700 µC/cm^2 bis 4000 µC/cm^2 prozessiert, um die optimale Dosis für die geometrisch unterschiedlichen zu generierenden Absorber zu finden. Ein Fokuspunktdurchmesser von 100 nm und eine Schrittweite von 25 nm werden gewählt. Die zu schreibenden Layouts liegen in den lateralen Abmessungen zwischen 400 nm und 2 µm. Zusätzlich werden Hilfsstrukturen geschrieben, welche die gesamte Schreibfläche von 19 mm^2 auf 156 mm^2 erhöhen und im anschließenden Galvanikschritt eine möglichst genaue Einstellung des erforderlichen Stroms und eine homogene Verteilung der Feldlinien über den Wafer erlauben. Die Hilfsstrukturen werden zum Begrenzen der zusätzlichen Schreibzeit mit einem Groblayer eines Fokuspunkts von 250 nm Durchmesser und einer Dosis von 800 µC/cm^2 geschrieben.

Nach der Blichtung wird der Wafer in MIBK/IPA (1:1) für 2,5 min sprühentwickelt und 1 min in IPA gespült. Die entstandenen Kavitäten werden in einem sulfitischen Elektrolyten mit 2 µm Gold galvanisch befüllt. Durch reaktives Ionenätzen wird im abschließenden Schritt die polymere Form für die Galvanik verascht.

Schließlich wird der Siliziumwafer von der Rückseite mit 30 % KOH bei 70°C anisotrop an den Stellen frei geätzt, an denen zuvor die Si_3N_4-Schicht entfernt worden ist. Die Wände der Fenster sind dem Ätzverhalten des (100)-orientierten Siliziums entsprechend in 55° zur Oberfläche geneigt. Daher entstehen aus den 7 x 13 mm^2 messenden Fenstern der strukturierten Ätzmaske freiliegende Membranen der Fenster von ungefähr 6 x 12 mm^2.

Ein Ätzangriff an der mit Goldabsorbern versehenen Vorderseite der Maske ist nicht zu erwarten. Um die Si_3N_4-Membran unter der Chrom-Goldschicht auch vor geringem Ätzangriff zu schützen, wird die Vorderseite der Maske mit den Goldabsorbern zur Sicherheit während des Ätzens durch eine Kapselung in deionisiertem Wasser mit Hilfe eines Teflonhalters geschützt (vergleiche Anhang A.2).

3.1.4 Proximity-Effekt bei der Elektronenstrahllithografie

Die Eindringtiefe der Elektronen bei der Elektronenstrahllithografie ist abhängig von der verwendeten Beschleunigungsspannung. Schematisch ist dieser Effekt in Abb. 3-3 zu erkennen. Eine höhere Beschleunigungsspannung bewirkt durch die hohe Eindringtiefe der Elektronen tiefere Oberflächenschichten, die durch näherungsweise vertikale Wände gekennzeichnet sind.

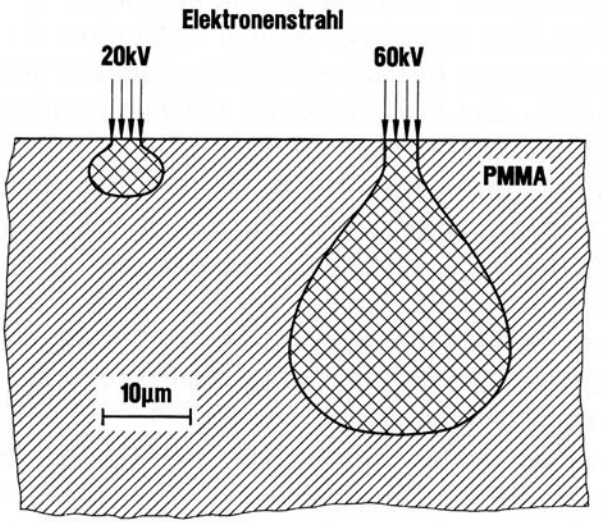


Abb. 3-3 Schematische Darstellung der von Elektronen mit unterschiedlicher Anfangsenergie abgelagerten Dosis in einem dicken Resist [Menz97].

Die Beschleunigungsspannung und Elektronendichte im Substrat bestimmt die Rückstreuung der Elektronen, was einen für die Strukturgenauigkeit limitierenden Effekt der Elektronenstrahllithografie darstellt. Vom Substrat zurück gestreute Sekundärelektronen treten vom Resistgrund aus in die zu strukturierenden Schicht ein und führen so zu ungewollten Dosisbeiträgen im Resist. Die Reichweite dieser Elektronen beträgt bis zu einigen Mikrometern um die eigentlich bestrahlte Stelle herum und wird als *Proximity Effekt* bezeichnet [Chan75]. Schematisch ist dies in Abb. 3-4 dargestellt.

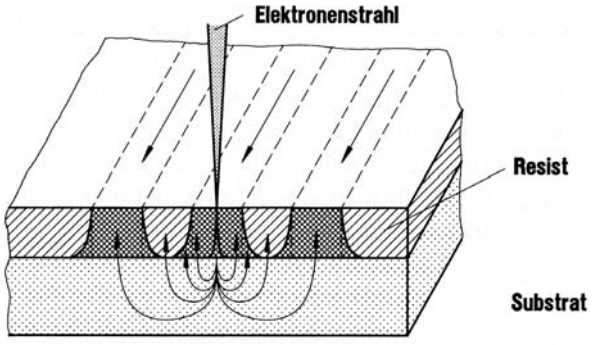


Abb. 3-4 Schematische Darstellung der Elektronenrückstreuung aus dem Substrat in den Resist: Proximity-Effekt [Menz97].

Man unterscheidet dabei den *Inter-Proximity-Effekt* und den *Intra-Proximity-Effekt* [Kyse79]. Unter dem Intra-Proximityeffekt versteht man eine uneinheitliche absorbierte Energie im Resist innerhalb eines einheitlich bestrahlten Bereichs. Als Inter-Proximityeffekt werden Abweichungen von der nominellen Dosis bezeichnet, die bedingt sind durch Einträge aus der Be-

strahlung benachbarter Bereiche. Diese Effekte des Dosiseintrags werden in dem für diese Arbeit verwendeten Elektronenstrahlschreiber nicht automatisch korrigiert. Im Weiteren werden die daraus resultierenden Konsequenzen für die Strukturen beschrieben und diskutiert.

3.1.5 Qualität der Strukturen auf der Maske

Die optimal zu wählende Dosis hängt nach Kapitel 3.1.4 sowohl von der eigentlichen Strukturgröße als auch von den in der Nachbarschaft der Struktur eingetragenen Elektronen ab. Es zeigt sich, dass kleine Strukturen aufgrund des Proximityeffekt höhere nominelle Dosen benötigen.

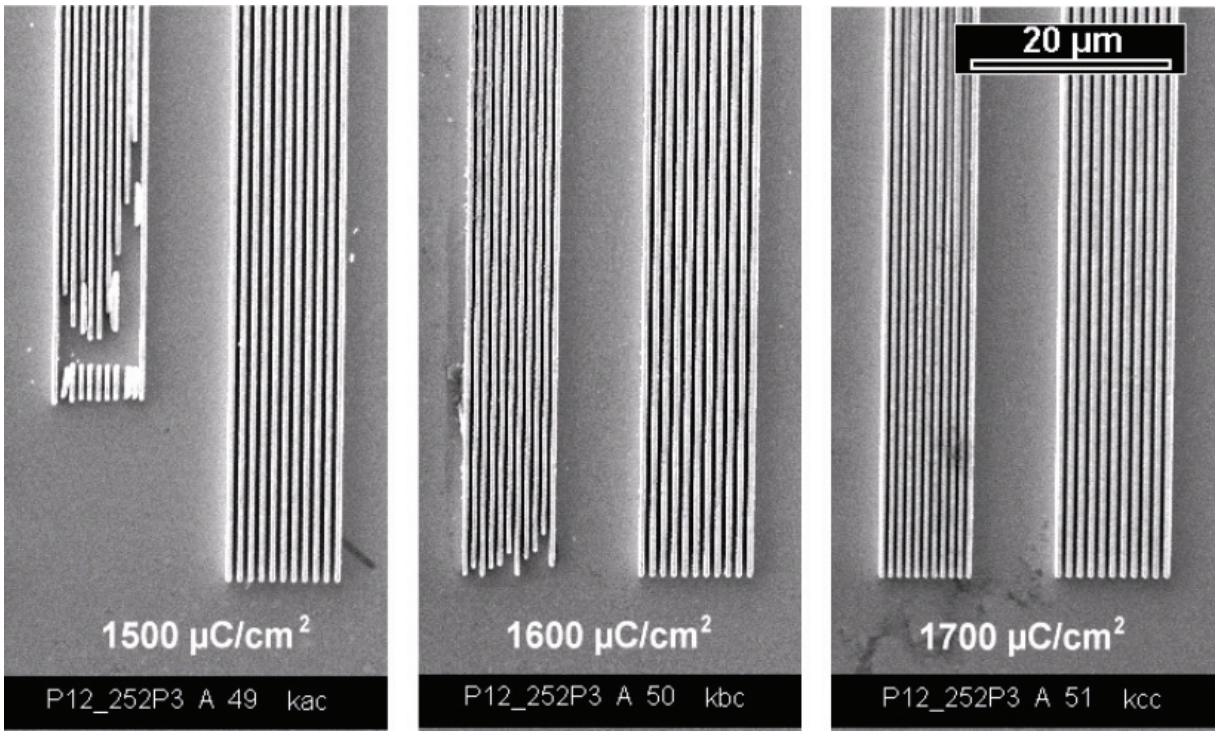


Abb. 3-5 Drei Gruppen von 400 nm breiten äquidistanten Wänden auf den linken und 500 nm breiten äquidistanten Wänden auf den rechten Seiten der drei REM-Aufnahmen. Die abgelagerte Elektronenstrahllithografische Dosis nimmt von der ersten zur dritten Aufnahme zu.

Exemplarisch ist dieser Effekt in Abb. 3-5 zu erkennen, in der drei rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen mit äquidistanten Goldwänden von 400 nm Breite auf den linken und äquidistanten Goldwänden von 500 nm Breite auf den rechten Seiten dargestellt sind. Die größeren Strukturen können von guter Qualität hergestellt werden. Selbst die kleinste verwendete Dosis (1500 µC/cm^2, linke REM-Aufnahme) ist ausreichend um definierte Absorberstrukturen zu erzeugen. Im Falle der schmaleren Linien sind dagegen bei einer abgelagerten Dosis von 1500 µC/cm^3 die Strukturen nicht mehr vollständig vorhanden und können erst mit einer Dosis von 1700 µC/cm^3 sicher prozessiert werden (vergleiche die Abbildungen von links nach rechts).

Weiterhin wird durch die höhere Dosisablagerung nicht nur ein Strukturversagen unterstützt oder reduziert, sondern auch die Strukturqualität der prozessierten Strukturen beeinflusst.

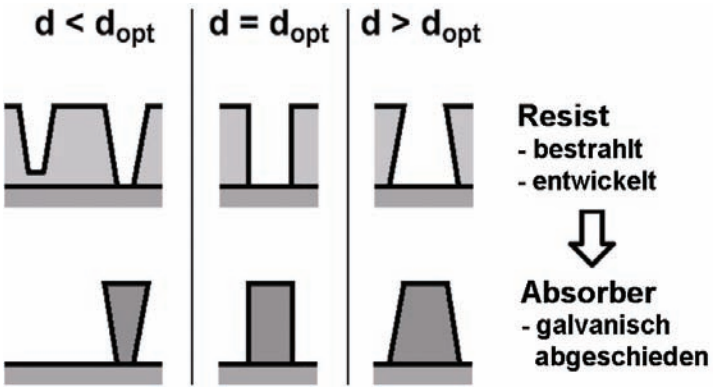


Abb. 3-6 Schnittzeichnung durch Resist/Absorber auf einem Substrat (Maskenmembran): Gezeigt wird der Einfluss der elektronenstrahllithografisch abgelagerten Dosis *d* auf den Flankenwinkel des entwickelten Resists (oben) und die daraus resultierenden galvanisch abgeschiedenen Absorber (unten).

Abb. 3-6 erklärt als schematische Schnittzeichnung qualitativ den Einfluss der variierenden Bestrahlungsdosis d bei gegebener Entwicklungszeit und gegebenem Strukturquerschnitt der Resiststrukturen, beziehungsweise der daraus galvanisch abgeformten Absorber. Bei einer idealen Dosis d_{opt} wird der Resist von der Oberseite bis zum Grund annährend vertikal gleichmäßig entwickelt und wird demnach die Herstellung von Absorberstrukturen mit senkrechten Seitenwänden erlauben. Falls die gewählte Dosis erheblich unter der optimalen Dosis liegt, wird nach der Entwicklung die Kavität am Resistgrund zu schmal oder gar nicht bis zum Substrat durchentwickelt. Die daraus galvanisch abgeformten Strukturen werden ihrerseits am Grund zu schmal und kollabieren später teilweise oder können durch mangelnden Kontakt zum leitfähigen Substart erst gar nicht abgeschieden werden. Bei Dosen, die die optimale Dosis überschreiten, werden Hinterschnitte bei den Resiststrukturen erzeugt, welche ihrerseits in Absorberstrukturen abgebildet werden, die eine im Vergleich zur Oberseite zu breite Basis aufweisen. Mit zunehmender nomineller Breite der Strukturen nimmt der hier beschriebene Effekt ab.

Die Auswirkung dieser Empfindlichkeit des Prozesses auf Abweichungen von der optimalen Elektronenstrahldosis wird anhand von galvanischen Teststrukturen in Abb. 3-7 gezeigt. Durch Elektronenstrahllithografie und anschließende Galvanik hergestellte schachbrettförmig angeordnete Goldstrukturen von 600 nm nomineller Strukturgröße wurden hier im Rasterelektronenmikroskop unter 40° Blickwinkel analysiert. Die Strukturen im rechten Bild zeigen nahezu senkrechte Seitenwände, entsprechend einer optimalen Dosis von 1700 µC/cm^2 im vorhergegangenen elektronenlithografischen Prozessschritt. Wird diese Dosis auf 1500 µC/cm^2 reduziert (linkes Bild), werden die Absorberstrukturen am Grund zu dünn. In ähnlichen Fällen brachen manche der Strukturen sogar ganz ab und lagen nach der Galvanik und dem Entfernen der polymeren Form auf der Seitenwand. Bei Feldern mit regelmäßig angeordneten Strukturen tritt dieser Effekt besonders an den Rändern auf, da hier der Eintrag von benachbarten Bereichen durch den Inter-Proximityeffekt geringer ist.

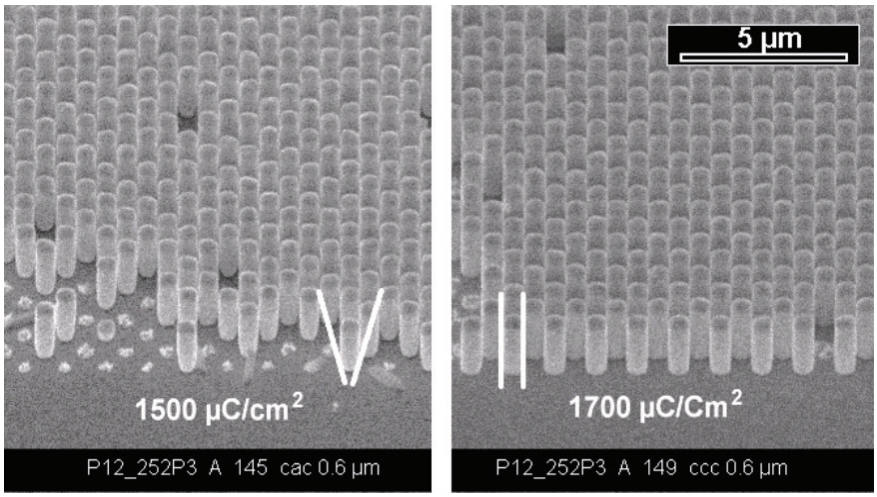


Abb. 3-7 Elektronenstrahllithografie. Schachbrettförmig angeordnete Goldsäulen mit 600 nm Strukturgröße. Linke REM-Aufnahme: Unzureichende Dosis führt im Fuß zu kegelförmig zulaufenden Absorberstrukturen. Rechte REM-Aufnahme: Optimierte Dosis resultiert in senkrechten Wänden der Absorber.

Für die erste Maske wurden unterschiedliche Strukturgeometrien mit minimalen lateralen Abmessungen von 400 nm bis 500 nm angestrebt und konnten auch prozessiert werden. Die optimale Dosis ist stark abhängig von der mit dem Elektronenstrahl zu schreibenden Geometrie. Die meisten Strukturen zeigten in einem Dosisbereich von 1200 µC/cm^2 bis 1700 µC/cm^2 die besten resultierenden Geometrien. Die kleinsten Solitärstrukturen benötigten jedoch Dosen im Bereich von 1700 µC/cm^2 bis 2000 µC/cm^2.

Eine Fülle von Einflussgrößen, darunter etwa Streuung und der beschriebene Proximityeffekt, thermische Dehnung etc. führen zu einer Abweichung des im Resist tatsächlich abgelagerten Dosisprofils von dem über das CAD Layout vorgegebenen idealen Profil mit sprunghaft wechselnder keiner oder voller Dosis. Entsprechend weichen tatsächliche Strukturgrößen geringfügig von den CAD-Werten ab.

Um den Einfluss des Proximityeffektes auf die Breite zu untersuchen wurde die Strukturbreite als Funktion der Dosis analysiert. Die Breite der erzeugten Strukturen wurde dafür mit dem REM über Messungen der Breite von Grauwertkurven ermittelt, als Referenz für die jeweiligen Messungen diente dafür der aus dem CAD bekannte absolute Wert des Mittenabstands der Strukturen. Die Ergebnisse einer ausgewählten Geometrie sind in Tab. 3-2 exemplarisch dargestellt. Abweichende Geometrien ergaben andere Breitenänderungen und damit andere erforderliche Dosen zur optimalen Strukturierung.

Die Maßabweichung von der nominellen Größe zeigte sich bei den Strukturen entsprechend dem Intra-Proximityeffekt abhängig von der eigentlichen Strukturgröße und -geometrie sowie nach dem Inter-Proximityeffekt abhängig von der Nachbarschaft der Strukturen. Nach Tab. 3-2 wird zum Beispiel bei einer Dosis von 700 µC/cm^2 ein nominell 600 nm breiter Steg 859 nm breit, wenn ihn ein Graben von nominell 600 nm vom nächsten Steg trennt. Wird nun bei sonst gleichen Parametern diese Grabenbreite auf 1000 nm erhöht, ist der resultierende Steg nur noch 830 nm breit.

Dosis	Breite Steg [nm]		Breite Graben [nm]	
[µC/cm^2]	Versuch	CAD	Versuch	CAD
900	476	200	324	600
1000	465	200	335	600
700	859	600	341	600
800	656	400	544	800
900	721	400	479	800
1000	721	400	479	800
700	830	600	770	1000
800	851	600	749	1000
900	898	600	702	1000
1000	986	600	614	1000
1100	994	600	606	1000
700	1052	800	548	800
800	1166	800	434	800
700	1308	1000	292	600

Tab. 3-2: Parameter für die elektronenstrahllithografische Strukturierung von einer 3 µm hohen Schicht MicroChem 950k PMMA A11, gebacken bei 180°C auf einem Siliziumwafer mit Galvanikstartschicht von 5 nm Chrom und 30 nm Gold. Das CAD-Layout von äquidistanten Linien und Gräben ist aufgelistet im Vergleich zur gemessenen Strukturgröße.

Die resultierenden Goldabsorber waren nach dem Prozessieren im Vergleich zum CAD Design durch den Proximityeffekt typischerweise um ungefähr 150 nm bis 250 nm breiter. Das Layout einiger Strukturen wurde daher um -100 nm pro Kante zentral gestreckt um nahezu nominelle Strukturgrößen zu erreichen. Die kleinsten derart korrigierten Strukturen müssen daher in ihren nominellen Abmessungen bei über 200 nm Breite liegen.

3.1.6 Demonstratormaske

Auf der ersten Testmaske wurde die Dosis des elektronenlithografischen Prozesses auf einer großen Breite variiert, um dabei auch die kleinsten Strukturen mindestens einmal in optimaler Form zu generieren. Die gewonnenen Erkenntnisse (vergleiche Tab. 3-2 am Beispiel von äquidistanten Linien) wurden für eine zweite Maske verwendet. Das Vorgehen bei der Herstellung der Demonstratormaske deckt sich mit dem in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Prozess. Die Parameter zur Prozessierung von einzelnen oder dicht gepackten, langen oder unterstützten Absorberwänden wurden weiter optimiert. Als Geometrien hierfür wurden anspruchsvolle Applikationen insbesondere aus der SAW-Technik und Fluidik gewählt.

Zur weiteren Verbesserung der Ausbeute beim Galvanikschritt durch einen gleichmäßigen Start der Metallabscheidung in sämtlichen Kavitäten, wurde unmittelbar vor der Galvanik der Wafer mit den entwickelten Strukturen einem O_2 Plasma für 90 Sekunden ausgesetzt. An Stelle von reinen Teststrukturen für die Prozesstechnik wurden auf dieser Maske Absorber für die Herstellung von Demonstratoren gefertigt.

Bei der Herstellung der Demonstratormaske sollten auch Düsenstrukturen um 500 nm Spaltbreite hergestellt werden. Diese konnten erfolgreich realisiert werden. Testweise wurde darüber hinaus die untere Grenze der Strukturierbarkeit der Absorber der Maske untersucht. Bei Elektronenstrahlschreibtests in MicroChem 950k PMMA A11 wurde dabei eine erhöhte Toleranz in der Reproduzierbarkeit bei der Herstellung von Strukturen in Bereichen unter einem viertel Mikrometer festgestellt. Diese Toleranz scheint abzuhängen von Parametern wie Luftfeuchte und Temperatur der Laborbedingungen, welche mit vertretbarem wirtschaftlichem Aufwand nur in einem unzureichenden Fenster gehalten werden können. Bei der wiederholten Strukturierung von 100 identischen Düsenstrukturen im Goldabsorber mit 2 µm Höhe konnten mit den selben Parametern in aufeinander folgenden Versuchen Düsen mit einer Breite von je 75 ± 12 nm Breite (Abb. 3-8 Links) beziehungsweise mit einer Breite von je 190 ± 20 nm (Abb. 3-8 Rechts) hergestellt werden. Die Toleranz der Reproduzierbarkeit dieser Düsenstruktur lag damit bei etwas unter 75 nm.

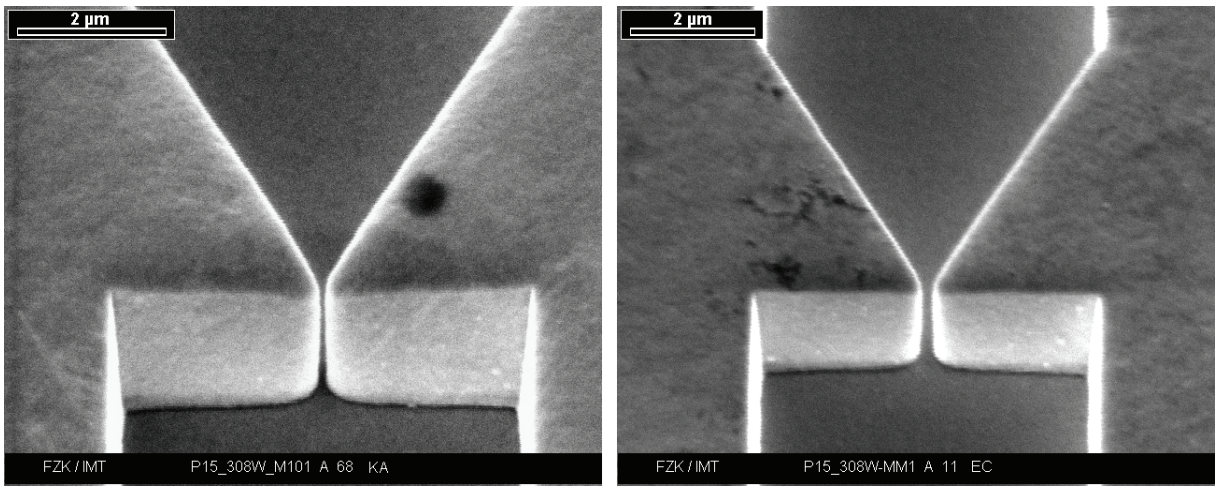


Abb. 3-8 Toleranzen der Elektronenstrahllithografie: 2 µm hohe Goldstrukturen, galvanisch abgeschieden in Kavitäten aus der Elektronenstrahllithografie. Links: Spaltbreite 75 ± 12 nm, Rechts: Spaltbreite 190 ± 20 nm.

Für die Herstellung von Düsen mit Spaltbreiten unter 100 nm wäre es auf Grund dieser Toleranz notwendig, mit dem Elektronenstrahlschreiber eine entsprechend weite Breitenvariation der Designvorgabe zu schreiben. Auf Kosten einer Ausbeute von unter 100% lassen sich so auch Düsen mit Breiten unter 100 nm herstellen.

3.2 Substratmaterialien und Probenbelackung

Ausgehen von den angestrebten Applikationen wurden als Substrate thermisch oxidierte Siliziumwafer verwendet, die teilweise mit zusätzlichen Schichten versehen wurden. Für Versuche zur Verwendung der Polymerstrukturen als Formen für die Galvanik wurden als Substrate Siliziumwafer verwendet, auf welchen eine 2 µm dicke Schicht Titan aufgebracht war. Vor der Belackung mit PMMA wurden die Titanoberflächen nasschemisch oxidiert.

Der Kontrast von MicroChem 950k PMMA A11 liegt mit $\beta_{PMMA\ A11} = 3{,}3$ leicht über dem Kontrast von AllResist AR SX AR-P 6510.14 mit $\beta_{SX\ AR\text{-}P} = 2{,}9$. Ein erhöhter Kontrast ermöglicht eine bessere Strukturqualität. Daher wurde für die weiteren Experimente der Arbeit über-

wiegend der Resist MicroChem 950k PMMA A11 verwendet, obwohl die Sensitivität des Resist/Entwicklersystems etwas geringer ist als bei AllResist AR SX-P 6510.14.

Nach der Belackung mit PMMA-Resist wurde eine Durchbiegung der Siliziumwafer von einigen Mikrometern gemessen, was auf entsprechende Zugspannungen im Resist zurückzuführen ist. Die Verformung lässt sich erklären durch den Eintrag von Spannungen während des Backvorgangs nach der Schleuderbelackung. PMMA hat einen um den Faktor 30 höheren thermischen Ausdehungskoeffizient als Silizium und zieht sich demnach beim Abkühlen von der Glasübergangstemperatur (T_g ~ 100°C) entsprechend stärker zusammen als das Substrat. Die so induzierten Spannungen können ein Haftversagen des PMMAs auf dem Substrat hervorrufen. Um diese Ursache des Ausfalls von Bauteilen bei der Submikrometerstrukturierung auszuschließen, wurde eine Haftvermittlerschicht aus Polyimid eingeführt. Die Siliziumwafer wurden vor der Belackung mit PMMA mit einer 1,6 µm dicken Schicht Polyimid versehen. Das Polyimid wurde dazu mit 4000 U/min aufgeschleudert und auf der Heizplatte für 6 min bei 110°C vorgebacken, mit 300 mJ/cm^2 im UV-Licht flutbelichtete und schließlich im Ofen für 1 Stunde bei 400°C ausgebacken. Diese Zwischenschicht kompensiert die mechanischen Spannungen des darüber liegenden PMMA durch einen im Vergleich zu Silizium um den Faktor 30 kleineren E-Modul und eine im Vergleich zu PMMA bessere Haftfestigkeit auf Silizium. Die Polyimidschicht wird von der Röntgenstrahlung und vom GG-Entwickler nicht angegriffen und kann daher als weitere Substratschicht angesehen werden [Ache04a].

Nach der Polyimidbeschichtung wurden die Resistschichten mit dem Schleuderbelacker aufgebracht und danach auf der Heizplatte ausgebacken.

Der Resist MicroChem 950k PMMA A11 wurde gemäß der Schleuderkurve Abb. 3-9 mit 160 U/min, 700 U/min und 4000 U/min aufgeschleudert, um Resistschichten von 10 µm, 5 µm und 2 µm zu erzielen. Nach der Belackung wurden die Wafer für 3 Minuten bei 111°C beziehungsweise im späteren Verlauf der Experimente bei 180°C auf der Heizplatte ausgebacken.

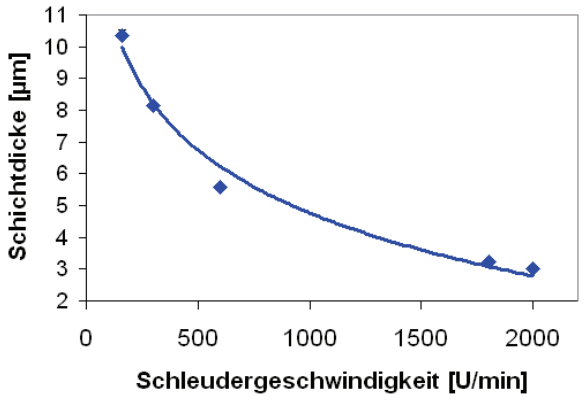


Abb. 3-9 Experimentell bestimmte Kurve zur Schleuderbelackung von 100 mm Wafern mit MicroChem 950k PMMA A11.

Der Resist AllResist AR SX-P 6510.14 wurde nach Abb. 3-10 links zur Verteilung mit 1000 U/min aufgeschleudert und bei 5000 U/min planarisiert, um eine Resistschichtdicke von 11 µm zu erreichen. Danach wurden die Wafer für 30 Minuten bei 100°C auf der Heizplatte gebacken.

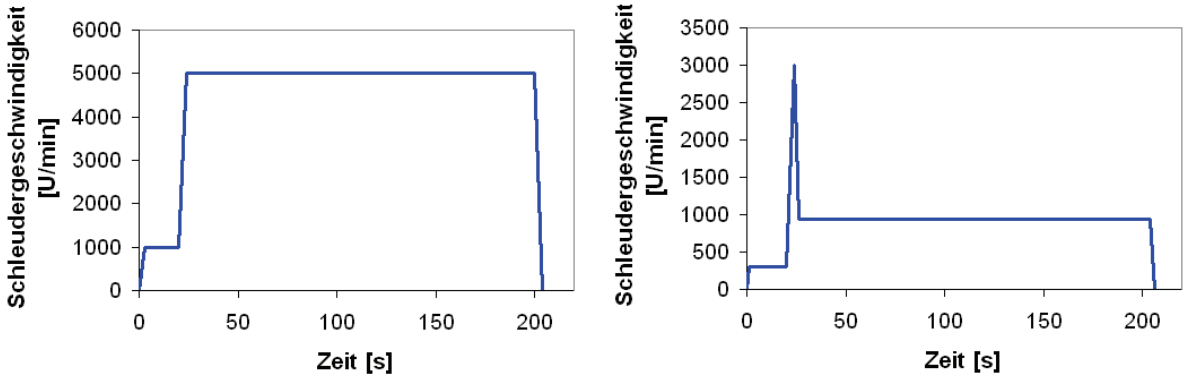


Abb. 3-10 Belackungskurven für Experimentalresist zur Belackung von 100 mm Wafern. Links: Kurve zur Belackung mit AllResist AR SX-P 6510.14. Rechts: Kurve zur Belackung mit AllResist SX-N 4400/33.1.

Das Novolak-System AllResist AR SX-N 4400/33.1 wurde nach Abb. 3-10 Rechts zur Vorverteilung mit 300 U/min aufgeschleudert, kurzzeitig auf 3000 U/min beschleunigt, um den Resist gleichmäßig zu verteilen, und schließlich bei 940 U/min planarisiert, um Schichtdicken von 10 µm zu erzielen. Danach wurden die Wafer auf der Hotplate für 5 Minuten bei 85°C gebacken, ein zweiter identischer Backschritt folgte nach der Belichtung.

Die Bestrahlungen wurden am ANKA Strahlrohr Litho2 bei 1,3 GeV mit einem Abstand zwischen Maske und Resist, *Proximityabstand*, von 15 µm bis 250 µm durchgeführt (vergleiche hierzu Kapitel 3.4.1). Als Bestrahlungsdosis wurden gemäß der Kontrastmessungen in Kapitel 2.2.3 für die PMMA-Proben 2 kJ/cm^3 bis 10 kJ/cm^3 gewählt. Die Entwicklung nach der Bestrahlung erfolgte auf Basis der Parameter in Tab. 2-1 mit GG bei Raumtemperatur (21°C) [Pant98] als Tauchentwicklung ohne mechanisches Rühren in der Petrischale. Die Bestrahlungsdosis für das Novolak-System lag bei 1 kJ/cm^3, die Entwicklung dieser Proben erfolgte in der Petrischale mit dem vom Hersteller angegeben AR 300-26, verdünnt 1:1 mit H_2O.

3.3 Entwicklungsprozess - Strukturkollaps

Bei ersten Bestrahlungen mit der Testmaske konnten selbst die kleinsten Strukturen von 320 nm Linienbreite in 2 µm dicken Röntgenresist mit nur geringer Fehlerrate übertragen werden. Die Ausbeute für freistehende Säulen oder Wände mit einem Aspektverhältnis von 7 bis 12 in höheren Resistschichten nahm bei den ersten Proben jedoch drastisch ab. Diese Strukturen zeigten sich nach dem Entwicklungs- und Trockenprozess in Gruppen zueinander gebogen (vergleiche hierzu Abb. 3-11 Links: Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme zeigt Säulen mit 550 nm Durchmesser in 5 µm hohem PMMA A11, entsprechend einem Aspektverhältnis von 9). Große Strukturen mit kleinerem Aspektverhältnis, sowie ähnliche Strukturen die zueinander in weiterem Abstand positioniert sind, waren nicht verbogen.

Der kollabierte Anteil der Strukturen vergrößerte sich bei 11 µm hohen Resistschichten aus MicroChem 950K PMMA A11 noch mehr, selbst Säulen mit Durchmessern bis zu 1,3 µm kollabierten. Strukturen aus dem Resist PMMA SX AR-P 6510 zeigten sich minimal stabiler, wie in Abb. 3-11 Rechts zu erkennen ist: Die äußeren Strukturen eines Säulenfeldes mit Durchmessern von 1,3 µm und einer Höhe von 11 µm kollabierten zunehmend bei abnehmendem Mittenabstand der Strukturen. Manche Strukturen scheinen mit so hohen Kräften

gebogen zu werden, dass sie vom Substratgrund abheben, wie bei den äußeren Strukturen in Abb. 3-11 Links vermutet werden kann.

Die Beobachtung des Strukturkollapses lässt einen Effekt vermuten, dessen Auswirkungen mit dem Volumen der Strukturen rascher fallen als mit ihrer Oberfläche. Dies deutet an, dass der Resist während des Entwicklungsprozesses eine mechanische Stabilität erreicht hat, die den auftretenden Kapillarkräften nicht mehr Stand hält. Der Kollaps der Strukturen kann daher der Oberflächenspannung während des Trocknungsprozesses der wässrigen Spüllösung zugeschrieben werden [Ache04b] [Grun05].

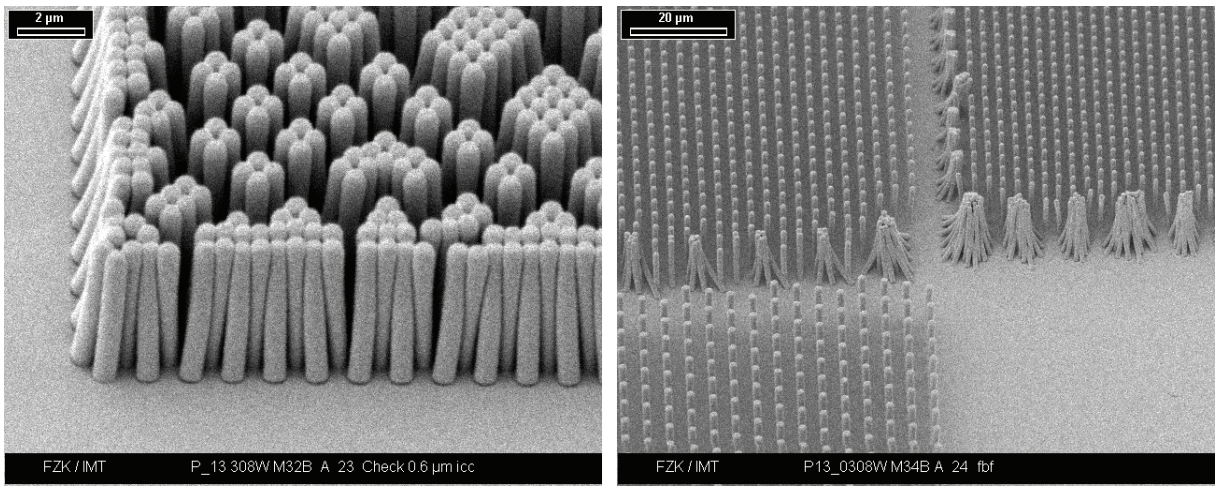


Abb. 3-11 Röntgenbelichtete Strukturen mit einer Bestrahlungsdosis von 4 kJ/cm^3 und einem Abstand zwischen Maske und Substrat von 15 µm, Entwicklung in GG für 120 - 132 min. Links: Säulenfeld mit 550 nm breiten Strukturen in 5 µm hohem MicroChem 950k PMMA A11. Rechts: Freistehende Säulen von 1,3 µm Durchmesser mit unterschiedlichen Mittenabständen in 11 µm hohem PMMA SX AR-P 6510.14.

Da Strukturfelder mit dicht gepackten Säulen für einige der angestrebten Applikationen benötigt werden, wurde dieser Effekt genauer untersucht.

3.3.1 Berechnung der bei der Trocknung auftretenden Kräfte

Grenzflächen zwischen beliebigen Stoffen haben jeweils eine Grenzflächenspannung σ. Grenzt eine Flüssigkeitsoberfläche an eine Festkörperwand, treten drei Randspannungen auf: Oberflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Luft, zwischen Luft und Festkörper und zwischen Festkörper und Flüssigkeit. Zieht eine Festkörperwand die Moleküle einer Flüssigkeit stärker an, als die Moleküle der Flüssigkeit sich untereinander, fällt die entsprechende Grenzflächenspannung negativ aus [Gert93].

Exemplarisch wurden für die Untersuchung des Strukturkollapses Berechnungen für unendlich lange, äquidistante Wände durchgeführt. Die sich aus den Grenzflächenspannungen ergebende Kapillarkraft F_{Kap} zieht an den Strukturwänden und ruft dadurch eine Rückstellkraft F_B hervor, vergleiche Abb. 3-12.

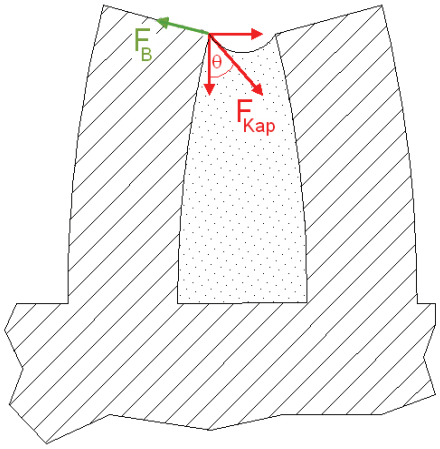


Abb. 3-12 Skizze zu Kapillarkraft F_{Kap} und Rückstellkraft F_B. Dargestellt ist ein Schnitt durch einen unendlich langen Graben, der mit Flüssigkeit (gepunktet) gefüllt ist. Die Kapillarkraft F_{Kap} unter dem Kontaktwinkel θ bewirkt durch die Deformation der Resistwand eine Rückstellkraft F_B.

Die auftretenden Kapillarkräfte hängen von der Benetzungsfähigkeit der Oberfläche ab und sind somit eine Funktion des Kontaktwinkels. Zur Berechnung der Kapillarkräfte wurde der Kontaktwinkel von deionisiertem Wasser zu den Resistoberflächen experimentell bestimmt.

Mit einem Kontaktwinkelmessgerät der Firma DataPhysics, Typ OCA 20 wurde am Institut für Nanotechnologie (INT) des Forschungszentrums Karlsruhe der Kontaktwinkel in einem klimatisierten Raum gemessen. Dazu wurde eine Messreihe von vier Tropfen zu je 300 µl auf die Oberfläche der Wafer kontrolliert appliziert, der Tropfen in der Ansicht fokussiert und dessen geometrische Abmessungen elektronisch erfasst und vermessen. Es ergab sich zwischen deionisiertem Wasser und dem Resist MicroChem 950k PMMA A11 der Kontaktwinkel $\theta_{PMMA\ A11} = 73{,}7 \pm 1°$. Zwischen deionisiertem Wasser und dem Resist AllResist AllResist SX AR-P 6510.14 ergab sich der Kontaktwinkel $\theta_{PMMA\ SX\ AR\text{-}P} = 71{,}7 \pm 1{,}5°$

Im Weiteren wird nach Abb. 3-13 eine kanalförmige Struktur von sehr großer Länge betrachtet. Der Freischnitt eines rechteckigen Segments der Wand wird als am Substratgrund fest eingespannter Biegebalken betrachtet, dabei ist h die Höhe der Wand und d die Breite der Wand. Bei über der Zeit konstant angenommener Kapillarkraft wirkt das größte an diesem Balken angreifende Moment, zu dem Zeitpunkt, in dem das den Kanal füllende Fluid halbzylinderförmig zu verdunsten beginnt und dadurch die größte Distanz zum Festlager des Balkens besteht.

Durch den Benetzungswinkel $\theta_{PMMA\ A11}$ ergibt sich zu Beginn des Trocknungsprozesses eine kreissegmentförmige Linie für den Übergang Fluid/Luft. Mit geometrischen Überlegungen folgt für den Radius r_T dieser Linie bei der Grabenbreite g:

$$r_T = \frac{g}{2 \cdot \tan\theta} \cdot \sqrt{1 + \tan^2\theta}\,. \qquad (3.1)$$

Bei einer Grabenbreite von g = *500* nm ergibt sich aus Gleichung 3.1 der Radius zu $r_{T,500}$ = 260 nm (vergleiche Abb. 3-13).

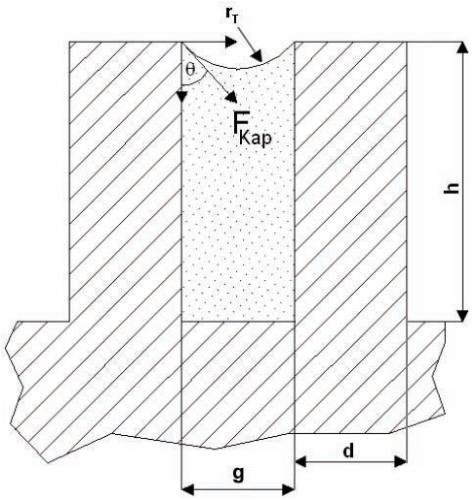


Abb. 3-13 Schnitt durch einen unendlich langen Graben, der mit Flüssigkeit (gepunktet) gefüllt ist. Kapillarkraft F_{Kap}, Kontaktwinkel θ, Grabenbreite g, Wandbreite d, Wandhöhe h, Radius der Verdunstungslinie r_T .

Nach Abb. 3-13 wird die durch die Kapillarwirkung angreifende Kraft F_{Kap} als Punktlast auf den Balken angenommen.

Mit der Flüssigkeitsoberflächenspannung σ_L für deionisiertes Wasser und Luft und den geometrischen Überlegungen zur Haftspannung des Wassers an der Wandfläche nach Abb. 3-13 folgt für die Kapillarkraft F_{Kap} über das Teilstück der Breite b:

$$F_{Kap} = \sigma_L \cdot b \cdot \cos\theta \tag{3.2}$$

Zur Ermittlung der durch die Kapillarkraft hervorgerufenen Rückstellkraft wird im nächsten Schritt das auftretende Biegemoment der Wand als Biegebalken berechnet.

Allgemein gilt für die Biegung eines Stücks der Länge l eines ursprünglich geraden Stabes mit der Dicke d und der Breite b bis zum Erreichen des Krümmungsradius r, dass nach Abb. 3-14 seine obere Schichten um $½\ d/r$ gedehnt werden und seine unteren um den selben Betrag gestaucht werden. Die Mittelschicht behält als *neutrale Faser* ihre Länge.

Damit wird die gesamte untere Querschnittshälfte der Fläche $½\ d \cdot b$ im Durchschnitt um $d \cdot (4\ r)^{-1}$ gestaucht und die obere um ebensoviel gedehnt. Jede dieser Deformationen erfordert eine Kraft F_B' zu

$$F_B' = E \frac{d}{4\ r} \cdot \frac{d\ b}{2} . \tag{3.3}$$

Beide Kräfte zusammen bilden demnach ein Kräftepaar, welches auf den Querschnitt ein Drehmoment

$$T_{Biegebalken} = F_B \cdot \frac{d}{2} \approx \frac{E \cdot d^3 \cdot b}{16 \cdot r} \approx \alpha \cdot \frac{E \cdot d^3 \cdot b}{r} \tag{3.4}$$

nach Gleichung 3.4 ausübt [Gert93].

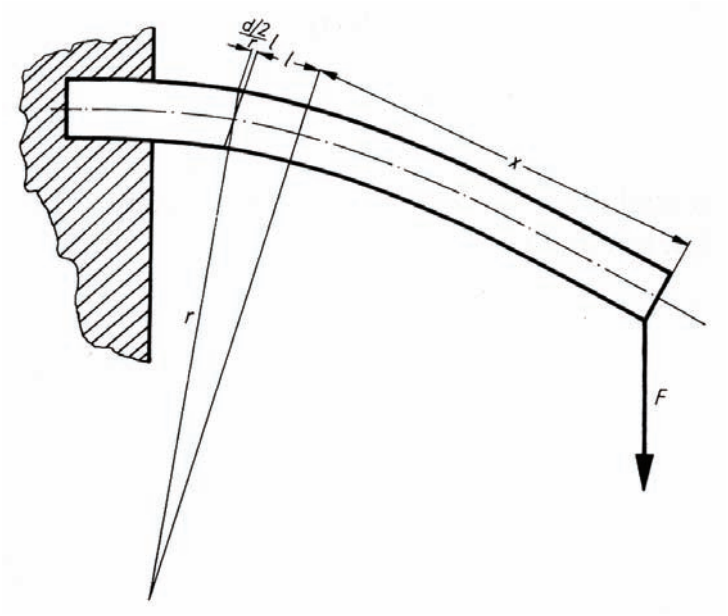


Abb. 3-14 Biegebalken nach [Gert93].

Für den Geometriefaktor *α* wird hier ein Freischnitt mit rechteckigem Querschnitt angenommen, daraus folgt $\alpha_{\square} = \frac{1}{16}$.

In unserem Fall gilt nun mit Abb. 3-13, dem Biegeradius r_B und dem E-Modul E_{PMMA} für PMMA für das auftretende maximale Biegemoment ($l = h$) im Grund der Struktur:

$$F_B \cdot h = T = \frac{1}{16} \cdot \frac{E_{PMMA} \cdot d^3 \cdot b}{r_B}. \tag{3.5}$$

Da sich im Extremfall zwei Balken in der Mitte des Grabens g berühren, kann ½ g als maximale Auslenkung der Wände zueinander angesehen werden. Geometrische Überlegungen im rechtwinkligen Dreieck liefern daraus einen ungefähren Biegeradius r_B der neutralen Faser mit der Strukturhöhe h über:

$$r_B = \frac{h^2}{\frac{g}{2}} + \frac{g}{2}. \tag{3.6}$$

Dies eingesetzt in Gleichung 3.5 ergibt für die Rückstellkraft F_B die Gleichung:

$$F_B = \frac{1}{16} \cdot E_{PMMA} \cdot d^3 \cdot b \cdot h^{-1} \cdot \left(2\frac{h^2}{g} + \frac{g}{2} \right)^{-1}., \tag{3.7}$$

Für den speziellen Fall wird nun Gleichung 3.7 betrachtet für äquidistante Wände mit $g = d$ und $b = d$ sowie mit der Annahme $h >> d$. Es ergibt sich somit die Rückstellkraft

$$F_B = \frac{1}{32} \cdot E_{PMMA} \cdot d^5 \cdot h^{-3}. \tag{3.8}$$

Als E-Modul für PMMA wird in den folgenden Berechnungen der Rückstellkräfte der Literaturwert $E_{PMMA} = 2700$ N/mm^2 eingesetzt.

Die Abhängigkeit der auftretenden Kräfte als Funktion des Aspektverhältnisses für 5 µm hohes PMMA ist in Abb. 3-15 Links aufgetragen: Die Rückstellkraft F_B fällt mit der fünften Potenz der Strukturbreite, während die Kapillarkraft F_{Kap} nur mit der ersten Potenz fällt. Bis zu einem Aspektverhältnis 12,0, entsprechend einer Wandbreite von 420 nm, überwiegt die Rückstellkraft und die Strukturen bleiben aufrecht stehen. Bei diesem Aspektverhältnis ist das Kräftegleichgewicht erreicht und die Strukturen werden instabil, Kollaps tritt auf.

Da die Rückstellkraft eine Funktion des Volumens ist, die Kapillarkraft jedoch eine lineare Funktion, ändern sich die Grenzwerte des Aspektverhältnisses für sich ändernde Strukturhöhen. Bei einer Strukturhöhe von 10 µm (Abb. 3-15 Rechts), ist das Kräftegleichgewicht bei einer Wandbreite von 700 nm erreicht, entsprechend einem maximalen Aspektverhältnis von 14,25.

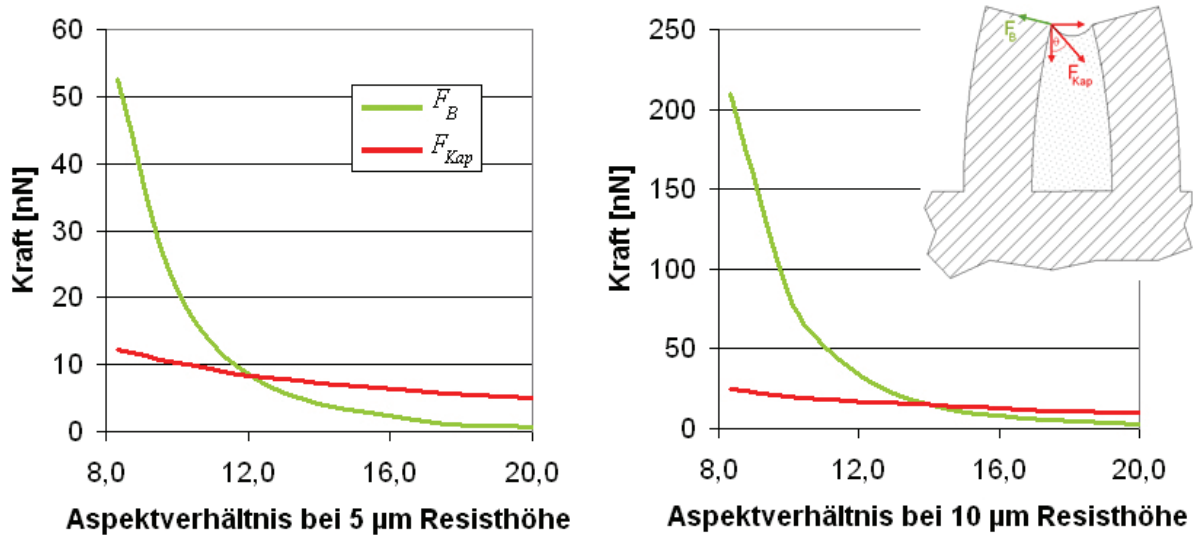


Abb. 3-15 Theoretische Grenze für den Strukturkollaps von äquidistanten Wänden während des Trockenschritts der Entwicklung und Spülen in deinosiertem Wasser für Bauteile aus MicroChem 950k PMMA A11. Die Berechnungen berücksichtigen Kapillarkräfte und die durch den Vorgang hervorgerufenen Rückstellkräfte.

Die berechneten Werte liegen in der selben Größenordung wie der im Experiment beobachtete Kollaps der Strukturen. Der gegenüber dem berechneten Wert im Experiment beobachtete geringere Wert ist unter anderem auf die Wasseraufnahme des PMMAs während der Entwicklung zurückzuführen. Eine Abnahme des E-Moduls auf 1500 N/mm^2 mit dem die experimentellen Werte erklärt werden könnten, ist nicht unplausibel.

3.3.2 Verbesserung der Strukturausbeute

Die Grenze des Strukturkollapses wird nach Kapitel 3.3.1 bestimmt durch die Kapillarkraft und die Rückstellkraft. Zur Reduktion des Kollapses kommen folgende Ansätze in Frage:

- Ein Herabsetzen der Kapillarkraft durch Ersetzen des Spülmediums oder durch Senkung des Benetzungswinkels.

- Die Erhöhung der Rückstellkraft und damit die Erhöhung der mechanischen Stabilität des Resists.

- Eine Layoutoptimierung mit gegen angreifende Kapillarkräfte optimierten Geometrien. Im vorliegenden Fall können jedoch für manche Applikationen die Geometrien nicht geändert werden.

3.3.2.1 Überkritisches Trocknen mit CO_2

In einem Ansatz wurde versucht, das Spülmedium, deinonisiertes Wasser, nicht an der Atmosphäre verdampfen zu lassen, sondern über eine Gasphase unter hohem Druck zu ersetzen. In der Literatur [Weib02] gab es viel versprechende Ansätze für ein überkritisches Trocknen von polymeren Strukturen mit CO_2 nach der Entwicklung. Vorversuche mit Strukturen, welche mit den hier verwendeten Resistsystemen auf PMMA-Basis hergestellt worden waren, zeigten jedoch beim überkritischen Trockenen mit CO_2 einen so starken Geometrieverlust durch die Aufnahme des Gases in das PMMA [Dahm01], dass dieser Ansatz nicht weiter verfolgt wurde.

3.3.2.2 Senkung der Oberflächenspannung des Spülmediums

In einem weiteren Ansatz wurde versucht, die Oberflächenspannung des deionisierten Wassers mit Hilfe von Tensiden herabzusetzen. Die Verkleinerung des Kontaktwinkels $\theta_{PMMA\ A11}$ durch Zugabe von 10 ppm Fluortensid in die Spülflüssigkeit bewirkte eine Verbesserung der Strukturausbeute. Bei der Verwendung von reinem deionisiertem Wasser bleiben bei einer Resisthöhe von 5 µm äquidistante Wände von 800 nm senkrecht stehen, solche von 700 nm aber kollabieren. Unter Zugabe des Fluortensides in die Spülflüssigkeit können Wände von 700 nm Breite stehend generiert werden und erst jene um 600 nm kollabieren, entsprechend einer Verbesserung des erzielbaren Aspektverhältnisses von 6,25 zu 7,1.

3.3.2.3 Vergrößerung der Rückstellkraft

Zur Vergrößerung der Rückstellkraft wurde untersucht, ob der E-Modul der Strukturen aus dem verwendeten PMMA-Resist erhöht werden kann. Da eine chemische Modifizierung der Zusammensetzung des Resists den Rahmen der Arbeit sprengen würde, kann eine Erhöhung des E-Moduls nur über die Reduzierung des Restlösemittelgehalts im Resist beziehungsweise über eine Reduktion der Wasseraufnahme erfolgen. Um den Restlösemittelgehalt zu reduzieren, wurde die Backtemperatur der schleuderbelackten Proben erhöht. Der Resist MicroChem 950k PMMA A11 wird am IMT für die Elektronenstrahllithografie verwendet und die Proben werden standardmäßig für 3 min bei 111°C ausgebacken, um Risse in

großen zusammenhängenden Strukturen zu vermeiden. Vor dem Hintergrund der Strukturkollapsproblematik wurde die Backtemperatur für die Anwendung in der Röntgenlithografie bei gleichen Backzeiten für diesen Resist bis auf 180°C erhöht.

Die Ausbeute bei 5 µm hohen Strukturen konnte so bis zu einem erzielbaren Aspektverhältnis von ungefähr 8 erhöht werden. Der bei höherer Temperatur gebackene Resist zeigte bei den im Rahmen dieser Arbeit erzeugten Strukturen mit lateralen Abmessungen im Submikrometerbereich beziehungsweise im Bereich weniger Mikrometer keine Nachteile wie Spannungsrissbildung oder Strukturverlust.

3.3.2.4 Optimierte Ausbeute

Mit der Kombination der erhöhten Backtemperatur von 180°C und der Spülflüssigkeit von deionisiertem Wasser mit 10 ppm Fluortensid konnte der Strukturkollaps von Strukturen aus MicroChem 950k PMMA A11 reduziert und damit die Ausbeute erhöht werden. Kleinste erzeugbare Strukturen bei 10 µm Höhe waren nach Abb. 3-16 Rechts äquidistante Wände von 790 ± 40 nm Breite, entsprechend einem Aspektverhältnis von 12,5. Die drei rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zu Abb. 3-16 zeigen den diskreten Schritt zur Stabilität des Resist bei zunehmender Strukturgröße, Wandbreiten von Links: 870 ± 50 nm stabil; 780 ± 40 nm leicht gebogen; 700 ± 40 nm instabil.

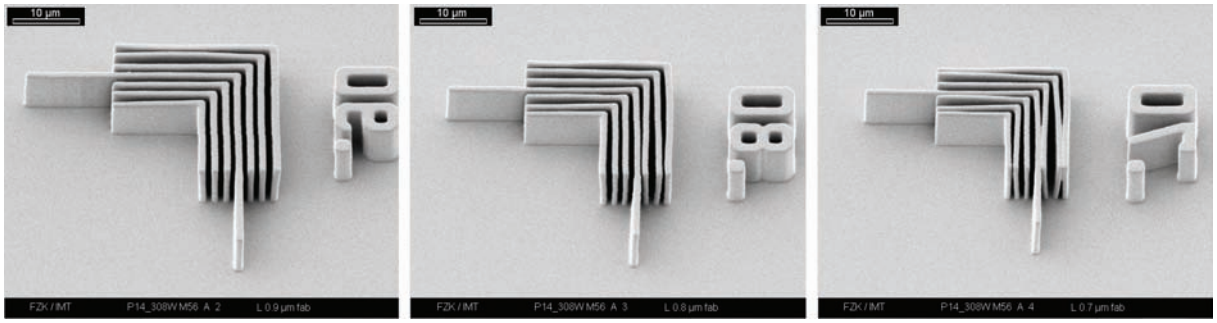


Abb. 3-16 Grenze der kollabierenden Strukturen in 10 µm MicroChem 950k PMMA A11, gebacken bei 180°C, bestrahlt mit 4 kJ/cm^3, Tauchentwicklung 210 Minuten GG, Spülmedium H_2O mit 10 ppm Fluortensid. Diskrete Verbesserung der Stabilität bei zunehmender Wandbreite. Wandbreiten Links: 870 ± 50 nm; Mitte: 780 ± 40 nm; Rechts: 700 ± 40 nm.

Kleinste erzeugbare Strukturen bei 5 µm Resisthöhe waren nach Abb. 3-17 Rechts äquidistante Wände mit 580 ± 50 nm Breite, entsprechend einem Aspektverhältnis von 9. Abb. 3-17 Links zeigt, dass sich noch äquidistante Wände mit 540 ± 50 nm Breite leicht neigen beziehungsweise äquidistante Wände unter 390 ± 40 nm Breite sich zumindest paarweise aneinander legen.

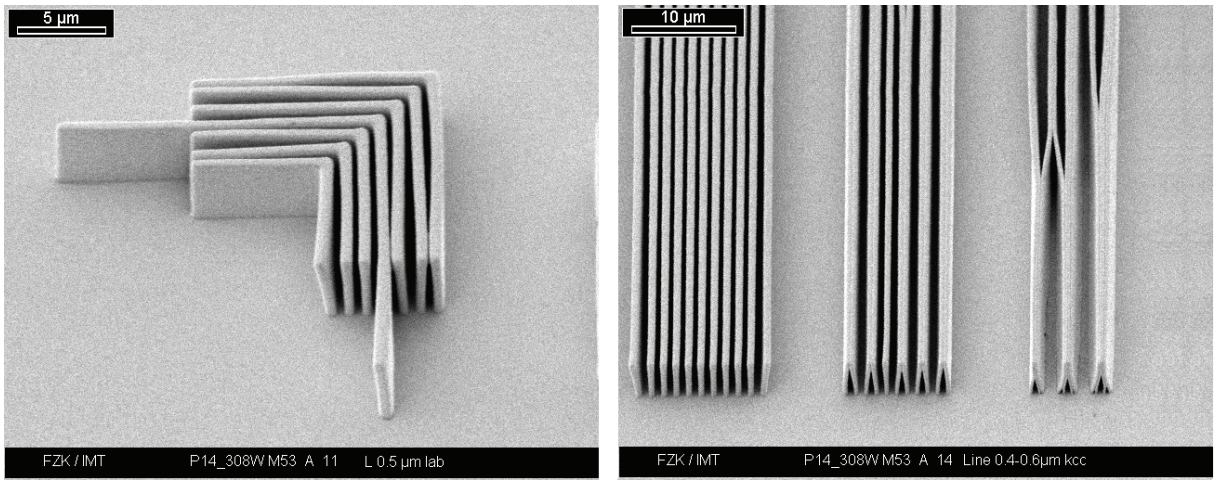


Abb. 3-17 Grenze der kollabierenden Strukturen in 5 µm MicroChem 950k PMMA A11, gebacken bei 180°C, bestrahlt mit 4 kJ/cm^3, Tauchentwicklung 130 Minuten GG, Spülmedium H_2O mit 10 ppm Fluortensid. Links: L-Strukturen mit 540 ± 50 nm Breite verbiegen sich teilweise; Rechts: Wände von 580 ± 50 nm bleiben stehen, Wände mit 390 ± 40 nm Breite neigen sich paarweise aneinander und Wände mit 270 ± 50 nm Breite verbiegen sich stark.

Kleinste zu generierende Strukturen bei 2 µm Höhe waren nach Abb. 3-18 Links und Mitte äquidistante Wände mit kleinsten Breiten von 320 ± 40 nm (Aspektverhältnis 6,25) beziehungsweise nach Abb. 3-18 Rechts Säulenfelder mit bis zu 450 ± 50 nm Strukturabmessung.

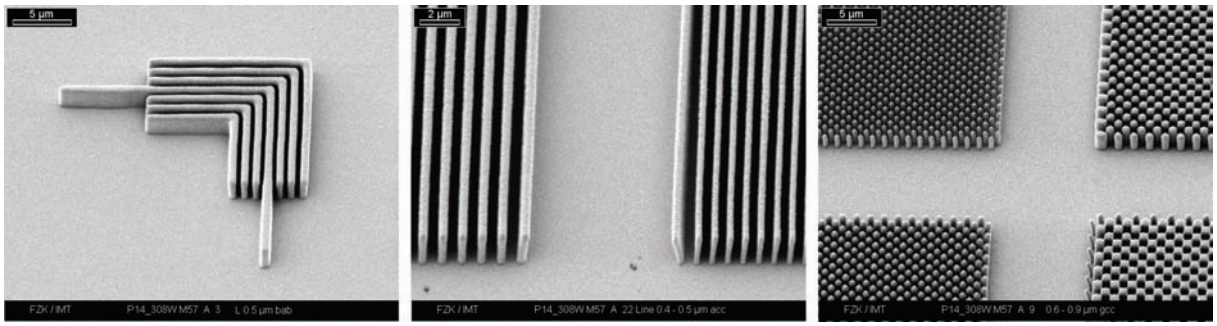


Abb. 3-18 Strukturen in 2 µm MicroChem 950k PMMA A11, gebacken bei 180°C, bestrahlt mit 4 kJ/cm^3, Tauchentwicklung 70 Minuten GG, Spülmedium H_2O mit 10 ppm Fluortensid. Links: L-Strukturen mit 520 ± 20 nm Breite; Mitte: Wände mit 500 nm und 320 ± 40 nm Breite; Rechts: Schachbrettfelder mit kleinsten Säulenabmessung von 450 ± 50 nm.

3.4 Röntgenbeugung an den Absorberstrukturen der Maske

Bei den in dieser Arbeit erzeugten röntgenlithografischen Strukturen wurde ein deutlicher Einfluss des Proximityabstands (Abstand zwischen Maske und Substrat) auf die Qualität der generierten Strukturen gezeigt. Beugungseffekte an den Absorberkanten wurden sichtbar gemacht.

Bei monochromatischer Bestrahlung beträgt die Strahlungsintensität unmittelbar an einer Absorberecke nur 25% des nominellen Wertes, steigt jedoch auf ungefähr 150% in einem schmalen Band im Abstand $(0{,}75 \cdot \lambda\, g)^{0{,}5}$ zur Ecke. Bei einer Wellenlänge λ von 0,4 nm und einem Proximityabstand g zwischen Maske und Substrat in Höhe von 125 µm, ergibt sich für den Ort der maximalen Intensität der Strahlung ein Abstand von 200 nm zur Absorberkante. Breitbandigere Synchrotronstrahlung verteilt die Dosisablagerung homogener und ebnet da-

mit die Extrema etwas ein [Feie97]. Um den Einfluss der Beugung auf das Entwicklungsverhalten am Rand der Strukturen nachweisen zu können, wurde eine niederdosig bestrahlte Probe im Entwicklungsprozess gestoppt. Der Einfluss der Beugung wird sichtbar in Abb. 3-19; die Probe wurde nicht vollständig entwickelt, mit Ausnahme eines schmalen Bandes rund um die eigentlichen Strukturen, in dem die Intensität gemäß obiger Ausführungen erhöht ist.

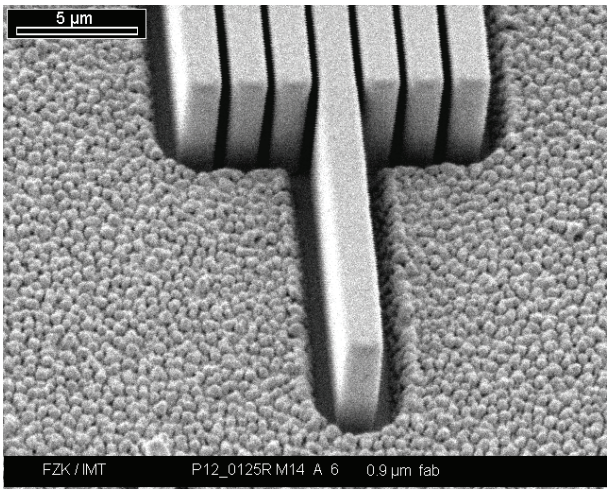


Abb. 3-19 Beugungseinflüsse bei der Röntgenlithografie in 5 µm dicken MicroChem 950k PMMA A11. Bestrahlungsdosis 1,8 kJ/cm^3 mit Proximityabstand 125 µm, GG-Entwicklung in der Petri-Schale für 125 min. Linienperiodizität 1,8 µm.

Durch die Fresnel-Beugung wird das Licht aber auch an Absorberkanten gebeugt und teilweise in abgeschattete Bereiche des Resists gelenkt. Dadurch wird auch in nominell abgeschatteten Bereichen des Resists Dosis eingetragen. Gleichzeitig vermindert sich im selben Maß die Dosis im nominell bestrahlten Bereich. Daher beeinflussen Beugungseffekte die Übertragungsgenauigkeit der Strukturen relativ zu den Absorbern [Vlad99]. Als Positivresist entstehen bei der Verwendung von PMMA daher Strukturen, die breiter sind als der ideale Schattenwurf der Maske erwarten lässt.

Abb. 3-20 zeigt diesen Effekt für Wände einer nominellen Linienbreite von 500 nm. Die Oberseite der Absorber ist durch Proximityeffekte bei der Elektronenstrahllithografie 140 nm breiter als das CAD-Layout. Die Breite dieser Absorber nimmt über die Höhe nach unten hin um weitere 50 nm zu und resultiert in 690 nm breiten Absorbern. Die röntgenlithografische Resiststruktur (in 5 µm hohen MicroChem 950k PMMA A11, gebacken bei 111°C, bestrahlt mit 4 kJ/cm^3 und einem Abstand zwischen Maske und Substrat von 250 µm, Überentwicklung mit 130 Minuten GG) ist um weitere 60 nm breiter als die Maske, insgesamt 750 nm.

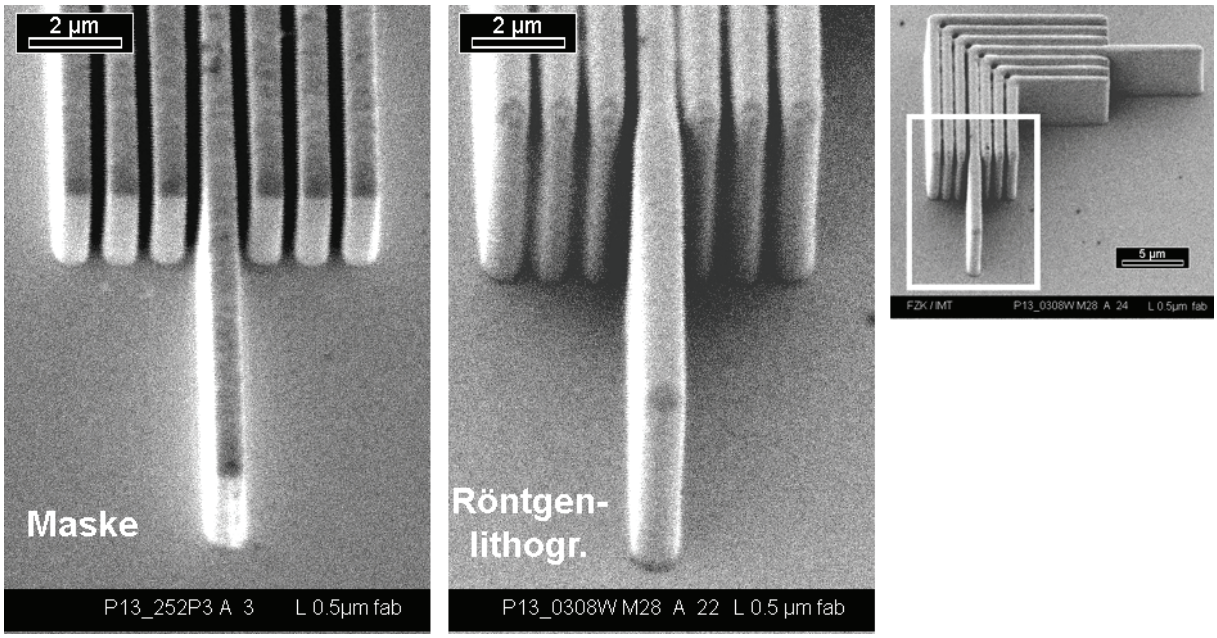


Abb. 3-20 Wände mit 500 nm nomineller Linienbreite bei 1 µm Mittenabstand. Links: REM-Aufnahmen der Röntgenmaske; Mitte: entsprechenden röntgenlithografischen Kopie in 5 µm hohes PMMA A11; Rechts: Übersichtsbild. Bestrahlungsdosis von 4 kJ/cm^3 bei einem Abstand zwischen Maske und Resist von 250 µm.

Im Rahmen der Optimierung der Strukturstabilität wurde nach Kapitel 3.3.2.3 die Backtemperatur des Resists MicroChem 950k PMMA A11 von 111°C auf 180°C erhöht und damit der Restlösemittelgehalt gesenkt. Im Gegensatz zur resultierenden Strukturbreite von 750 nm bei einer Backtemperatur von 111°C wird derselbe Absorber bei mit 180°C gebackenem Resist und gleichen Bestrahlungs- und Entwicklungsparametern in eine Struktur von 590 ± 40 nm Breite abgebildet – dies entspricht im Rahmen der Messgenauigkeit den Maßen der Absorberstruktur. Die erhöhte Backtemperatur trägt daher auch zu einer erhöhten Übertragungsgenauigkeit der erzeugten Strukturen bei.

Der endliche Kontrast des Resist/Entwicklersystems bedingt einen nicht vermeidbaren Angriff der Resiststrukturen in unbeabsichtigt sehr schwach bestrahlten Bereichen. Die Dosisablagerung unter Absorberstrukturen der Maske führt damit zu einem langsam fortschreitenden Angriff der Strukturen, mit zunehmender Entwicklungszeit. Dies äußert sich zunächst in einer Abnahme der Strukturbreite. Mit 4 kJ/cm^3 und 15 µm Proximityabstand bestrahlter, 5 µm dicker MicroChem 950k PMMA A11 wurde für 95 min entwickelt. Eine Erhöhung der Entwicklungszeit um 40% resultierte in einer leichten Abnahme der Strukturbreiten um 20 - 40 nm. Diese Werte liegen jedoch noch im Rahmen der Messgenauigkeit.

Proben mit eingetragener Dosis von bis zu 10 kJ/cm^3 zeigten verglichen mit Proben, die nur mit Dosen bis zu 1 kJ/cm^3 bestrahlt worden waren, deutlich glattere Seitenwände und eine bessere Strukturgenauigkeit über die Entwicklungszeit. Nach Abb. 3-21 konnte bei der Bestrahlung von Resist mit 1 kJ/cm^3 unter linienförmigen Absorbern auf der Oberseite der entstehenden Resistwand ein Graben geringer Tiefe sowie Eckenverrundungen sichtbar gemacht werden. Diese Gräben fehlten bei Proben mit Bestrahlungsdosen von 2,5 kJ/cm^3, 5 kJ/cm^3 und 10 kJ/cm^3 stets. Zu erklären ist dies durch den geringeren Kontrast des Resists im niederdosigen Bereich (vergleiche Abb. 2-7) in Verbindung mit Beugungseffekten.

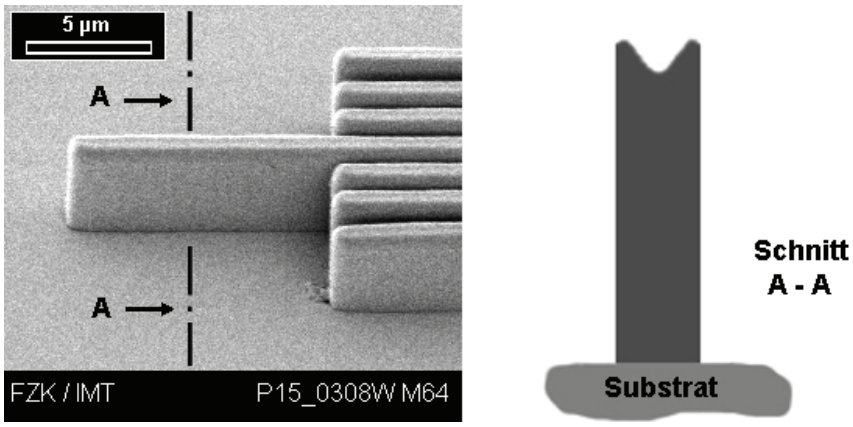


Abb. 3-21 Links: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Beugungseffekten an der Oberseite einer 5 µm hohen PMMA-Struktur, freistehend bzw. als äquidistante Linien mit 500 nm breiten Wänden. Die Probe wurde mit 1 kJ/cm^3 bestrahlt. Rechts: Schematische Zeichnung eines Schnitts A – A durch diese Wände, man erkennt einen Graben auf der Oberseite der Struktur als Folge von Beugung und einem schwachen Resistkontrast im niedrigen Dosisbereich.

Die diesen Messungen folgenden Bestrahlungen wurden daher mit nominellen Dosen zwischen 4 kJ/cm^3 und 10 kJ/cm^3 durchgeführt.

3.4.1 Beugungseffekte als Funktion des Proximityabstands bei Röntgenlithografie

Aufgrund der Beugung ist die kleinste auflösbare Strukturbreite mit Auflösung w proportional der Wurzel des Proximityabstands g. Mit sinkendem Proximityabstand reduziert sich daher die minimale Strukturgröße und die Genauigkeit der Strukturübertragung nimmt zu.

Diese Abhängigkeit der Strukturgenauigkeit vom Proximityabstand ist in Abb. 3-22 gezeigt für hexagonale Poren mit einem Mittenabstand von 1,5 µm in 5 µm hohen MicroChem 950k PMMA A11: Die mittlere rasterelektronenmikroskopische Aufnahme wurde von einer Probe mit 250 µm Proximityabstand generiert, die rechte Aufnahme von einer Probe mit 15 µm Proximityabstand. Die Aufnahme der röntgenlithografischen Struktur mit höherem Proximityabstand zeigt im Vergleich zur Aufnahme der Probe mit geringem Proximityabstand einen deutlichen Angriff des Resistsgitters zwischen den Poren. Man erkennt Kantenverrundungen und die hexagonale Form der Poren ist mehr einer runden Form angenähert.

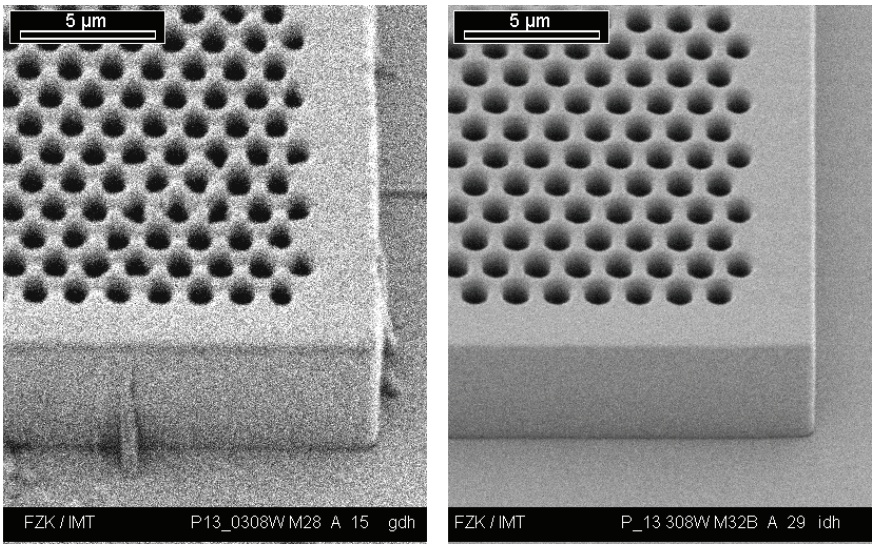


Abb. 3-22 Strukturverlust als Funktion des Proximityabstands; Gegenüberstellung von Strukturen in 5 µm dicken MicroChem 950k PMMA A11, bestrahlt mit 4 kJ/cm^3. Der Mittenabstand der Poren beträgt jeweils 1,5 µm. Links: PMMA-Struktur 250 µm Proximityabstand, Porendurchmesser 800 ± 60 nm, Mitten. Rechts: PMMA-Struktur 15 µm Proximityabstand, Porendurchmesser 900 ± 40 nm.

Abb. 3-23 zeigt ein quadratisches Gitter mit einer Gitterkonstanten von 940 nm und einer Stegbreite von 410 nm. Die oberen 200 nm der Struktur weisen Verrundungen auf. An den Kreuzungspunkten des Gitters können kleine Vertiefungen erkannt werden, welche auf Beugungseffekte zurückgeführt werden können, wie Berechnungen aus der Literatur zeigen [Cuis99]. In diesem Bereich ist die Dosis gegenüber den anderen Bereichen erhöht. Diese Vertiefungen verschwinden, wenn der Proximityabstand von 250 µm auf 15 µm verringert wird.

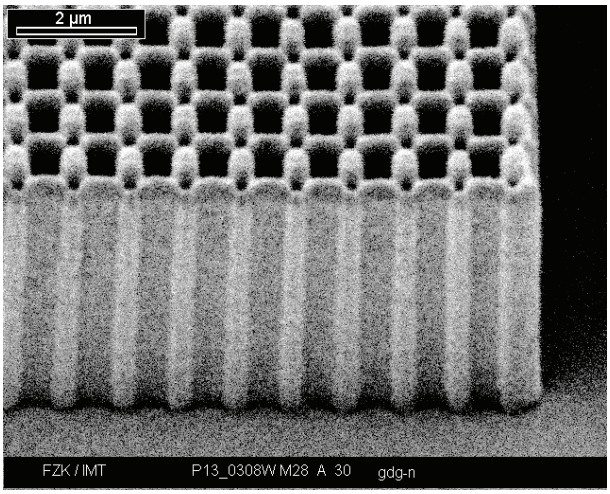


Abb. 3-23 Beugungseinflüsse bei der Röntgenlithografie in 5 µm dicken MicroChem 950k PMMA A11. Bestrahlungsdosis 4 kJ/cm^3 mit Proximityabstand 250 µm, GG-Entwicklung in der Petri-Schale für 11 min. Quadratische Poren mit 940 nm Gitterkonstante und 410 nm Stegbreite.

Bei der Herstellung von Säulenfeldern in PMMA bildeten sich auf der Oberseite der Strukturen stets kleine zentrale Vertiefungen aus. In Abb. 3-24 Links erkennt man diese sehr deutlich für einen Proximityabstand bei der Bestrahlung von 125 µm, aber auch für einen Proximityabstand bei der Bestrahlung von 15 µm treten sie nach Abb. 3-24 Rechts noch auf. Im no-

minell unbestrahlten Bereich hinter einem zylindrisch geformten Goldabsorber muss es daher zentral zu einer Dosisüberhöhung gekommen sein, die über der Schädigungsdosis lag. Ein vergleichbares Phänomen ist in der Optik als „Poisson Fleck“ [Hech92] hinter kreisförmigen Absorbern bei Bestrahlung mit einer punktförmigen Lichtquelle bekannt.

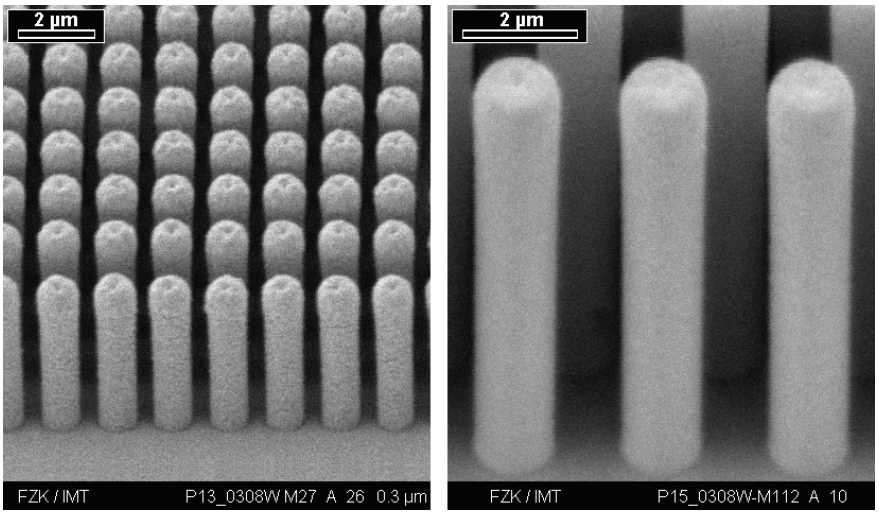


Abb. 3-24 Beugungseffekte bei der Röntgenlithografie in MicroChem 950k PMMA A11. Links: Höhe 5 µm, Bestrahlungsdosis 2 kJ/cm^3 mit Proximityabstand 125 µm, GG-Entwicklung in der Petri-Schale für 125 min; runde Säulen mit 1060 ± 45 nm Durchmesser und Mittenabstand von 1470 nm. Rechts: Höhe 8,9 µm, Bestrahlungsdosis 4 kJ/cm^3 mit Proximityabstand 15 µm, GG-Entwicklung in der Petri-Schale für 210 min; runde Säulen mit 1440 ± 20 nm Durchmesser und Mittenabstand von 2565 nm.

An den Ecken der Strukturen konnten schlitzförmige Gräben über die Vertikale beobachtet werden, welche sich zur Oberseite hin als Winkelhalbierende der eingeschlossenen Ecke verstärkt ausbildeten, als exemplarisches Beispiel hierfür dienen die mit Pfeilen markierten sich wiederholenden Stellen in Abb. 3-25.

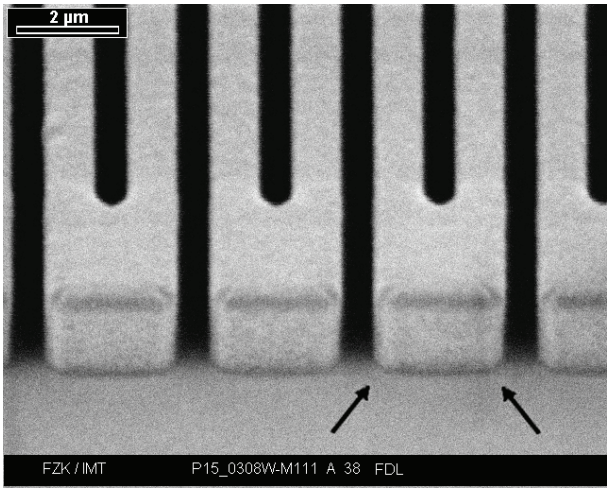


Abb. 3-25 Beugungseffekte bei der Röntgenlithografie in MicroChem 950k PMMA A11. Höhe 2 µm, Bestrahlungsdosis 4 kJ/cm^3 mit Proximityabstand 15 µm, GG-Entwicklung in der Petri-Schale für 70 min, Breite der Struktur am Rand 2560 ± 20 nm, Grabenbreite 650 ± 20 nm. In den 90° Ecken der Strukturen werden vertikale Gräben sichtbar, exemplarisch markiert in der REM-Aufnahme mit zwei kleinen Pfeilen.

3.4.2 Entwicklungssimulation ausgewählter Beugungseffekte

Für die Entwicklungssimulation wurde der Dosiseintrag in den Resist unter Berücksichtigung der Beugung bei der Bestrahlung am Lithografiestrahlrohr Litho2 von ANKA unter Verwendung der in Kapitel 3.1 beschriebenen Maske berechnet [Nazm00]. Anschließend wurde der so rechnerisch bestrahlte Resist einer simulierten Entwicklung ausgesetzt.

Bei der Entwicklungssimulation [Chun98] wurde die in dieser Arbeit bestimmte dosisabhängige Entwicklungsrate [Mapp05] nach Abb. 2-7 berücksichtigt. Diese Funktion gibt eine Geschwindigkeit an, die nicht direkt von der Geometrie der Resiststruktur abhängt. Für die Simulation des Entwicklungsverhaltens unter einem unendlich langen Absorbersteg wird nur der Querschnitt der darunter liegenden Resistschicht betrachtet. Für die Entwicklungssimulation unter einem zylinderförmigen Absorber und einer rechtwinkligen Absorberkante wird der Abtrag in der Resistschicht in drei räumlichen Dimensionen simuliert.

Da keine ausgezeichneten Entwicklungsrichtungen vorliegen, muss bei der rechnerischen Simulation die Orientierung der Oberfläche beachtet werden. Der momentane Entwicklungsrichtungsvektor steht dabei stets im Lot zur momentanen lokalen Resistoberfläche.

Für die Simulation des Entwicklungsergebnisses wurde für diese Arbeit das Kettenmodell verwendet, bei dem die freie Oberfläche durch eine Kette beziehungsweise ein Netz von Punkten beschrieben wird. Jeder dieser Punkte wird in einem Zeitintervall um eine Strecke in den Resist bewegt, wobei deren Länge durch die Lösungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der dort eingelagerten Dosis bestimmt wird und deren Richtung senkrecht auf diesem Teil der Oberfläche steht. Dieses Kettenmodell erweist sich als besonders vorteilhaft, da die Länge der Kettenglieder nach jedem Zeitintervall an die zeitliche Entwicklung der Struktur angepasst werden kann [Chun98] [Nazm00].

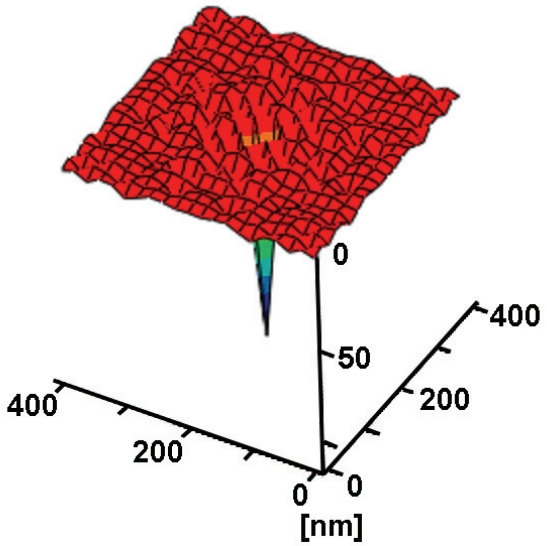


Abb. 3-26 Ergebnis der Simulation des Einflusses von Beugungseffekten bei der Bestrahlung von PMMA-Resist, perspektivische Ansicht. Probe von 10 µm Höhe, Bestrahlungsdosis 4,19 kJ/cm^3 mit Proximityabstand 100 µm bei Absorberdurchmesser von 1440 nm. Im Zentrum der nach der Entwicklung verbleibenden Resistsäule ist auf der Oberfläche entlang der Rotationsachse eine Vertiefung von knapp 100 nm zu erkennen [Nazm00].

Mit Hilfe der Entwicklungssimulationen des bestrahlten Resists konnten die beobachteten Profile der Strukturen und das Auftreten der zentralen Vertiefung auf der Oberseite von rotationssymmetrischen Säulen auf Beugungseffekte zurückgeführt werden, wie Abb. 3-26 belegt. Grundlage der Simulation waren hier Säulenstrukturen in 10 µm PMMA, die mit einer Bestrahlungsdosis von knapp über 4 kJ/cm^3 strukturiert worden waren (vergleiche die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abb. 3-24).

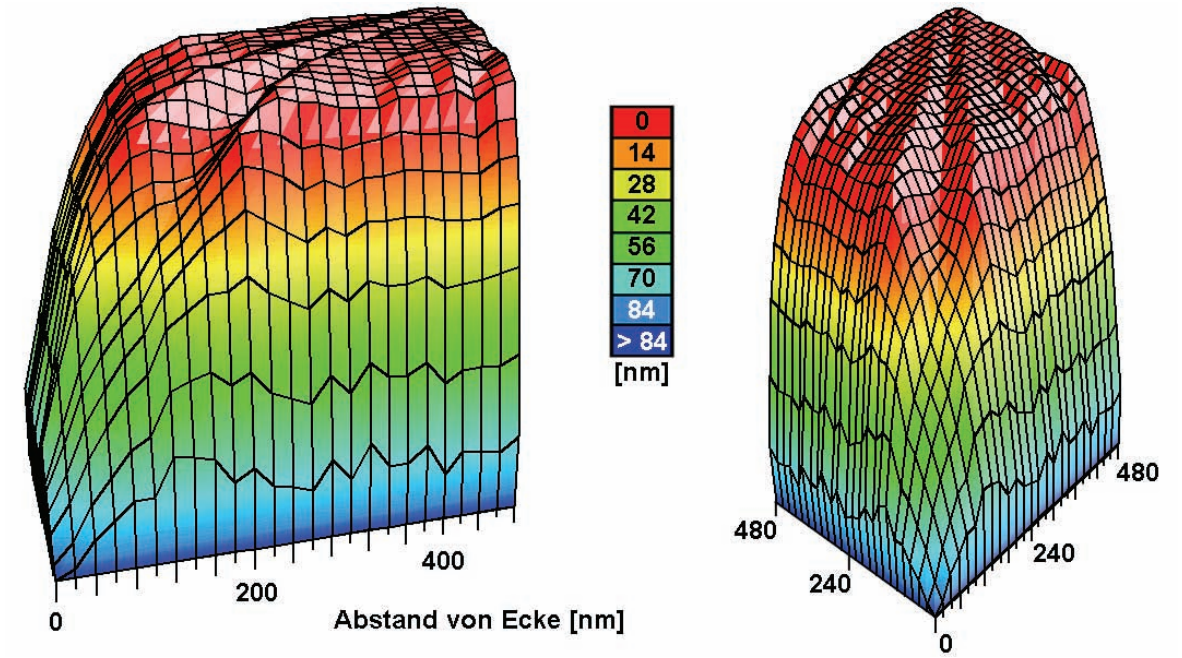


Abb. 3-27 Ergebnis der Simulation des Einflusses von Beugungseffekten bei der Bestrahlung von PMMA-Resist auf das Strukturprofil von Reliefstrukturen, zwei perspektivisch verschiedene Ansichten. PMMA-Probe von 2 µm Dicke, Bestrahlungsdosis von 3,54 kJ/cm^3 mit Proximityabstand 100 µm. Die Grafik zeigt die Ecke einer Reliefstruktur nach 70 min GG-Entwicklung unter einem lateralen Absorbereck von 90°. Die X- und Y- Koordinaten betragen je Inkrement 20 nm Abstand, die Höhe ist gemäß integrierter Farbskala in nm zu entnehmen. Man erkennt eine Grabenförmige Struktur als Winkelhalbierende, entsprechend der REM-Aufnahme in Abb. 3-25 Links [Nazm00].

Die Ausbildung von vertikalen Gräben an Strukturecken unter Absorbern mit lateral 90° Winkeln konnte mit der Entwicklungssimulation ebenfalls nachgewiesen werden (vergleiche hierzu Abb. 3-27). Grundlage der Simulation waren entsprechende Strukturecken, wie sie in 2 µm hohes PMMA bei einer Bestrahlungsdosis von 4 kJ/cm^3 prozessiert worden waren und aus dem Experiment in Abb. 3-25 abgebildet sind.

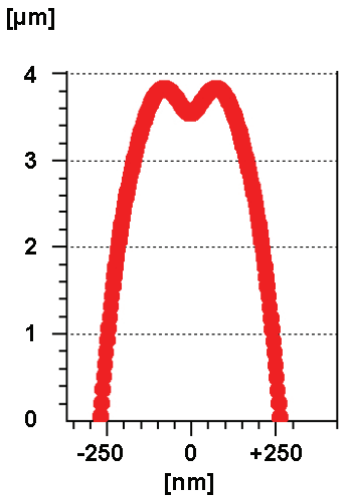


Abb. 3-28 Ergebnis der Simulation des Einflusses von Beugungseffekten bei der Bestrahlung von langen Wänden in PMMA-Resist (Schnittansicht). Probe von 4 µm Höhe, Bestrahlungsdosis 0,87 kJ/cm^3 mit Proximityabstand 90 µm und Absorberbreite von 550 nm. Die Grafik zeigt den Schnitt durch eine Wand nach 1510 min GG-Entwicklung. Die zentrale Vertiefung ist die Folge von Beugungseffekten [Nazm00].

Die Ausbildung eines kleinen horizontalen Grabens auf der Oberseite von unendlich langen Resistwänden bei der Bestrahlung im kontrastärmeren Bereich, wie auf Abb. 3-21 zu erkennen, konnte durch Simulation mit zum Experiment identischen Parametern ebenfalls auf Beugung zurückgeführt werden (Abb. 3-28).

3.5 Strukturierung mit Versuchsresist in negativem Ton

Negativresiste stellen Resist/Entwicklersysteme dar, bei denen durch die Bestrahlung Polymerketten vernetzen beziehungsweise Säuren gebildet werden, die in einem der Bestrahlung folgenden Backschritt zur Vernetzung des Resists im bestrahlten Bereich führen. Bei einem photoverstärkten Resist ist es möglich Strukturen im Mikrometerbereich mit Bestrahlungsdosen zu generieren, die eine Größenordnung unter jenen für den Positivresist PMMA liegen. Durch die hohe Empfindlichkeit dieser Resiste kann es bereits bei geringer Sekundärstrahlung zu ungewollter Quervernetzung in nominell unbestrahlten Bereichen kommen.

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Strukturen aus dem Negativresist SX AR-N 4400 verbiegen sich nach der Entwicklung noch stärker als Strukturen aus PMMA. Einige der nominell unbestrahlten Bereiche werden nicht vollständig entwickelt, was auf eine ungewollte Vernetzung des Resists zurückzuführen ist. Die generierten Strukturen weisen Hinterschnitte der polymeren Mikrostrukturen mit Winkeln der Wände von ungefähr 4° gegen das Lot auf (vergleiche Abb. 3-29 Links).

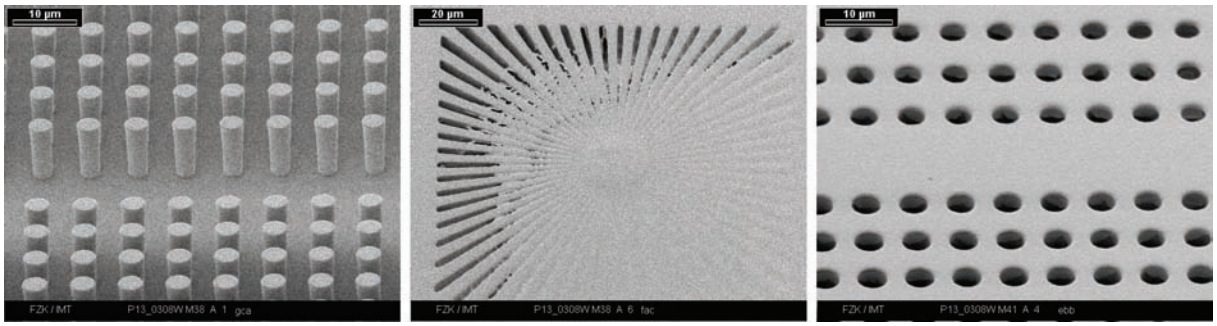


Abb. 3-29 Strukturen aus 10 µm hohem AllResist AR SX-N 4400. Links: Säulen mit Durchmesser der Oberkante von 3,67 ± 0,09 µm und Durchmesser der Basis von 3,00 ± 0,01 µm (4° Kantenwinkel). Mitte: Der feine innere Teil eines Siemenssterns ist fast gänzlich mit einer dünnen Haut überspannt. Rechts: Poren von 3,9 ± 0,1 µm Durchmesser zeigen sämtlich an den Kanten Reste einer sie zuvor überspannenden Haut.

Bei Mikrokavitäten mit Abmessungen unter 2 µm konnte die Ausbildung einer Haut über den nominell unbelichteten Bereichen beobachtet werden. Dies erfolgte, obwohl die Substrate ausschließlich im Gelblicht gehandhabt wurden und bei weiteren Versuchen eine Kaptonschicht zwischen Maske und Substrat eingeführt wurde, um eventuelle geringe Fluoreszenzstrahlung aus der Maskenmembran zu absorbieren. Abb. 3-29 Mitte zeigt einen Siemensstern, dessen fein zulaufende Gräben mit Abmessungen unter 2 µm von einer Resisthaut überspannt sind. Nach Abb. 3-29 Rechts ist auch bei Poren mit Durchmessern von knapp 4 µm nach dem Entwickeln noch der Rest einer eingerissenen Haut zu erkennen.

Für die angestrebten Applikationen der Submikrometerstrukturen steht eine solche feine Haut oder Reste derer über den Kavitäten der Strukturen einer Verwendbarkeit der Strukturen entgegen. Daher kann dieser Resist unter den hier genutzten Randbedingungen und Prozessen nicht für die Herstellung von Submikrometerstrukturen eingesetzt werden.

3.6 Polymere Formen für die Mikrogalvanik

Zu den angestrebten Applikationen des in dieser Arbeit entwickelten Prozesses zur Herstellung von Submikrometerstrukturen gehören metallische Strukturen wie Bandpassfilter für Infrarotstrahlung (siehe Kapitel 4.3). Eine polymere Primärstruktur wird hierfür durch Galvanik in Metall umkopiert und anschließend die Resistform entfernt.

Zur Herstellung direktlithographischer metallischer Bauteile sind Substrate mit einer elektrisch gut leitfähigen Schicht, einer so genannten Galvanikstartschicht, nötig, um in den Zwischenräumen der polymeren Strukturen Metall galvanisch aufwachsen lassen zu können. Um nach der Herstellung der Metallteile und der anschließenden Veraschung der polymeren Formen diese vom Substrat in Teilen oder gänzlich ablösen zu können, sollte die Galvanikstartschicht selektiv gegen das abgeschiedene Metall zu ätzen sein [Guck91]. Bei der Verwendung von Gold- und Nickellegierungen als Werkstoff für die endgültigen metallischen Strukturen hat sich Titan/Titanoxid, welches sich selektiv mit Flusssäure ätzen lässt, als Galvanikstartschicht bewährt [Wall92].

Für den Test der Nutzbarkeit von Submikrometerstrukturen als Formen für die Galvanik wurden Siliziumwafer mit 2 µm Titan besputtert und dieses anschließend nasschemisch oxidiert. Danach wurden diese Wafer mit 2 µm, 5 µm und 8 µm PMMA belackt und anschließend mit

einer Bestrahlungsdosis von 4 kJ/cm^3 an ANKA strukturiert. Dabei wurden als polymere Strukturen sowohl äquidistante Wände mit Breiten von unter 500 nm bis 1,5 µm als auch Säulenfelder mit Mittenabständen von 1,1 µm bis 2,8 µm hergestellt.

Nach der Entwicklung wurden die Kavitäten zwischen diesen Strukturen in einem sulfitischen Goldbad bei 55°C mit Pulsstrom galvanisch befüllt [Damb05].

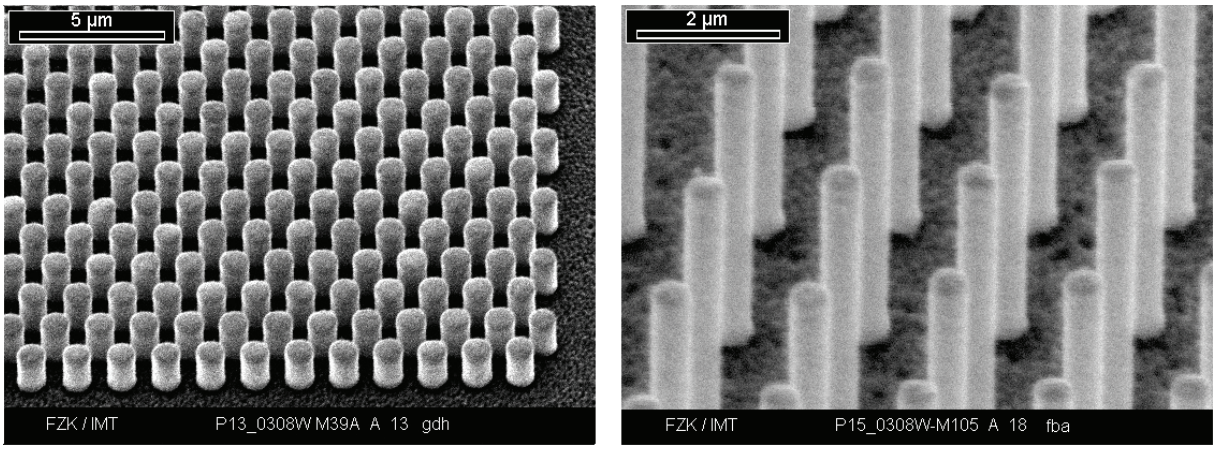


Abb. 3-30 Galvanisch abgeschiedenes Gold auf Titanoxid-Oberfläche. Links: Säulen 1 µm hoch mit Durchmesser 950 ± 15 nm und Mittenabstand 1,2 µm. Rechts: Säulen 6,4 µm hoch mit Durchmesser 520 nm (Aspektverhältnis 12,3).

Auch die kleinsten Strukturen der Maske konnten auf diese Weise erfolgreich in eine Goldstruktur übertragen werden. Es konnten sowohl eng stehende Säulenfelder mit Strukturdurchmessern von 950 ± 15 nm und Mittenabständen von 1,2 µm in Goldhöhen von 1 µm (Abb. 3-30 Links) und 4,2 µm generiert werden, als auch frei stehende Säulen mit Durchmessern von 520 nm in Goldhöhen von 6,4 µm (Abb. 3-30 Rechts), entsprechend einem Aspektverhältnis von 12,3.

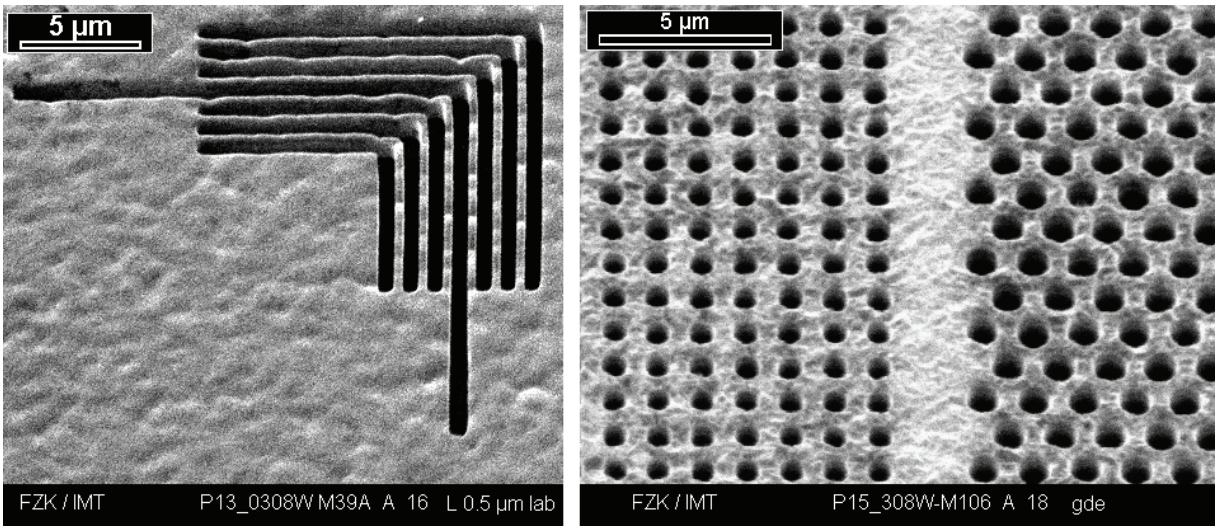


Abb. 3-31 Galvanisch abgeschiedenes Gold auf Titanoxid-Oberfläche: Links: Kleinste herstellbare lange Goldwände 1 µm hoch und 340 nm breit. Rechts: Netzstrukturen 4,2 µm hoch mit Mittenabstand von 1,2 µm und Porendurchmesser von 610 ± 20 nm (links) und Mittenabstand 1,5 µm und hexagonaler Porengröße 820 ± 20 nm (rechts).

Nach der Galvanik wurden die PMMA-Strukturen der Substrate im Sauerstoffplasma verascht. Die Untersuchung der verbliebenen Goldstrukturen erlaubt auch eine Aussage über die Qualität der primären Polymerstruktur. Die Metallabscheidung erfolgte bei allen Proben homogen in allen Kavitäten der PMMA-Struktur. Keine Unterplatierung wurde festgestellt, dies bedeutet, dass der Resist auf dem Titanuntergrund gut haftete.

Die Grenze für die Umkopie der Strukturen in Gold stellte auch für die dünnsten erzielbaren Wände ausschließlich die Ausbeute der polymeren Strukturen dar. Entsprechend konnten nach Abb. 3-31 Links Wände von 340 nm Breite in Goldhöhen von 1 µm hergestellt werden sowie nach Abb. 3-31 Rechts Netzstrukturen mit Porendurchmessern von 610 ± 20 nm in Goldhöhen von 4,2 µm.

3.7 Leistungsfähigkeit des Prozesses

Die kleinsten mit Röntgenlithografie erzeugten Strukturen lagen in der lateralen Abmessung unter 350 nm. Diese Strukturgröße ist bisher weder begrenzt durch den Dosiseintrag von Fotoelektronen in nominell unbestrahlten Bereichen, noch durch Beugungseffekte bei hinreichend kleinem Proximityabstand. Die begrenzenden Faktoren sind bisher die kleinsten auf der Maske erzeugbaren Absorberstrukturen beziehungsweise Prozessbedingungen wie in diesem Kapitel ausführlich erläutert.

Als Beispiel der Leistungsfähigkeit des in dieser Arbeit optimierten Prozesses dient Abb. 3-32 Links: Ein Säulenfeld mit über 5000 freistehenden Strukturen in 5 µm hohen Resist mit Strukturabständen von 350 ± 20 nm konnte reproduzierbar fehlerfrei übertragen werden. In Abb. 3-32 Rechts ist die galvanische Umkopie eines solchen Säulenfeldes in eine 1 µm dicke Goldschicht gezeigt.

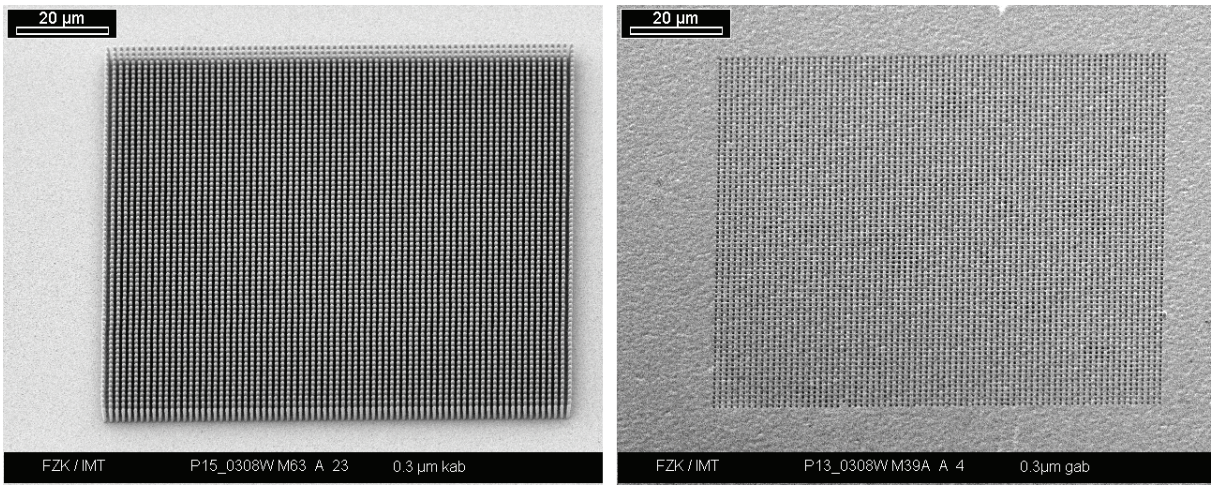


Abb. 3-32 Leistungsfähigkeit des optimierten Prozesses zur Submikrometerstrukturierung. Links: 5625 Säulen mit einem Mittenabstand von 1,34 µm und einem Strukturabstand von 350 ± 20 nm stehen in MicroChem 950k PMMA A11 von 5 µm Höhe fehlerfrei. Rechts: Umkopie eines solchen Säulenfeldes als Netzstruktur in eine 1 µm dicke Goldschicht.

4 Applikationen und Anwendung der Prozesskette

Ziel dieser Arbeit war die Beschreibung und Optimierung einer Prozesskette zur Herstellung von Submikrometerstrukturen für ausgewählte Applikationen. Mit der zweiten Siliziumnitridmaske (vergleiche Kapitel 3.1.6) wurden Demonstratoren erstellt, um die Anwendbarkeit des Prozesses für die Generierung realer Bauteile zu belegen. Im Folgenden werden die mit dieser Maske prozessierten Demonstratoren beschrieben.

4.1 SAW-Filter

Insbesondere in der Mobilfunktechnologie werden zunehmend Surface Acoustic Wave (SAW) Filter als elektronische Bauteile mit geringer Bandbreite verwendet und bei Frequenzen im Gigahertzbereich betrieben. SAW Filter stellen dabei elektromechanische Bauteile dar, bei denen auf einem Piezokristall zwei Elektroden (Interdigital Transducer) in der Form von Plattenkondensatoren aufgebracht sind. Diese wandeln über den Piezoeffekt die eingespeisten elektrischen Schwingungen in mechanische Schwingungen im Kristall um. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit dieser Wellen im Kristall ist jedoch sehr viel geringer als die Ausbreitungsgeschwindigkeit in der elektrischen Leitung. So können relativ hohe Verzögerungen erreicht werden. Die Welle im Kristall wird von einem Wandler, der geometrisch der Senderelektrode entspricht, wieder in ein elektrisches Signal gewandelt. Die Abmessungen des Kristalls und die geometrischen Größen der Elektrodenfinger bestimmen den Frequenzgang des Filters.

Die Möglichkeit über relativ große Bereiche mit Röntgenlithografie regelmäßige Strukturen mit lateralen Abmessungen im Submikrometerbereich zu erstellen, macht diese Technik für die parallele Herstellung von SAW-Filterstrukturen interessant.

Verschiedene Test- und Industriedesigns von SAW-Filterstrukturen wurden für diese Arbeit bereitgestellt von TRLabs und dem Department of Electrical Engineering der University of Saskatchewan in Saskatoon, Kanada.

Die Designs wurden für die Prozessierbarkeit zur Maskenherstellung auf Si_3N_4-Basis leicht modifiziert. Die endgültigen SAW-Filter sollen auf einem piezoelektrischen Substrat als Aluminiumstrukturen in der Höhe von 400 nm entstehen. Um derartige Strukturen realisieren zu können müssen Polymerstrukturen für Lift-Off-Prozesse beziehungsweise als Ätzmasken bereitgestellt werden. Die polymere Strukturhöhe liegt dabei bei zirka 2 µm. Die deutlich höhere Polymerschicht als die zu ätzende Aluminiumschicht begründet sich hierbei aus den entsprechend unterschiedlichen Ätzraten der beiden Materialien. Prinzipiell können solche Polymerstrukturen auch mit dem Elektronenstrahlschreiber seriell direkt erzeugt werden. Unter dem Gesichtspunkt der kosteneffizienten Fertigung sind allerdings maskengebundene parallele lithografische Verfahren sinnvoller.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden jeweils im positiven und im negativen Ton die gewünschten Designs erfolgreich in 2 µm MicroChem 950k PMMA A11 auf blanke Siliziumwafer übertragen. Diese polymeren Strukturen zeigten Graben- respektive Wandbreiten im Bereich um 500 nm mit Maßabweichungen um 2%.

In Abb. 4-1 Oben ist die Gesamtansicht je einer Polymerstruktur zur Herstellung von SAW-Filtern in positivem und in negativem Ton zu sehen. Während das gesamte Bauteil mit den makroskopischen Pads, zur späteren elektrischen Kontaktierung des Mikrosystems, etwa 400 µm mal 200 µm misst, sind in dessen Mitte mikroskopische Wände zu erkennen, die als Kammstrukturen ineinander greifen. Abb. 4-1 Unten zeigt je eine Detailvergrößerung: In 2 µm hohem PMMA wurden hier links bei einem Mittenabstand von 1190 nm Gräben mit einer Breite von 540 ± 10 nm erstellt, rechts bei einem Mittenabstand von 1190 nm Wände mit einer Breite von 560 ± 10 nm. Die hohe Reproduzierbarkeit dieser Strukturen zeigt, dass mit dem in dieser Arbeit beschriebenen Prozess die Möglichkeit gegeben sein wird, SAW Filterstrukturen für deutlich höhere Frequenzen herstellen zu können.

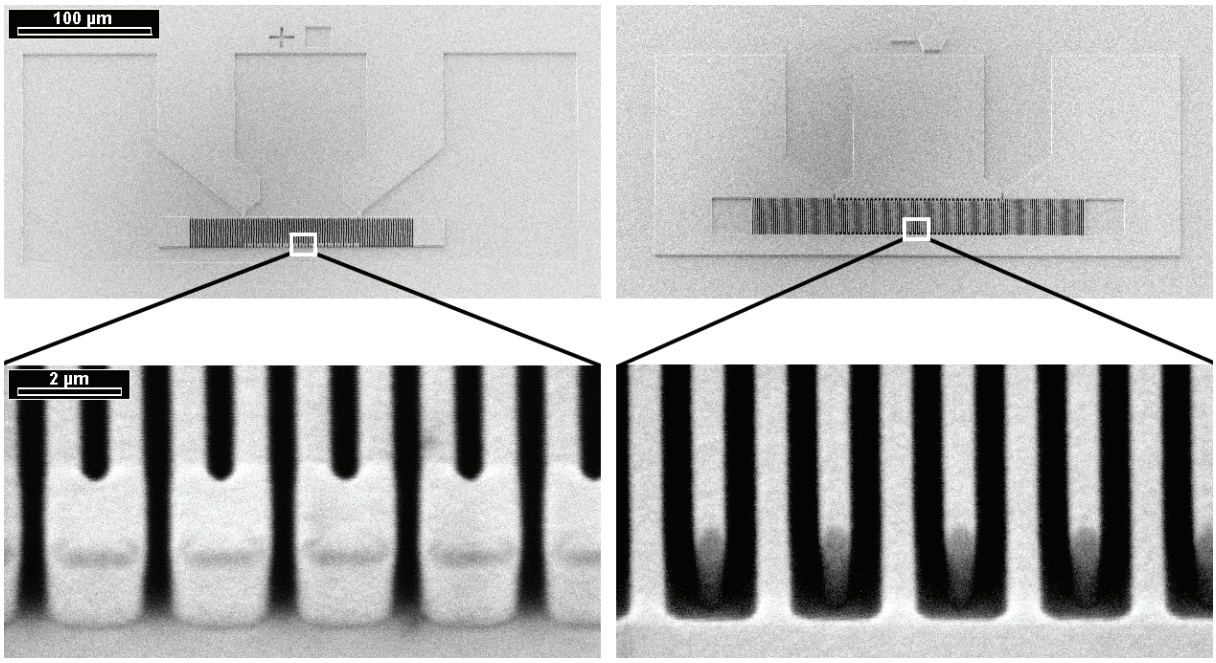


Abb. 4-1 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von 2 µm hohen PMMA-Formen für SAW-Filterstrukturen. Oben: Übersichtsaufnahme der Bauteile in positivem und negativem Ton mit den makroskopischen Kontaktpads und den mikroskopischen Kammstrukturen eines Mittenabstandes von je 1190 nm. Unten: Detailvergrößerungen der Kammstrukturen; Unten Links: Grabenbreite 540 ± 10 nm; Unten Rechts: Wandbreite 560 ± 10 nm.

4.2 Fluidik

Für Anwendungen in der Fluidik sind zwei Strukturtypen von besonderem Interesse: Säulenfelder und Nanodüsenstrukturen. Säulenfelder mit klar definierten Abständen im Submikrometerbereich der einzelnen Strukturen untereinander bieten die Möglichkeit, eine neue Form von Zellsortierungsverfahren zu entwickeln. Bekannt ist aus der hämatologischen Forschung, dass sich manche kranke oder karzinogene Erythrozyten (rote Blutkörperchen) und gesunde Zellen gleicher Art nicht oder nur schlecht über die herkömmlichen Massetrennverfahren separieren lassen, da die Masse der Zellsubstanz nicht differiert. Ein signifikanter physikalischer Unterschied von gesunden und kranken Erythrozyten besteht jedoch in der Elastizität ihrer Membranen [Slee99]. Gesunde Zellen vermögen sich zur Überwindung von Hindernissen in einem diskreten Maß zu deformieren, während manchen Tumorzellen diese Eigenschaft fehlt beziehungsweise andere pathogen veränderte Zellen eine weit höhere Elastizität aufweisen [Miss81]. Mit Hilfe der hier vorgestellten Strukturen sollte es möglich sein, für La-

borversuche karzinogene oder pathogene Zellen mit Säulenarrays von gesunden Zellen ohne weitere Veränderung der Zelleigenschaften abzutrennen.

Während Actin-Fasern von bis zu 10 µm Länge in UV-lithografisch hergestellten Kanälen mit Düsenbreiten um 3 µm gut im Strömungsverhalten untersucht werden können, benötigt man für die Untersuchung von DNA-Strängen Düsen um 500 nm Breite. Der in dieser Arbeit entwickelte Prozess erlaubt nun erstmals die Herstellung solcher Düsen in hohem Aspektverhältnis.

Für die Demonstratorstrukturen der Mikrofluidik wurden die PMMA-Strukturen auf der 1,6 µm dicken Polyimidschicht prozessiert. Als Substrat wurden sowohl Siliziumwafer als auch Glaswafer verwendet. Das leicht veränderte Substratmaterial (Glas gewonnen aus SiO_2) hatte auf den Prozess oder die Strukturqualität keinen messbaren Einfluss. Erfolgreich konnten Fluidkanäle in 2 µm, 5 µm und 10 µm Höhe hergestellt werden.

Als funktionale Strukturen dieser Kanäle wurden Düsen- und Mischer- beziehungsweise Filterstrukturen hergestellt. Die Kanallänge im Ganzen betrug dabei teilweise über 10 mm, die Submikrometerstrukturen waren als sich wiederholende Filter oder Düsen über etwa ein Viertel der Länge dieser Kanäle verteilt. Abb. 4-2 zeigt zwei Beispiele solcher Kanäle: Links dienen Säulenarrays mit Abständen von 1135 ± 10 nm zwischen den Säulen als Filter in 8,9 µm hohem PMMA. Rechts ist exemplarisch eine von 100 gleichförmigen Spaltdüsen einer Düsenkaskade dargestellt, die in 4,8 µm hohes PMMA mit Spaltbreiten der Düsen von je 460 ± 20 nm strukturiert sind.

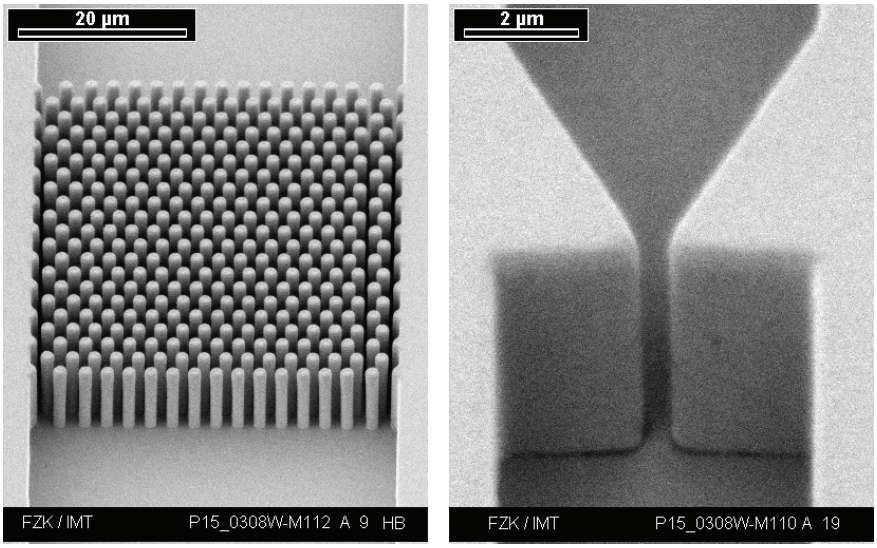


Abb. 4-2 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von fluidischen Kanalstrukturen in MicroChem 950k PMMA A11. Links: Filter in Form eines Säulenarrays in 8,9 µm hohes PMMA, Mittenabstand der Säulen 2,57 µm, Abstand zwischen den Säulen 1135 ± 10 nm. Rechts: Düsenkanal in 4,8 µm hohes PMMA, Breite der Spaltdüsen jeweils 460 ± 20 nm (Aspektverhältnis > 10).

Der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Prozess ermöglicht die Herstellung von fluidischen Submikrometerstrukturen mit Aspektverhältnissen im Bereich von 10. Dieses Verfahren eröffnet damit in vielen Bereichen gänzlich neue Möglichkeiten. Im Rahmen eines laufenden DFG Projekts (Schwerpunktprogramm 1164 "Nano- und Mikrofluidik") erlauben die mit die-

sem Prozess hergestellten Strukturen die Untersuchung von Strömungsverhalten in Submikrometerkanälen [Mand05].

4.3 Metallische Bandpassfilter

Metallische Netzstrukturen können für den weiten Spektralbereich der Mikrowellen bis zum Infrarot als Filter verwendet werden. Sie dienen hier zur scharfen Begrenzung des Spektrums (so genannte Cut-Off-Filter) oder als Bandpassfilter. Typischerweise bestehen sie aus Metallfilmen deren Dicke weit unter der Größe der Poren liegt [Fett03]. Filter mit dicht gepackten hexagonalen oder runden Poren bei denen die Filterdicke im Bereich der Strukturgröße liegt, sind nach Ergebnissen von Experimenten und Simulationen auf Grund ihres hohen Aspektverhältnisses als Hochpassfilter einsetzbar [Rose00]. Die Grenzfrequenz liegt hierbei ungefähr bei dem doppelten Porendurchmesser. Die reale Breite des Grenzfrequenzbereichs fällt umso schmaler und damit schärfer aus, desto größer das Aspektverhältnis der Filterstruktur ausgeführt ist.

Polymere Formen für die galvanische Befüllung zur Herstellung von metallischen Bandpassfiltern konnten mit dem in dieser Arbeit entwickelten Prozess bereitgestellt werden.

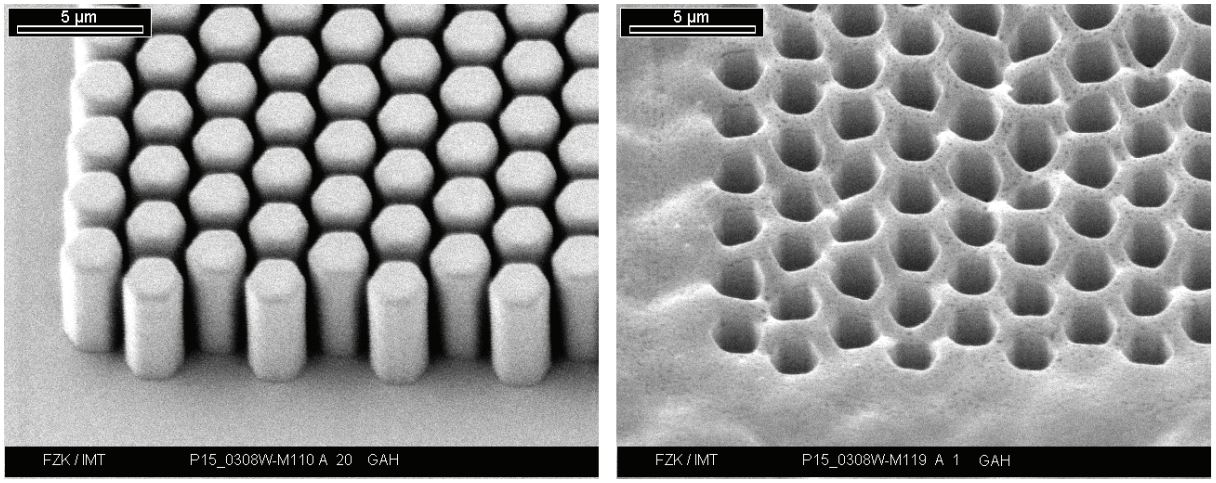


Abb. 4-3 IR-Filterstrukturen – polymere Formen und galvanisches Abbild. Links: Polymere Strukturen als hexagonale Säulen in 5 µm MicroChem 950k PMMA A11, sie dienen in der anschließenden Galvanik als verlorene Formen. Rechts: Schrägansicht unter 40° des galvanisch erzeugten IR-Filters in 4,0 ± 0,2 µm Gold. Unten Links: Draufsicht derselben Struktur wie Oben Rechts, man erkennt den scheinbaren Verzug der Strukturen als Rauhigkeit der Goldoberfläche im Submikrometerbereich. Unten Rechts: Detailansicht der hexagonalen Poren, die Wandstärke misst 860 ± 30 nm.

Abb. 4-3 Links zeigt die polymeren Formen für hexagonale Filterstrukturen in 5 µm hohem MicroChem 950k PMMA A11 als Säulen mit einem Mittenabstand von 2940 nm und einem Abstand von 860 ± 30 nm. Diese Strukturen wurden auf einem Siliziumwafer prozessiert, der mit einer 2 µm dicken oxidierten Titanschicht versehen war. Das oxidierte Titan dient nach der Strukturierung der polymeren Teile als elektrisch leitfähige Galvanikstartschicht. In einem sulfitischen Galvanikbad wird bei 55°C in den Kavitäten zwischen den Säulen und großflächig um die Säulenfelder herum Gold in Höhe von 4,0 ± 0,2 µm abgeschieden. Anschließend werden die polymeren Formen im Plasma verascht. Die verbleibenden Goldstrukturen

(Abb. 4-3 Rechts) können durch das Ätzen des Siliziumwafers mit KOH und anschließend das Ätzen der dünnen Titanschicht mit HF sauber vom Substrat getrennt werden.

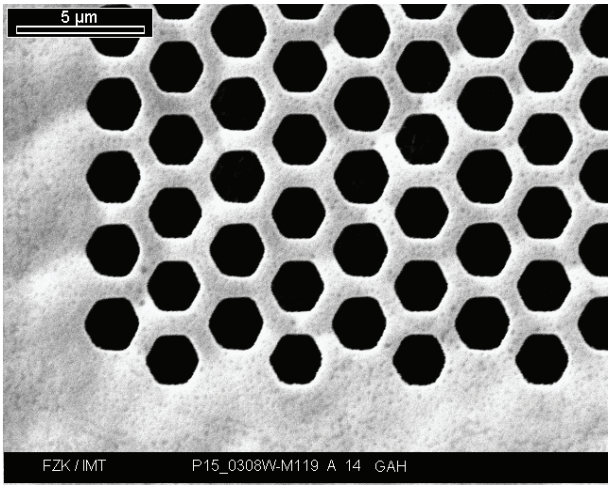


Abb. 4-4 IR-Filterstrukturen aus Gold. Draufsicht auf die Struktur aus Abb. 4-3, man erkennt den scheinbaren Verzug der Strukturen als Rauhigkeit der Goldoberfläche im Submikrometerbereich. Die Wandstärke der hexagonalen Poren misst 860 ± 30 nm.

Abb. 4-4 zeigt eine Draufsicht auf die Filterstruktur – man erkennt hier die Strukturtreue der erzeugten hexagonalen Filter und dass alle Bereiche zwischen den polymeren Säulen mit Gold gefüllt wurden.

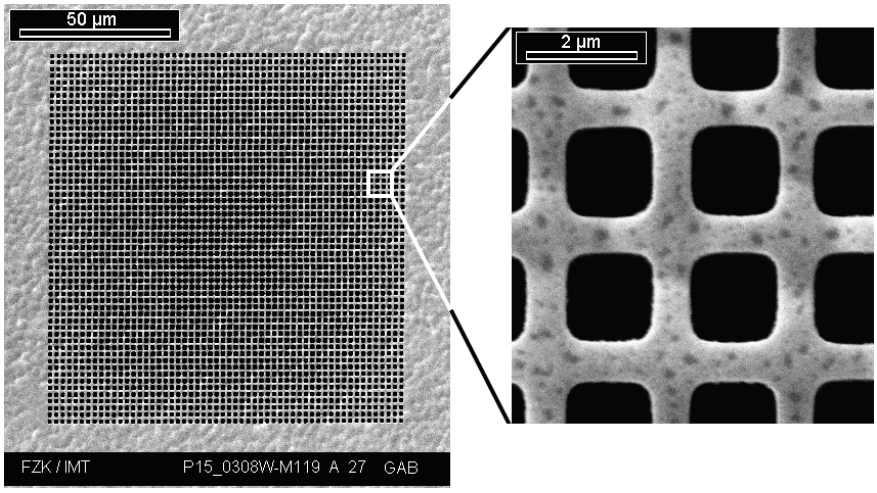


Abb. 4-5 IR-Filterstrukturen aus Gold. Links: Ansicht des kompletten galvanisch abgeformten Filters in 4,0 ± 0,2 µm Gold. Rechts: Detailansicht der quadratischen Goldporen, die Wandstärke misst 720 ± 30 nm.

Entsprechend wurden die in Abb. 4-5 gezeigten Strukturen als quadratische Gitter hergestellt. Abb.4-5 Links zeigt in schwacher Vergrößerung einen kompletten Filter aus Gold samt einbettendem Goldrahmen von 120 µm Kantenlänge. Die 5 µm hohe PMMA-Form für diesen Filter bestand aus einem Säulenfeld mit Strukturen eines Mittenabstands von 2620 nm, die durch einen 720 ± 30 nm breiten Graben voneinander getrennt waren. Diese Säulen wurden in 4,0 ± 0,2 µm hohes Gold umkopiert, das entstandene Netz zeigte die entsprechend inverse Struktur in Edelmetall (vergleiche Abb. 4-5 Rechts).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Netze mit kleinsten Abmessungen von Poren eines Durchmessers von 800 ± 10 nm und einer Stegbreite von 600 ± 50 nm in 4 µm hohem Gold hergestellt. Es konnte somit gezeigt werden, dass mit dem Prozess verschiedenartige Filterstrukturen nach Vorgabe des Kunden hergestellt werden können.

4.4 Photonische Kristalle

Dielektrische Materialien mit periodischen Strukturen im Submikrometerbereich können die Ausbreitung von Licht manipulieren. Diese regelmäßigen Strukturen werden als photonische Kristalle bezeichnet [Busc04]. In der Natur sind diese Strukturen verantwortlich für das Schillern der Schuppen von Schmetterlingsflügeln [Vuku03] und der Borsten eines als Seemaus bezeichneten Schuppenwurms [McPh01].

In den späten 1980ern wurden Strukturen die sich diesen Effekt zu Nutze machen erstmals in Form von sich schneidenden Zylindern aus dielektrischen Materialien beschrieben [Yabl87]. Diese können hergestellt werden über die Mehrfachbelichtung von Photoresist, wobei Maske und Resist unter wechselnden Winkeln relativ zur auftreffenden Strahlung geneigt werden [DiFa04] [Cuis99].

Insbesondere für die in der Nachrichtentechnik relevante Wellenlänge von $\lambda = 1550\ nm$ werden verschiedene integrierte optische Komponenten auf Basis von photonischen Kristallen gefordert. Diese Bauteile bedürfen keiner vollständigen Bandlücke und können daher in zweidimensionalen Folienwellenleitern mit Indexführung in der Vertikalen realisiert werden [John99].

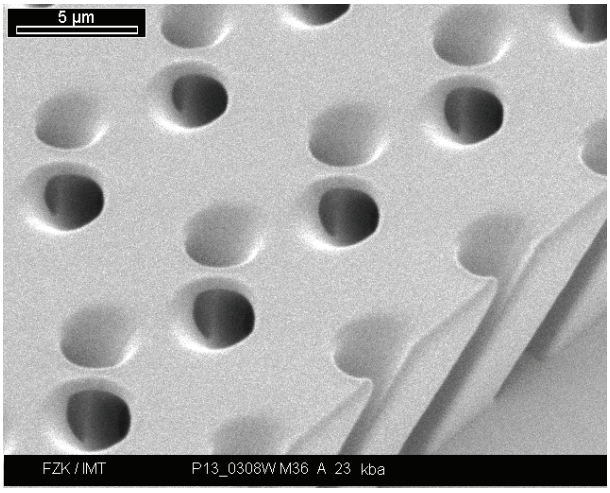


Abb. 4-6 Röntgenlithografische Struktur, hergestellt über gekippte Bestrahlung unter ± 45° mit sich rechtwinklig schneidenden Luftlöchern. Bestrahlungsdosis 4 kJ/cm^3 mit einem Proximityabstand von 15 µm in 10 µm hohen MicroChem 950k PMMA A11.

Um die grundsätzliche Fähigkeit des in dieser Arbeit entwickelten Prozesses zur Herstellung von dreidimensionalen photonischen Strukturen zu demonstrieren, wurde ein 10 µm dicker Film MicroChem 950k PMMA A11 unter ± 45° mit einer Dosis von je 4 kJ/cm^3 bestrahlt und danach 210 min in der Petri-Schale mit GG entwickelt. Senkrecht sich schneidende Luftlöcher konnten hergestellt werden, ohne Risse in den verbleibenden Brücken von 340 nm Breite in der Resiststruktur zu generieren (vergleiche Abb. 4-6).

In Kooperation mit dem Institut für Hochfrequenztechnik und Quantenelektronik (IHQ) der Universität Karlsruhe (TH) wurde das Design für einen zweidimensionalen Photonischen Kristall aus polymerem Werkstoff bei der Telekommunikationswellenlänge $\lambda = 1550\ nm$ erarbeitet. Aus der Simulation ergab sich, dass für MicroChem 950k PMMA A11 mit einem gemessenen Brechungsindex von $n_{PMMA\ A11} = 1{,}488$ in einem zweidimensionalen Folienwellenleiter eine Bandlücke besteht. Geometrische Voraussetzungen dafür sind in einer 2 µm hohen PMMA-Schicht Löcher mit einem Mittenabstand von 796 nm und einem Durchmesser von 604 nm.

Da es sich bei der verbleibenden röntgenlithographischen Struktur dieses Designs um ein Netz handelt, kann nach den vorhergegangenen Versuchen davon ausgegangen werden, dass die Struktur ohne nennenswerte Stabilitätsprobleme herstellbar sein sollte.

Im Verlauf der Verwirklichung dieses Bauteils stellte sich jedoch heraus, dass der Elektronenstrahlschreiber des IMT die erforderlichen Strukturen für die Herstellung der Maske nicht generieren kann. Nach Kapitel 3.1.2 ergibt sich für die Strukturen eine Größenzunahme von bis zu 150 nm pro Kante bei optimierter Elektronenstrahldosis und nach Tab. 4-1 wurde bei diesem Design entsprechend ein Größenzuwachs von 120 nm pro Kante gemessen. Damit können die für die Funktionalität des Bauteils geforderten Abmessungen des Porendurchmessers in Höhe von 604 nm mit der nötigen Genauigkeit von ± 5% von dem mit dem vorhandenen Elektronenstrahlschreiber gefahrenen Prozess nicht hergestellt werden.

Dosis [µC/cm²]	**Randbereich [nm]**		**Zentrum [nm]**	
	Poren-Ø	**Stegbreite**	**Poren-Ø**	**Stegbreite**
900	465 ± 15	330 ± 25	X	X
1000	460 ± 20	330 - 15	X	X
1100	390 ± 20	380 ± 40	480 ± 25	300 ± 40
1200	410 ± 10	390 ± 10	490 ± 30	290 ± 20
1300	X	X	460 ± 30	345 ± 15
1400	X	X	415 ± 15	370 - 25
1500	X	X	400 ± 20	380 ± 20
1600	X	X	390 ± 30	415 ± 30

Tab. 4-1: Vergleich nomineller und absoluter Abmessungen von galvanisch umkopierten elektronenstrahllithografisch hergestellten Strukturen. Design: Unter 60° zueinander versetzte Poren von 604 nm Durchmesser mit einem Mittenabstand von 796 nm. Elektronenstrahlschreiber bei 100 kV Beschleunigungsspannung, 40 nm Spotdurchmesser und 10 nm Auflösung. Nomineller Porendurchmesser jeweils 770 nm, nominelle Stegbreite jeweils 30 nm.

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Prozess für die Herstellung von polymeren Submikrometerstrukturen mit großem Aspektverhältnis mit in der Photonenenergie angepasster Röntgenstrahlung erarbeitet und beschrieben. Unter Verwendung der vorhandenen instrumentellen Ausstattung am Elektronenspeicherring ANKA konnten die Grenzen für die kleinsten herstellbaren Strukturen aufgezeigt werden. Dazu wurde eine Röntgenmaskentechnik auf Basis einer frei gespannten 1 µm dicken Siliziumnitridmembran mit 2 µm hohen Goldabsorbern am IMT eingeführt.

5.1 Grenzen der Elektronenstrahllithografie

Nach der Optimierung der gesamten Prozesskette zur Maskenherstellung konnte die Grenze der mit dem Elektronenstrahlschreiber herstellbaren Strukturen in 3 µm hohem PMMA-Resist für verschiedene Geometrien definiert werden:

- Durch die Einflüsse des Proximityeffekts müssen die CAD Werte der Strukturbreite bei Lithografie in PMMA einer linearen Streckung von -100 bis -150 nm unterzogen werden um in der resultierenden Struktur nominelle Werte zu erreichen.

- Bei Strukturabständen im Submikrometerbereich sind Gräben mit einer minimalen Breite von 330 nm herstellbar.

- Säulen in dicht gepackten Feldern können bis zu einem Durchmesser von 400 nm prozessiert werden.

- Einzelstehende Strukturen im Submikrometerbereich zeigen reproduzierbar auf dem jeweils identischen Substrat Toleranzen um 25 nm.

- Toleranzen für typische Strukturdimensionen auf verschiedenen Substraten liegen trotz gleicher Prozessparameter im Bereich von 75 nm; Schwankungen in meteorologischen Parametern wie Laborluftfeuchte und Temperatur scheinen die Ursache dafür zu sein.

- Lokal verjüngte Resiststege als Formen für die Galvanik können auf dem selben Substrat reproduzierbar in 2 µm hohe Goldabsorber mit minimalen Spaltbreiten bis 75 nm übertragen werden

Zur Herstellung dicht gepackter Strukturen mit Strukturabständen kleiner 250 nm, wie dies Applikationen der Photonik fordern, könnte durch eine Tonumkehr des Resists bei der elektronenlithografischen Generierung der Polymerform für die galvanische Herstellung der Goldabsorber der Maske die geforderten Maße möglicherweise erreicht werden. Die versuchsweise Einführung eines Negativresists für die Elektronenstrahllithografie am IMT wäre daher eine sinnvolle Weiterführung dieser Arbeit.

5.2 Parameter und Grenzen der Röntgenlithografie

Zur Optimierung des Röntgenlithografieprozesses zur Herstellung von Submikrometerstrukturen wurden verschiedene für die Elektronenstrahllithografie kommerziell erhältliche oder sich in der Erprobung befindliche Resist/Entwicklersysteme auf PMMA-Basis hinsichtlich ihres Entwicklungsverhaltens und Kontrasts in der Röntgenlithografie untersucht. Im Gegensatz zu den üblicherweise in der Röntgentiefenlithografie verwendeten Resist/Entwicklersystemen ist bei diesen Resistsystemen der Kontrast eine Funktion der Dosis. Für Bestrahlungsdosen von über 1 kJ/cm^3 steigt der Kontrast im Vergleich zu Bestrahlungsdosen unterhalb dieses Wertes um einen Faktor 3.

Nach Optimierung des gesamten Bestrahlungs- und Entwicklungsprozesses wurden PMMA-Schichten von $2 \div 11$ µm Dicke mit Röntgendosen von $1 \div 10$ kJ/cm^3 durch Synchrotronstrahlung mit $\lambda_c = 0{,}4$ *nm* bestrahlt und die erzeugten Strukturen charakterisiert.

Oberflächenspannungen bei der Trocknung nach dem Entwicklungsprozess begrenzen das erzielbare Aspektverhältnis in Abhängigkeit der Strukturhöhe für Säulen und Wände. Ausgehend von der Berechnung der auftretenden Kräfte beim Trocknungsschritt konnte die Ausbeute der Submikrometerstrukturen mit möglichst großem Aspektverhältnis optimiert werden.

Der Proximityabstand bei der röntgenlithografischen Belichtung beeinflusst die Strukturqualität erheblich. Im Experiment auftretende Artefakte in den generierten Strukturen konnten durch Simulation auf Abbildungen von Beugungsfiguren bei Proximityabständen im Bereich von 125 µm bis 250 µm zurückgeführt werden. Hierbei treten insbesondere Kantenverrundung und zentrale Vertiefungen in nominell unbestrahlten Bereichen von Gitterstrukturen auf.

Aus diesen Analysen ergeben sich folgende Werte für die Röntgenlithografie:

- Proben mit den getesteten Resistsystemen sollten mit Röntgenbestrahlungsdosen um 4 kJ/cm^3 bestrahlt werden, um einen optimalen Wert in Bezug auf Belichtungszeit und Strukturverlust zu gewährleisten.

- Die Herstellung von Submikrometerstrukturen mit hohem Aspektverhältnis und lateralen Abmessungen unter 350 nm wird begrenzt durch Prozessbedingungen und das Resistverhalten.

- Die Erhöhung der Backtemperatur von 111°C auf 180°C für MicroChem 950k PMMA A11 erhöht die Stabilität der erzeugten Strukturen. Strukturen mit lateralen Abmessungen von wenigen Mikrometern zeigen hierbei keine Risse.

- Bei Verwendung einer Haftschicht aus Polyimid können bei 180°C Backtemperatur auch in Strukturen mit lateralen Abmessungen von mehreren 10 µm Risse vermieden werden.

- Die Zugabe von 10 ppm Fluortensid in die Spülflüssigkeit bei der Entwicklung verringert den Strukturkollaps.

- Bei Messunsicherheiten von 10 nm wird eine Zunahme des absoluten Maßes der röntgenlithografisch hergestellten Strukturen um wenige 10 nm im Vergleich zum Maß der Absorberstrukturen festgestellt.

- Der Einfluss der Beugung kann durch eine Verringerung des Proximityabstandes auf etwa 15 µm weitgehend minimiert werden.

Bei Verwendung dieser optimierten Parameter für Bestrahlung und Entwicklung ergeben sich folgende Grenzen für die Strukturierbarkeit:

- Bei 10 µm Schichtdicke PMMA ein maximales Aspektverhältnis in dicht stehenden Säulenfeldern von 12,5

- Bei 5 µm Schichtdicke PMMA ein maximal prozessierbares Aspektverhältnis von 8,6

- Bei 2 µm Schichtdicke PMMA ein maximal prozessierbares Aspektverhältnis von 6,25

- Bei der galvanischen Umkopie der polymeren Strukturen in Gold ein maximal erzielbares Aspektverhältnis größer 12 bei lateralen Abmessungen um 500 nm

5.3 Applikationen

Der in dieser Arbeit optimierte Prozess konnte erfolgreich angewendet werden um für fluidische Applikationen reproduzierbar Submikrometerstrukturen mit Aspektverhältnissen größer 10 durch Röntgenlithografie zu generieren und auszuliefern (Abb. 5-1).

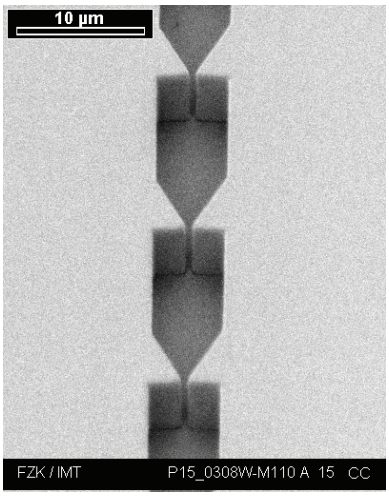


Abb. 5-1 Fluidischen Kanalstrukturen in 4,8 µm hohes MicroChem 950k PMMA A11. Dargestellt ist der Ausschnitt einer Düsenkaskade von 100 Düsen, Breite der Spaltdüsen jeweils 460 ± 20 nm (Aspektverhältnis > 10).

Der optimierte Prozess ermöglicht darüber hinaus die Herstellung polymerer Formen für die Produktion metallischer Mikrostrukturen. Damit ist es möglich, SAW-Filter für deutlich höhere als bisher übliche Frequenzen im Batch-Verfahren zu realisieren. Außerdem ist es mit dem in dieser Arbeit optimierten Prozess möglich, metallische Bandpassfilter mit hohem Aspektverhältnis für den Infrarotbereich mit scharfen Cut-Off-Frequenzen zu erstellen (Abb. 5-2).

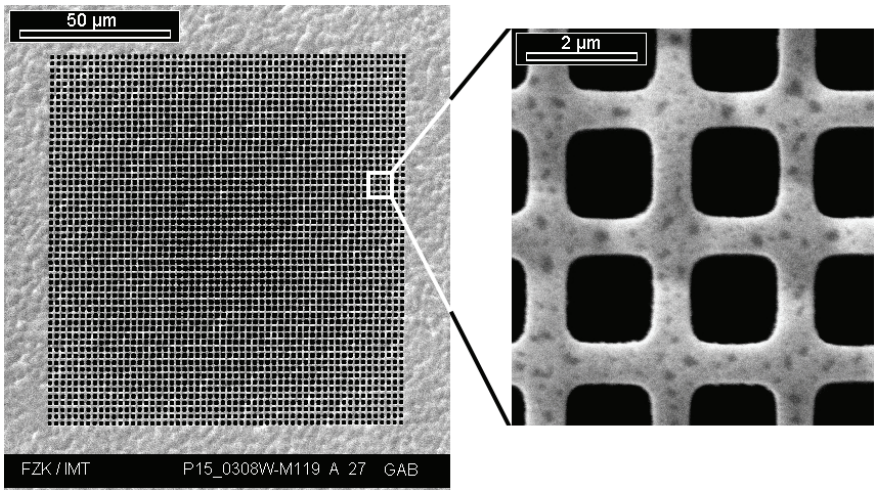


Abb. 5-2 IR-Filterstrukturen aus Gold. Links: Ansicht des kompletten galvanisch abgeformten Filters in 4,0 ± 0,2 µm Gold. Rechts: Detailansicht der quadratischen Goldporen, die Wandstärke misst 720 ± 30 nm.

Die erfolgreich realisierten Strukturen für erste Applikationen wecken einen Bedarf für die standardmäßige Etablierung des mit der vorliegenden Arbeit optimierten Prozesses zur Herstellung von Submikrometerstrukturen durch Röntgenlithografie. Von den kooperierenden Arbeitsgruppen, die in diesen Applikationsfeldern tätig sind, wurde die Notwendigkeit bestätigt, auf den in dieser Arbeit aufgestellten und optimierten Prozess für die Herstellung weiterer Strukturen ähnlicher Abmessungen zurückgreifen zu können.

Ferner sind mit dem beschriebenen Prozess weitere Applikationen denkbar, wie zum Beispiel die parallele Herstellung von Röntgenzonenplatten mit kleinsten Linienbreiten von 500 nm und Goldhöhen von 3 µm.

6 Ausblick

Die Grenze für den hier untersuchten Prozess stellen die bisher kleinsten herstellbaren Goldabsorber der Maske dar. Mit der im Laufe des Jahres anstehenden Auslieferung des im Dezember 2005 bestellten neuen Elektronenstrahlschreibers wird am IMT die Möglichkeit gegeben sein, Goldabsorber auf der Maske mit weit kleineren lateralen Abmessungen als bisher herstellen zu können.

Bei dem bestellten Elektronenstrahlschreiber Leica VB6 UHR EWF handelt es sich um eine Maschine zur Lithografie im Nanometerbereich für Anwendungen sowohl aus der industriellen Produktion als auch aus Forschung und Entwicklung für die routinemäßige Generierung von Strukturen mit lateralen Abmessungen unter 10 nm. Eckparameter der Maschine sind:

- Feldemissionskathode
- Maximale Beschleunigungsspannung 100 kV
- Strahlstromstärke 0,05 ÷ 100 nA
- Gemessene Fokuspunktgröße 5 ÷ 50 nm
- Theoretisch kleinste mögliche Fokuspunktgröße 1,8 nm
- Auflösung 1 nm
- Schrittweite 1 nm

Für die Lithografie in 3 µm dicke PMMA-Schichten müssen geeignete Betriebsparameter für diese Maschine erarbeitete werden und die Grenzen der Strukturierbarkeit bei hohen Aspektverhältnissen definiert werden. Damit wird es möglich sein, den in dieser Arbeit entwickelten Prozess unter Berücksichtigung von Strukturen, die gegen auftretende Kapillarkräfte möglichst stabil ausgelegt sind, in noch kleinere Bereiche voranzutreiben.

Für die in dieser Arbeit verwendete Röntgenstrahlung wurde das Synchrotron ANKA bei einer Energie von 1,3 GeV und damit in einem besonderen Modus betrieben. Um den Prozess standardmäßig zu nutzen, ist es notwendig, das Spektrum für die Röntgenlithografie bei der an ANKA üblichen Energie von 2,5 GeV dem Prozess anzupassen. Möglichkeiten für diese Anpassung des Spektrums an den Lithografiestrahlrohren sind:

- Geeignete Röntgenoptiken, insbesondere ein hinsichtlich der Cut-Off-Wellenlänge optimiert eingestellter Röntgenspiegel
- Wellenlängenschieber, wie das an ANKA geplante Insertion-Device MARTA mit individuell ansteuerbaren Magneten zur Einstellung der Photonenenergie

7 Veröffentlichungen

S. Achenbach, T. Mappes, R. Fettig, J. Kando, J. Mohr: *Process conditions for the fabrication of sub-wavelength scale structures by x-ray lithography in PMMA films*. Proceedings SPIE, Vol. 5450, 2004, S. 86-94

S. Achenbach, T. Mappes, J. Mohr: *Structure Quality of High Aspect Ratio Sub Micron Polymer Structures patterned at the Electron Storage Ring ANKA*. Proceedings 48th International Conference on Electron, Ion and Photon Beam Technology & Nanofabrication (EIPBN 04), San Diego, Journal of Vacuum Science & Technology, B 22 (6), 2004, S. 3196-3201

J. Chrobak-Kando, S. Achenbach, N. Dambrowsky, R. Fettig, T. Mappes, J. Mohr, M. Hermatschweiler, D.C. Meisel, M. Wegener: *Innovative Prozesstechnologien zur Herstellung 2D polymerer Photonischer Kristalle*. Galvanotechnik, Bd. 96, 2005, S. 702-708

S. Achenbach, D. Klymyshyn, D. Haluzan, T. Mappes, G. Wells, J. Mohr: *Fabrication of RF MEMS Variable Capacitors by Deep X-Ray Lithography and Electroplating.* 6th High Aspect Ratio Micro-Structure Technology Workshop (HARMST 2005), Gyeongju, Korea, 10.-13. Juni 2005; Wird veröffentlicht in Microsystem Technologies

T. Mappes, S. Achenbach, J. Mohr: *Process Conditions in X-Ray Lithography for the Fabrication of Devices with Sub-micron Feature Sizes*. 6th High Aspect Ratio Micro-Structure Technology Workshop (HARMST 2005), Gyeongju, Korea, 10.-13. Juni 2005; Wird veröffentlicht in Microsystem Technologies

K. Mandisloh, T. Rogge, R. Truckenmüller, T. Mappes: *Sub-micron Structures for Nanolitre Flow-Cells.* Proceedings 50. Internationales Wissenschaftliches Kolloquium, Technische Universität Ilmenau, Mechanical Engineering from Macro to Nano, Ilmenau, 19.-23. September 2005, S. 199-200

M. Börner, S. Achenbach, M. Arendt, P. Jakobs, D. Klymyshyn, T. Mappes, J. Mohr, E. Reznikova, V. Nazmov, F.J. Pantenburg, V. Saile, R. Thelen: *Research Activities in the LIGA Laboratory at ANKA*. ANKA Synchrotron Radiation Facility for Microfabrication and Analytical Services / Annual Report 2005, 2005, S. 74 - 80

8 Literatur

[Ache00] Achenbach, S.; Mohr, J.; Pantenburg, F.-J., Application of Scanning Probe Microscopy for the determination of the structural accuracy of high aspect ration microstructures, Microelectron. Eng., 53, 2000, 637-640

[Ache00a] Achenbach, S.; Pantenburg, F.J.; Mohr, J., Optimierung der Prozeßbedingungen zur Herstellung von Mikrostrukturen durch ultratiefe Röntgenlithographie, FZKA 6576, Forschungszentrum Karlsruhe 2000

[Ache04] Achenbach, S.; Mappes, T.; Fettig, R.; Kando, J.; Mohr, J., Process conditions for the fabrication of subwavelength scale structures by X-ray lithography in PMMA films, Proc. of SPIE, 5450, 2004, 86-94

[Ache04a] Achenbach, S., Deep Sub Micron High Aspect Ratio Polymer Structures Produced by Deep X-ray Lithography, Microsyst. Technol., 10 (6-7), 2004, 493-497

[Ache04b] Achenbach, S.; Mappes, T.; Mohr, J., Structure Quality of High Aspect Ratio Sub Micron Polymer Structures patterned at the Electron Storage Ring ANKA, J. Vac. Sci. Technol. B, 22, 2004, 3196-3201

[Ande90] Anderer, B.; Ehrfeld, W.; Mohr, J., Grundlagen für die röntgentiefenlithografische Herstellung eines planaren Wellenlängen-Demultiplexers mit selbstfokussierendem Reflexionsgitter, KfK 4702, Kernforschungszentrum Karlsruhe 1990

[Bade04] Bade, K., mündliche Mitteilung, 2004

[Baue02] Bauer, W.; Knitter, R.; Piotter, V.; Ruprecht, R., Pulverspritzgiessen keramischer Mikrobauteile - Entwicklung von Prototypen- und Massenfertigungsverfahren, Nachrichten - Forschungszentrum Karlsruhe, 34, 2002, 229-235

[Beck85] Becker, E.W.; Ehrfeld, W.; Hagmann, P.; Mahner, A.; Münchmeyer, D., Herstellung von Mikrostrukturen mit großem Aspektverhältnis und großer Strukturhöhe durch Röntgentiefenlithographie mit Synchrotronstrahlung, Galvanoformung und Kunststoffabformung (LIGA-Verfahren), KfK 3995, Kernforschungszentrum Karlsruhe 1985

[Brew80] Brewer, G.R.; Greeneich, J.S. et al., Electron-beam technology in microelectronic fabrication, Academic Press, New York 1980, 101-109

[Busc04] Busch, K.; Lölkes, S.; Wehrspohn, R.B.; Föll, H., Photonic Crystals, WILEY-VCH Weinheim, 2004

[Chan75] Chang, T.H.P., Proximity effect in electron-beam lithography, J. Vac. Sci. Technol., 12, 1975, 1271-1275

[Char60] Charlesby, A., Atomic Radiation and Polymers, Pergamon-Verlag, London 1960

[Chun98] Chung, S.-J.; Hein, H.; Schulz J., Strukturprofilsimulation dicker Schichten in der optischen Lithographie mit DNQ-Novolak-basierenden Photoresists, FZKA 6111, Forschungszentrum Karlsruhe 1998

[Cuis99] Cuisin, C. et al., Fabrication of three-dimensional microstructures by high resolution x-ray lithography, J. Vac. Sci. Technol. B, 17, 1999, 3444-3448

[Dahm01] Dahmen, N.; Piotter, V.; Hierl, F.; Roelse, M., Überkritische Fluide zur Behandlung und Herstellung komplexer Werkstoffe und Oberflächenstrukturen, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6585, Forschungszentrum Karlsruhe 2001

[Damb05] Dambrowsky, N.; Bade, K.; Schulz, J.; Saile, V., Novel developments in gold sulfite electrolytes for high aspect ratio microcomponents, High Aspect Ratio Micro Structure Technology Workshop (HARMST2005), Gyeongju, Korea, 10.-13. Juni 2005

[Degu92] Deguchi, K.; Miyoshi, K. et al., Application of X-ray lithography with a single layer resist process to subquartermicron large scale integrated circuit fabrication, J. Vac. Sci. Technol. B, 10 (6), 1992, 3145-3149

[DiFa04] Di Fabricio, E.; Fillipo, R.; Cabrini, S.; Kumar, R.; Perennes, F. et al., X-ray lithography for micro & nano fabrication at ELETTRA for interdisciplinary applications, J. Phys. Condens. Matter, 16, 2004, 3517-3535

[Dole78] Dolezel, B., Die Beständigkeit von Kunstoffen und Gummi, Hanser Verlag, München 1978

[ElKh93] El-Kholi, A.; Bley, P.; Göttert, J.; Mohr, J., 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, 271-274

[Feie97] Feiertag, G.; Ehrfeld, W.; Lehr, H.; Schmidt, A.; Schmidt, M., Calculation and experimental determination of the structure transfer accuracy in deep x-ray lithography, J. Micromech. Microeng. 7, 1997, 323-331

[Fett03] Fettig, R.; Hein, H.; Schulz, J., High Aspect Ratio Hole Array Filters for a Wide Range of Wavelength, Int. Workshop on Thermal Detectors for Space-Based Applications (TDW2003), Washington, USA, 19.-20. Juni 2003

[Gert93] Gerthsen, C.; Vogel, H., Physik, 17. verbesserte und erweiterte Auflage, Springer Berlin, 1993

[Ghic82] Ghica, V.; Glashauser, W., Verfahren für die spannungsrißfreie Entwicklung von bestrahlten Polymethylmethacyrlat-Schichten, Deutsches Patent Nr. 3 039 110, 1982

[Grun05] Grundke, K.; Drechsler, A.; Petong, N.; Bellmann, C.; Stamm, M.; Wunnicke, O.; Reichelt, J.; Mäge, I.; Pinter, B.; Pearce, T.; Voigt, M., On the effect of cationic surfactants in the rinse to reduce pattern collapse in high aspect ratio patterning of photoresists, IEEE, 2005, 14-15

[Guck91] Guckel, H.; Skrobis, K. J.; Christenson, T. R.; Klein, J.; Han, S.; Choi, B.; Lovell, E. G., On the Application of Deep X-Ray Lithography with Sacrificial Layers to Sensor and Actuator Construction, Proc. Transducers '91, 1991, 393-396

[Gube04] Guber, A.E.; Heckele, M.; Herrmann, D.; Muslija, A.; Saile, V.; Eichhorn, L.; Gietzelt, T.; Hoffmann, W.; Hauser, P.C.; Tanyanyiwa, J.; Gerlach, A.; Gottschlich, N.; Knebel, G., Microfluidic lab-on-a-chip systems based on polymers – fabrication and application, Chem. Eng. J., 10, 2004, 447-453

[Hech92] Hecht, E., Optik, 2. unveränderter Nachdruck, Addison-Wesley Publishing Company, 1992

[Heck04] Heckele, M.; Schomburg, W.K., Review on micro molding of thermoplastic polymers, J. Micromech. Microeng., 14, 2004, R1-R14

[John87] John, S., Strong Localization of Photons in Certain Distorted Dielectric Superlattices, Phys. Rev. Lett., 58, 1987, 2486-2489

[John99] Johnson, S.G.; Fan, S.; Villeneuve, P.R.; Joannopoulos, J.D., Guided modes in photonic crystal slabs, Phys. Rev. B, 60, 8, 1999, 5751-5758

[Kyse79] Kyser, D.F.; Ting, C.H., Voltage dependence of proximity effects in electron beam lithography, J. Vac. Sci. Technol., 16, 1979, 1759-1763

[Last03] Last, A.; Mohr, J., Fehllicht in LIGA-Mikrospektrometern, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6885, Forschungszentrum Karlsruhe 2003

[Ligu01] Liguda, C.; Böttger, G.; Eich, M. et al., Polymer photonic crystal slab waveguides, Appl. Phys. Lett., 78, 2001, 2434-2436

[Mand05] Mandisloh, K.; Rogge, T.; Truckenmüller, R.; Mappes, T., Sub-micron Structures for Nanoliter Flow Cells, Proceedings 50. Internationales Wissenschaftliches Kolloquium, Technische Universität Ilmenau, 19.-23. September 2005 - Mechanical Engineering from Macro to Nano, Ilmenau, 2005, 199-200

[Mapp05] Mappes, T.; Achenbach, S.; Mohr, J., Process Conditions in X-Ray Lithography for the Fabrication of Devices with Sub-micron Feature Sizes, 6th High Aspect Ratio Micro-Structure Technology Workshop (HARMST2005), Gyeongju, Korea, 10.-13. Juni 2005

[McPh01] McPhedran, R.C.; Nicorovici, N.A.; Botten, L.C., Learning Optics in Nature's School, AOS News, 15, 2/3, 2001, 7-9

[Menz97] Menz, W.; Mohr, J., Mikrosystemtechnik für Ingenieure, 2. Aufl., VCH-Verlag, Mannheim 1997

[Meye02] Meyer, P.; Haller, D., DoseSim, Version 3.1, Forschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe 2002

[Meye05] Meyer, P.; Lange, J.; Arendt, M.; Dambrowsky, N.; Saile, V.; Schulz, J., Launching into a golden age (2) - high precision parts for luxurious Swiss watches, Albuquerque, N.M.: MANCEF, 2005, 241-244

[Miss81] Missirlis, Y.F.; Vanderwel, M.; Brain, M.C., Membrane elasticity of erothrocytes from normal and dystrophic mice, Muscle Nerve, 4, 2, 1981, 141-148

[Mohr88] Mohr, J.; Ehrfeld, W.; Münchmeyer, D., Analyse der Defektursachen und der Genauigkeit der Strukturübertragung bei der Röntgentiefenlithographie mit Synchrotronstrahlung, KfK 4414, Kernforschungszentrum Karlsruhe 1988

[Nazm00] Nazmov, V. P.; Mezentsva, L. A.; Pindyurin, V. F.; Petrov, V. V.; Yakoleva, E. N., Modelling and manufacture of regular microstructures with high aspect ratio in acrylic plastic, Nucl. Instr. and Meth. A, 448, 2000, 493-496

[Nazm04] Nazmov, V.; Reznikova, E.; Mohr, J.; Snigirev, A.; Snigireva, I.; Achenbach, S.; Saile, V., Fabrication and prelimiary testing of X-ray lenses in thick SU-8 resist layers, Microsyst. Technol. 10, 2004, 716-721

[Nazm05] Nazmov, V.; Reznikova, E.; Snigirev, A.; Snigireva, I.; DiMichiel, M.; Grigoriev, M.; Mohr, J.; Matthis, B.; Saile, V., LIGA fabrication of X-ray Nickel lenses, Microsyst. Technol. 11, 2005, 292- 297

[Pant98] Pantenburg, F.-J.; Achenbach, S.; Mohr, J., Characterisation of defects in very high deep-etch X-ray lithography microstructures, Microsyst. Technol. 4, 2, 1998, 89-94

[Pant98a] Pantenburg, F.-J.; Achenbach, S.; Mohr, J., Influence of developer temperature and resist material on structure quality in deep X-ray lithography, J. Vac. Sci. Tech. B, 16 (6), 1998, 3547-3551

[Reyn99] Reynolds, G.; Taylor, J., Direct measurement of X-ray mask sidewall roughness and its contribution on the overall sidewall roughness of chemically amplified resist features, J. Vac. Sci. Technol. B, 17, 1999, 3420-3425

[Rieb06] Riebel, S., Untersuchung und Optimierung von Kontaktsystemen in elektrochemischen Messgeräten; Dissertation Universität Karlsruhe, 2006

[Rose00] Rosenberg, A.; Bolden, E.A., Optical filters consisting of metallic waveguide arrays, J. Opt. Soc. Am. A, 17, 8, 2000, 1461-1468

[Scho90] Schomburg, W.; Bley, P.; Hein, H.; Mohr, J., Masken für Röntgentiefenlithographie, VDI-Berichte, 870, 1990, 133-154

[Slee99] Sleep, J.; Wilson, D.; Simmons, R.; Gratzer, W., Elasticity of the Red Cell Membrane and Its Relation to Hemolitic Disorders: An Optical Tweezers Study, Biophys. J., 77, 6, 1999, 3085-3095

[Tuyi77] Tu, Y.; Ouano, A.C., Model for the kinematics of polymer dissolution, IBM Journal of Research Development , 21, 2, 1977, 131 - 142

[Vlad99] Vladimirsky, O.; Leonard, Q. et al., Sub-100nm Imaging in X-ray Lithography, Proc. of SPIE, 3676, 1999, 478-484

[Vuku03] Vukusic, P.; Sambles, J.R., Photonic structures in biology, Nature, 424, 2003, 852-855

[Wall92] Wallrabe, U.; Bley, P.; Mohr, J., Entwicklung, Optimierung und Test von elektrostatischen Mikromotoren nach dem LIGA-Verfahren, KfK 5088, Kernforschungszentrum Karlsruhe 1992

[Wall02] Wallrabe, U.; Dittrich, H.; Friedsam G.; Hanemann, Th.; Mohr, J.; Müller, K.; Piotter, V.; Ruther, P.; Schaller, Th.; Zißler, W., Micromolded easy-assembly multi fiber connector: RibCon, Microsys. Technol. 8, 2002, 83-87

[Wang03] Wang, L; Desta Y.M,; Göttert, J.; Xian, F., High-resolution x-ray masks for the application of high-aspect-ratio micromechanical systems (HARMS), Proc. of SPIE, 5037, 2003, 1084-1091

[Weib02] Weibel, G. L.; Ober, C. K., An overview of supercritical CO_2 applications in microelectronics processing, Microelectron. Eng., 65, 2002, 145-152

[Whit92] White, V.; Cerrina, F., Metal-less x-ray phase shifting masks for nanolithography, J. Vac. Sci. Technol. B, 10, 1992, 3141-3144

[Yabl87] Yablonovitch, E., Inhibited spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics, Phys. Rev. Lett., 58, 1987, 2059-2062

[Yang00] Yang, L.; Khan, M.; Taylor, J.W.; Vladimirsky, Y.; Dandekar, N.V., A Processing Lattitude Study of X-ray Phase Shifting Masks, Proc. of SPIE, 3997, 2000, 530-538

Anhang A

A.1 Vorgehensweise zur Abtragsbestimmung

Zur Bestimmung der Entwicklungsrate entsprechend Kapitel 2.2.3 wurde ein Filterhalter entworfen, der es ermöglicht auf einem Substrat parallel bis zu 32 verschiedene Dosen im Resist abzulagern, durch entsprechende Variation der Filter. In Abb. A-1 Links ist ein nummeriertes Stahlrähmchen dieses Halters zu sehen, bevor es auf die Halteplatte aus Messing geschraubt wird, die rechteckigen Vertiefungen dienen zur Aufnahme der Filter.

Der 32-er Filterhalter kann, wie in den Abb. A-1 zu erkennen, entsprechend einer Maske inklusive Adapter in alle Röntgenscanner der Lithografiestrahlrohre an ANKA eingebaut werden.

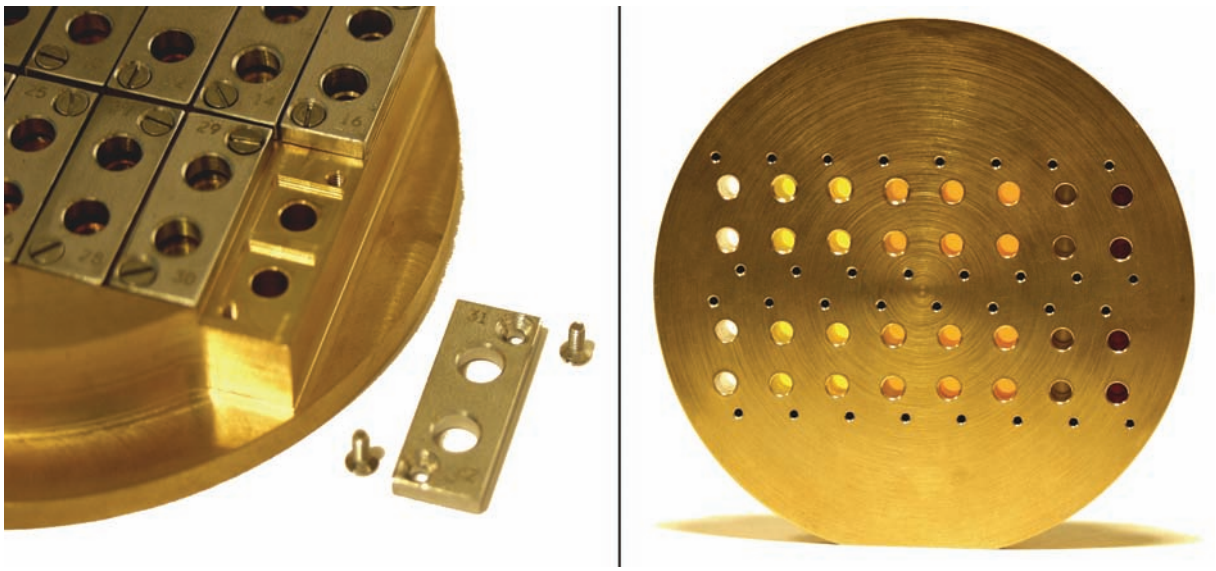


Abb. A-1 Filterhalter für Experimente zur Abtragsbestimmung. Links: Detailansicht der Vorderseite mit einem der 16 Stahlrähmchen in demontiertem Zustand. Rechts: Rückansicht des bestückten Filterhalters.

Dieser 32-er Filterhalter wurde mit acht verschiedenen Filterdicken beschickt um bei je vier gleichen Dosen pro Substrat eine statistische Aussage zu den Ergebnissen der Versuche treffen zu können.

Die abgelagerte Dosis im Resist nach Bestrahlung hinter diesen Filtern wurde mit DoseSim [Meye02] als Werte einer geometrischen Reihe bestimmt.

A.2 Ätzen der Maskenmembran

Nach dem galvanischen Befüllen der elektronenstrahllithografisch hergestellten Kavitäten auf der Maske wurde der verbleibende Resist im Plasma verascht. Auf dem Wafer mussten anschließend die 12 Fenster durch Rückseitenöffnung mit 30% KOH Lösung bei 70°C freigeätzt werden. Um die Seite der Maske mit den Absorberstrukturen vor einem auch nur geringen Ätzangriff zu schonen, wurde eine Ätzhalterung aus Teflon entworfen, die in ein genormtes 2 Liter Becherglas passt. Die Maskenseite welche die Absorberstrukturen trägt sollte dabei von deionisiertem Wasser benetzt werden, um bei einem Tauchätzen den resultierenden hydrostatischen Druck auf die freigelegte 1 µm dicke Membran aus Si_3N_4 zu minimieren.

Die Ätzhalterung (vergleiche Abb. A-2 Links) besteht aus einem Grundkörper, der als Wasserreservoir dient. Auf beiden Seiten kann hier je ein Wafer von 100 mm Durchmesser über einen Ring und drei Schrauben befestigt werden. Als Dichtmaterial zwischen Wafer und Grundkörper wird eine Einwegdichtung aus Elastosil® M4611 verwendet. Diese Dichtung zeigt sich als ausreichend für eine Ätzdauer von 18 Stunden.

Nach dem Ätzen wird die gesamte Vorrichtung in deionisiertem Wasser gespült, das Wasser aus dem Wasserreservoir pipettiert, um den hydrostatischen Druck auf die Membran sukzessive abzubauen, und die Ätzhalterung schließlich an der Luft getrocknet. Anschließend wird die Halterung demontiert und die Maske ist für Bestrahlungen unmittelbar verwendbar (Abb. A-2 Rechts).

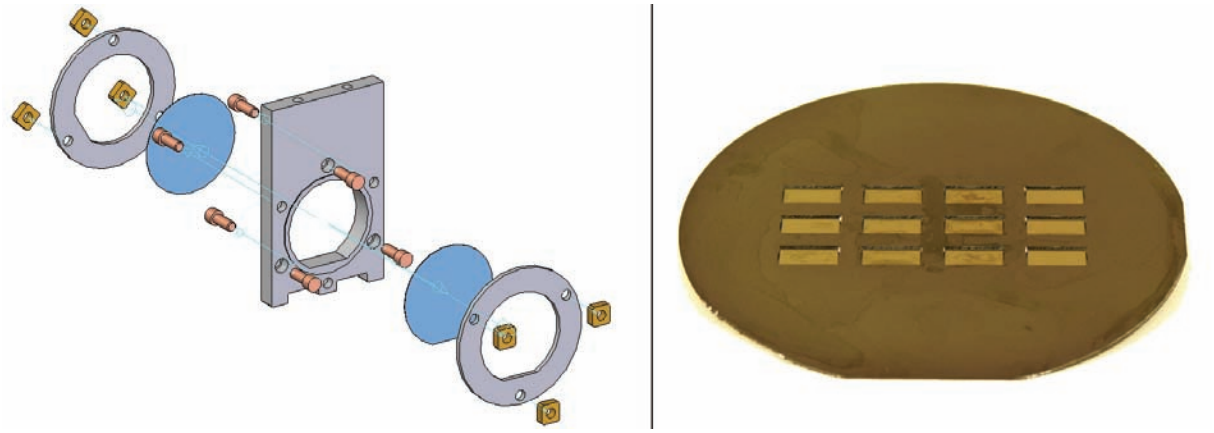


Abb. A-2 Ätzen von Silizium. Links: Explosionszeichnung der Ätzhalterung zum Freiätzen der Si_3N_4-Membran, der Grundkörper und die Ringe bestehen aus PTFE, die Schrauben und Muttern aus PVDF. Rechts: Ansicht der Maske mit 12 freigeätzten Fenstern von je 6 x 12 mm^2.