

Charakterisierung modifizierter Negativresiste für die Röntgentiefenlithographie

vorgelegt von
Diplom-Physikerin
Stephanie Lemke
aus Berlin

von der Fakultät V - Verkehrs- und Maschinensysteme
der Technischen Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktorin der Ingenieurwissenschaften
- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. H. J. Meyer
Berichter: Prof. Dr. rer. nat. M. Schmidt
Berichter: Dr. J. Göttert

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 16. September 2011

Berlin 2011

D 83

**In Wahrheit heißt etwas wollen, ein Experiment machen,
um zu erfahren, was wir können.**

- Friedrich Nietzsche -

In omnibus tene mensuram.

Halte Maß in allen Dingen.

- Kaiser Maximilian I. -

Keine Schuld ist dringender, als die, Dank zu sagen.

- Marcus Tullius Cicero -

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Martin Schmidt. Sein Engagement in unseren Diskussionen rund um die Sekundärelektronen und die Chemie ist stets motivierend. Seine stete Unterstützung, seine hilfreichen Anregungen und sein großer Erfahrungsschatz haben mir bei der Fertigstellung dieser Arbeit sehr geholfen.

Herrn Dr. Jost Göttert bin ich sehr zu Dank verpflichtet. Er hat immer ein offenes Ohr für mich. Unvergessen bleiben mir unsere Diskussionen zu den verschiedensten Aspekten der LIGA-Welt. Seine Auffassung zu Strahl- und Arbeitszeiten neigt dazu abzufärben.

Herrn Dr. Bernd Löchel möchte ich sehr herzlich für seine fortwährende Unterstützung in chemischen Fragen, wie auch den Belangen des täglichen Lebens danken. Mit meinen beiden INNOLIGA-Mitstreitern Herrn Tino Seliger und Herrn Dr. Heinz-Ulrich Scheunemann teile ich die Erinnerung an so manch verwirrend „formuliertes“ Gespräch. Beide halfen mir sehr bei der Einarbeitung in die Mikrosystemtechnik, von der ich bis dahin nicht viel gehört hatte, und waren immer mit Rat und Tat zur Stelle.

Allen meinen Kollegen aus dem Institut bin ich für die enorme technische und moralische Unterstützung zu großem Dank verpflichtet. Herrn Ivo Rudolph möchte ich besonders hervorheben. Als lebende Datenbank erscheinend, hat er immer für jeden Zeit. Für seine fortwährende Unterstützung und seinen unermüdlichen Einsatz danke ich ihm von ganzem Herzen. Alexander, Antje, Christian, Christoph, Daniel, Harald, Johannes, Maha, Marcus, Max, Nils, Oliver und Tobias, einem jeden von Euch herzlichen Dank. Unseren fleißigen Azubis, Adrian, Thomas und Tom, sei ebenso gedankt wie unseren Studenten, Janika, Philipp und Thomas, die mich bei den Messreihen sehr unterstützt haben. Jan-Simon möchte ich für die wesentliche Beschleunigung meiner ANSYS-Abenteuer danken.

Herrn Dr. Ivo Zizak und Herrn Prof. Dr. Erko danke ich für die Möglichkeit, anhand der Röntgentransmissionsmessungen noch etwas mehr Physik in diese Arbeit einfließen lassen zu können. Herrn Dr. Ingo Manke und seiner Arbeitsgruppe danke ich für den Test der Absorptionsgitter im Synchrotronstrahl.

Den Damen Gisela Ahrens, Dr. Christine Schuster, Dr. Anja Voigt sowie Gabi Grützner von MRT sei für die gute Zusammenarbeit und insbesondere für die sehr interessanten Umschreibungen der chemischen Abläufe im Resist auf der Suche nach den kausalen Zusammenhängen herzlich gedankt. Meinen beiden Partnern vom DKI, Frau Dr. Sawa Nordt und Herrn Dr. Wolfgang Radke, möchte ich für die hervorragenden Übersetzungen ihrer chemischen Analysen danken. Ohne die sehr gute Unterstützung von Seiten der Chemiker wäre Kapitel 3 nie möglich gewesen. Ein großer Dank geht auch an die Kollegen Herrn Jens Saupe und Herrn Prof. Dr. Jürgen Grimm von der WHZ für tiefe Einblicke in die Resisttrocknung.

Herrn Dr. Lothar Hahn möchte ich für sein Engagement und seine Hilfe bei den Vermessungen, Herrn Manuel Berger, Herrn Dr. Pascal Meyer und Herrn Dr. Joachim Schulz für ihren LIGA-Enthusiasmus danken. Herrn Reinhard Degen und seinen Mitarbeitern von der Micro-motion GmbH möchte ich für die hervorragende Unterstützung und die Möglichkeit danken, den neuen Resist in einer Fertigungslinie testen zu können.

Für ihre universelle, ausdauernde und liebende Unterstützung danke ich tausendfach meinen Eltern, meinen Schwiegereltern, meiner ganzen Familie und meinen Freunden.

Meinem Mann Andreas möchte ich sagen „bis zum Mond und wieder zurück.“

Kurzfassung

Mit dem Direkt-LIGA-Verfahren hergestellte mikrotechnische Produktkomponenten zeichnen sich durch extrem hohe Genauigkeiten mit geringen Toleranzen, hohe Aspektverhältnisse und große Strukturvielfalt aus. Die kurzen Belichtungszeiten der empfindlichen, epoxidharzbasierten Negativresiste und ihre guten abbildenden Eigenschaften in der Direkt-LIGA-Technik sind mit umfangreichen Beispielen demonstriert worden. Die vielen Publikationen in den letzten beiden Jahrzehnten zeigen das große Interesse der Forscher, die Vorteile dieser Resiste zur Fertigung von hochpräzisen Mikro- und Nanokomponenten zunutzen. Die Negativresiste auf Epoxidharzbasis werden zur Herstellung verschiedenster metallischer Komponenten, wie zum Beispiel Abformwerkzeuge und Mikrogetriebe, aber auch zur Fertigung von Polymerkomponenten wie Cantilevern, Spektrometern oder Röntgenoptiken genutzt. Auch Fluidikchips, zum Teil mit integrierter Oberflächenfunktionalisierung durch nanoporöse Strukturen, können mit diesen Resisten gefertigt werden. Die höchste Präzision wird durch Synchrotronstrahlung erzielt, aber auch die UV-Lithographie kann von weiteren Verbesserungen des Resists profitieren.

Die hohen Produktionskosten der Röntgentiefenlithographie beschränken derzeit das Verfahren auf Kleinserien mit geringen Stückzahlen. Leider zeigte die Fertigung bisher Schwächen in der Reproduzierbarkeit. Die Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung bisheriger kommerziell erhältlicher Negativresiste führen zu großen Variationen bei den lithographischen Eigenschaften und damit zu einer nicht befriedigenden Prozesssicherheit. Die Anpassungen der Prozesse an die jeweiligen Resistschwankungen sind nur mit hohem Aufwand möglich. Nur wenige Projekte und Arbeitsgruppen haben den industriellen Einsatz dieser Resistsysteme im LIGA-Verfahren zum Ziel.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Schwankungen einiger Resistbestandteile und ihre Auswirkungen auf die lithographische Strukturierung von Mikrokomponenten mit hohen Aspektverhältnissen systematisch zu untersuchen. Die Schwankungen des Ausgangsharzes haben offenbar, die bezüglich Epoxidierungsgrad und Molekulargewicht kontrolliert werden müssen, einen erheblichen Einfluss auf die Strukturqualität. Gleichzeitig werden verschiedene geeignete photoaktive Komponenten variiert, die die katalytische Reaktion während der Temperung steuern. Ein neues Additiv ermöglicht eine bessere Kontrolle der Vernetzungsreaktion und damit verbunden eine exakte und reproduzierbare Strukturierung.

Der modifizierte Röntgenresist wird bezüglich seiner mechanischen und thermischen Eigenschaften charakterisiert. Durch Variation von Dosis und Temperatur kann beispielsweise der Elastizitätsmodul im Bereich von 2,5 GPa bis 5 GPa gezielt eingestellt und dem entsprechenden Strukturdesign angepasst werden. Die Fertigung sowohl von einzelnen Mikrostrukturen mit

sehr hohen Aspektverhältnissen (bis zu 80) als auch von großflächigen (bis zu 10 mm Durchmesser) Strukturen ist ohne Haftungsprobleme oder nennenswerte Rissbildung möglich.

Das Anwendungspotenzial des neuen Resists wird an verschiedenen mechanischen und optischen Strukturen nachgewiesen, die teilweise bis zu einer Höhe von 3,9 mm mit Präzision im Submikrometerbereich gefertigt werden. Die Resiststrukturen zeigen Toleranzen von $\pm 0,2 \mu\text{m}$. Das ist mit der Präzision von PMMA-Strukturen vergleichbar. Der neue Resist übertrifft den Positivresist PMMA mit einer um den Faktor 20 - 35 höheren Empfindlichkeit und ermöglicht um den Faktor 3 - 10 höhere Aspektverhältnisse (einzelner Strukturen). Neben der Reproduzierbarkeit und Strukturqualität ist bei typischen Bestrahlungszeiten von 5 min bis 30 min eine sinnvolle kommerzielle Nutzung von Direkt-LIGA-Strukturen möglich.

Es werden darüber hinaus erste systematische Untersuchungen an galvanisierten Strukturen durchgeführt, bei denen sich ein zu PMMA Strukturen vergleichbares Quellverhalten zeigt. Es werden mit dem Resist metallische Strukturen mit Maßabweichungen von weniger als $1,5 \mu\text{m}$ bei $1050 \mu\text{m}$ Höhe bei lateralen Abmessungen von einigen Hundert Mikrometern gefertigt. Die höhere Präzision im Resist verlangt nach weiteren Schritten im Galvanikprozess, wie das Aufstellen und konsequente Anwenden von Designregeln.

Abstract

Fabrication of microstructures using the direct LIGA process with highly sensitive, epoxy-based negative resist stands out due to the optimum choice of engineering materials as well as superior structure fidelity, very tight tolerances, and extreme high aspect ratios. Many publications in the past two decades illustrate great interest from researchers and describe many successful examples. Diverse applications of LIGA structures include metallic components, like precision mold inserts as well as micro gear assemblies, and polymer components as polymeric cantilever sensors, micro-spectrometers, and X-ray optical elements. Another area of interest is microfluidic, where microchannels with functionalized nano-porous surfaces have been successfully fabricated.

A major challenge of LIGA microfabrication is the small number of active groups and projects which results in small production volume and high manufacturing costs. As a consequence, resist suppliers only produce small quantities of resist material with large batch to batch variations and unacceptable structure tolerances for the lithography process. Thus improvement of the resist material with respect to reproducibility and process stability will greatly benefit a large community of X-ray and UV-lithography researchers.

Focus of this work is therefore a systematic study of resist variations and the impact on high aspect ratio microstructures patterned by X-ray lithography. The variations of resins having different grades of epoxy groups as well as molecular weights show a strong influence on structure stability and quality. Photo acid generator (PAG) controls the catalytic reaction during the post exposure bake. A new additive is optimized to better regulate the cross-linking reaction and thereby enhance reproducibility and dimensional control. The new resist formulation has been successfully tested and its performances and tolerances are comparable to structures made in PMMA, the standard resist for X-ray lithography.

Investigations of mechanical and thermal properties demonstrate that Young's modulus can be adapted to the design in a wide range from 2.5 GPa to 5 GPa by changing exposure dose and post exposure bake temperature. Using optimized process parameters individual microstructures with extreme aspect ratios of up to 80 as well as large-area patterns up to 10 mm in diameter have been produced without adhesion problems or cracks.

Examples of mechanical and optical microstructures with heights of up to 3,9 mm and sub-micrometer structural details have been patterned with outstanding precision and tight tolerances of $\pm 0.2 \mu\text{m}$. The excellent reproducibility as well as structure precision and quality is comparable with properties known from PMMA structures. In addition the new resist has a

factor 20 - 35 higher sensitivity resulting in typical exposure times of 5 min bis 30 min for structures up to 1 mm tall and also a factor 3 - 10 higher aspect ratios (single structure) are possible; this opens further commercial opportunities for direct LIGA structures.

Due to the high patterning reproducibility, first systematic studies of electroplated microstructures have been successfully conducted. Swelling comparable with PMMA structures was demonstrated for microstructures 1050 μm tall and several hundred micrometers in diameter showing a deviation of about 1.5 μm in dimension. In the future and in order to fully utilize the potential of the new material in fabricating ultra-precise microstructures strict design rules, already established for PMMA structures, will be necessary.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	5
2.1. Das LIGA-Verfahren	5
2.2. Tiefenlithographie mit Synchrotronstrahlung	8
2.2.1. Synchrotronspektren der Lithographie-Strahlquellen	11
2.2.2. Empfindlichkeit und Kontrast von Negativresisten	15
2.3. Bewertung der lithographischen Ergebnisse	18
2.3.1. Optische Bestimmung von Rauheiten und Seitenwanddeformation	20
2.3.2. Messung der Maßhaltigkeit, Keilfehler und Aspektverhältnisse	22
3. Entwicklung eines hochauflösenden und reproduzierbaren Röntgenresistes	29
3.1. Zusammensetzung und Polymerisation von Negativresisten	30
3.2. Einfluss der Prozessführung	35
3.3. Wahl und Festlegung der Prozessparameter	36
3.4. Festlegung der Dosiswerte	41
3.5. Festlegung der Bewertungskriterien	43
3.6. Untersuchungen an Resistmodifikationen	47
3.6.1. Variation des Epoxidharzes	47
3.6.2. Variation der Zusammensetzung und Konzentration des PAG	53
3.6.3. Verwendung eines Pufferzusatzes	55
3.6.4. Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse	56
3.7. Absorptionseigenschaften ausgewählter Resiste	57
3.7.1. UV-Vis-Absorption der PAG-Typen	58
3.7.2. Röntgenabsorption der Resiste	59
3.7.3. Messung der Röntgentransmission	61
3.7.4. Empfindlichkeit und Kontrast ausgewählter Resiste	62
3.7.5. Einfluss des PAG und des Pufferzusatzes auf die Vernetzung in unbelichteten Bereichen	65
3.8. Beobachtungen zur Netzwerkbildung	67
3.9. Nachtrag zur Harzauswahl	69
3.10. Zusammenfassung der Ergebnisse der Resistmodifikationen	71
4. Untersuchung des neuen Resistes mr-X	75
4.1. Empfindlichkeit und Kontrast	75
4.2. UV-Absorption	76

4.3. Mechanische Spannungen in Resiststrukturen	78
4.3.1. Bestimmung des Elastizitätsmoduls	79
4.3.2. Intrinsische Spannungen im unvernetzten Resist	82
4.4. Experimentelle Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten	83
4.5. Abschätzung der Vernetzungsspannung	84
4.6. Quellverhalten in Elektrolyten	85
4.7. Reproduzierbare Herstellung von mr-X-Resisten und lithographische Kontrolle	88
4.8. Messungen an Teststrukturen	89
4.9. Abschließende Bewertung des mr-X	91
5. Röntgenlithographische Anwendungen	93
5.1. Reproduzierbare Herstellung von Mikrostrukturen für den Maschinenbau	93
5.1.1. Untersuchungen an Uhrenzahnradern	94
5.1.2. Untersuchungen an mikromechanischen Getriebezahnradern	97
5.2. Mikrostrukturen für optische Anwendungen	104
5.2.1. Laminare Gitterstrukturen mit hohen Aspektverhältnissen	105
5.2.2. Dreidimensionale Strukturierung	108
6. Zusammenfassung und Ausblick	111
A. Anhang	115
A.1. Schleuderkurven von Negativresisten	115
A.2. Leistungsverteilung des Strahlrohres Litho II	116
A.3. Epoxidgruppen und Diolanteile	116
A.4. Röntgenabsorption und Gradationsexperimente	118
A.5. Diskussion - Herstellung von Zwischenmasken	120
A.6. Daten der Resistcharakteristika	121
A.7. Messung von Mikrostrukturen	122
Abbildungsverzeichnis	131
Tabellenverzeichnis	135
Literaturverzeichnis	137

1. Einleitung

Die LIGA-Röntgenlithographie¹ ist eine in der Mikrosystemtechnik seit mindestens zwei Jahrzehnten etablierte und kontinuierlich weiterentwickelte Technologie. In dieser Zeit wurden verschiedene Anwendungen aus der Mechanik, Optik und Fluidik, wie zum Beispiel Beschleunigungssensoren oder Nahinfrarot-Spektrometer, realisiert [1–3]. Viele erstmals mittels LIGA-Technik hergestellte Mikrosysteme können inzwischen auch mit klassischen Verfahren wie Erodieren, Fräsen oder Laserbearbeitung hergestellt werden.

Ein reges Interesse an der Funktionalisierung von Oberflächen durch Mikro-Nano-Integration sorgt fortlaufend für eine stetige Weiterentwicklung und Erweiterung der klassischen Verfahren [4, 5]. Es gibt jedoch Anwendungen, die extrem hohe Anforderungen an das Aspektverhältnis² und die Präzision der Mikrostrukturen stellen. Die geforderten Toleranzen von unter 1 μm auf 1 mm Höhe sind mit den klassischen mikrotechnischen Verfahren nicht realisierbar. Das Direkt-LIGA-Verfahren hingegen kann diese Toleranzen durch Nutzung von elektronenstrahlgeschriebenen Masken und den hervorragenden Abbildungseigenschaften der Synchrotronstrahlung einhalten. Als typisches Beispiel aus dem Maschinenbau werden Mikrogetriebe mit Gesamtdurchmessern ≤ 10 mm [6] hergestellt. Durch die freie Formgebung (2,5 Dimensionen) sind Verzahnungsgeometrien, zum Beispiel mit Hinterschnitten von wenigen Mikrometern, möglich, die mit feinwerktechnischen Verfahren nicht ohne weiteres realisierbar sind. Seit Jahren werden Mikrostrukturen zum Ausrichten von optischen Mikroaufbauten [7] oder auch Röntgenoptiken [8] mit diesem Verfahren hergestellt. Weitere Anwendungen kommen aus den Bereichen der Medizin- und Weltraumtechnik. So stieg in letzter Zeit stark das Interesse an Röntgenabsorptionsgittern für den Einsatz in der Phasenkontrasttomographie.

Um das Potenzial dieser Technik voll auszunutzen, wurde die Direkt-LIGA-Technik in den vergangenen Jahrzehnten in verschiedenen Forschungsprojekten³ weiterentwickelt. Es zeigte sich, dass die bisherige Schwachstelle mit einem hochpräzisen und reproduzierbar arbeitenden Röntgenresist beseitigt werden kann. Die Verfügbarkeit eines solchen Röntgenresistes, der die hohe Präzision der Maske, der Synchrotronstrahlung und der Belichtungseinrichtungen optimal und zeitlich effizient nutzt, ist dabei von entscheidender Bedeutung. Die speziellen Anwendungen aus Industrie und Forschung und die damit verbundenen Ansprüche erfordern insbesondere eine gleichbleibend hohe Qualität des Resistmaterials, um reproduzierbar Produkte höchster Qualität, d.h. mit engen Formtoleranzen, herstellen zu können.

¹LIGA ist das Akronym für Lithographie, Galvanik und Abformung.

²Als Aspektverhältnis bezeichnet man den Quotienten aus Strukturhöhe zu -breite.

³BMBF geförderte Projekte wie u.a. Moduliga, Microcomp und Felig.

1. Einleitung

Der seit den 80er Jahren etablierte Röntgenresist Polymethylmethacrylat⁴ erfüllt die hohe Präzisionsanforderung [9–12]. Mit PMMA sind Strukturdetails mit Aspektverhältnissen bis einhundert möglich [13]. Er wird als Plattenmaterial kostengünstig und mit kontrollierter Qualität geliefert und in der gewünschten Schichtdicke auf die Substrate geklebt. PMMA benötigt jedoch eine sehr hohe Belichtungs-dosis. Die lange Bestrahlungsdauer führt zu hohen Kosten, die das Direkt-LIGA-Verfahren für viele Anwendungen nahezu ausschließt.

Zu Beginn der 90er Jahre arbeitete man an der Entwicklung alternativer Resiste [14]. Feiertag [9] testete einen auf Novolakharz basierenden Negativresist für die Strukturierung mit Synchrotronstrahlung, der jedoch einen Dunkelabtrag aufwies. Der UV-Resist SU-8 der Firma MicroChem Corp.⁵ kann sehr erfolgreich als Röntgenresist eingesetzt werden. Durch seine deutlich höhere Empfindlichkeit und Stabilität ermöglicht SU-8 enorme Kosteneinsparungen bei der Röntgenbestrahlung. Die mit diesem Resist erreichbaren Aspektverhältnisse [15] liegen über denen von PMMA und bieten somit mehr Freiheiten bei der Strukturierung. SU-8 wurde in den letzten Jahren erfolgreich zur Herstellung von Mischerplatten [16], Getriebezahnrädern [17, 18] wie auch von Röntgenlinsen [19] eingesetzt. Die Vielfalt der Forschungsbeiträge und der Anwendungen des SU-8 ist zum Beispiel in der Veröffentlichung von del Campo und Greiner [20] zusammengefasst.

In den ersten Forschungsprojekten im Anwenderzentrum für Mikrotechnik am Elektronenspeicherring BESSY II, die sich mit dem industriellen Einsatz von SU-8 beschäftigten, wurden nicht akzeptable Schwankungen in den Prozessergebnissen beim Chargenwechsel des Resistmaterials offenkundig. Industrielle Anwender müssen sich auf eine stabile, reproduzierbare Fertigung verlassen können. Dies ist mit den bisher kommerziell erhältlichen Negativresisten nicht gegeben. Lange Zeit wurde versucht, die Schwankungen in den Prozessergebnissen mit SU-8 durch Anpassung der Prozesse an die jeweilige Charge abzufangen. Zum Teil wird selbst in Kleinserienfertigungen ein modifizierter SU-8-Resist einer einzigen Charge verwendet, um die Reproduzierbarkeit gewährleisten zu können. Die mäßig gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse verhindert die regelmäßige Nutzung und den Durchbruch des SU-8 in der Großserienfertigung. Der hohe Optimierungsaufwand bei einzelnen Anwendungen ist für die Industrie zu zeit- und kostenintensiv. Die aktuelle Fertigungssituation mit SU-8 kann daher als unbefriedigend bezeichnet werden und bildet die Motivation der hier vorliegenden Arbeit.

Bereits zu Beginn der Entwicklung des Negativresistes SU-8 gab es erste Untersuchungen, wie sich die lithographischen Eigenschaften zum Beispiel bei Änderungen der Molekulargewichtsverteilung verhalten [14]. Durch systematische Untersuchungen soll das Verständnis über den Zusammenhang zwischen der Qualität der röntgenlithographischen Strukturen und den Variationen in den Epoxidharzchargen verbessert werden.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Zusammensetzung eines reproduzierbar arbeitenden Röntgenresists abzuleiten. Die Forschung und Entwicklung erfolgten im Rahmen des vom

⁴PMMA $[\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2]_n$ wird durch Polymerisation des monomeren Methacrylsäuremethylesters hergestellt.

⁵MicroChem Corp., 90 Oak St., Newton, MA 02464 USA

BMBF geförderten Projektes INNOLIGA⁶. In diesem Verbundprojekt arbeitete das Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH (HZB) mit dem Institut für Mikrostrukturtechnik⁷ (IMT) des Forschungszentrums Karlsruhe (jetzt KIT), dem Deutschen Kunststoff-Institut⁸ (DKI), der Westsächsischen Hochschule Zwickau (WHZ)⁹ und der Herstellerfirma micro resist technology GmbH¹⁰ (MRT) zusammen.

Die LIGA-Technik, die Grundlagen der Röntgentiefenlithographie und die genauigkeitsbegrenzenden Sekundäreffekte werden in Kapitel 2 diskutiert und die später angewendeten Methoden zur Vermessung der Mikrostrukturen vorgestellt.

Einführend wird die Zusammensetzung von bisherigen Standard-Negativresisten wie dem SU-8 analysiert. Negativresiste auf Basis von Epoxidharzen bestehen aus drei Hauptkomponenten. Das Epoxidharz stellt das Grundgerüst und bestimmt den Vernetzungsgrad, der Photoinitiator dient der chemischen Verstärkung und reguliert die Absorption und das Lösungsmittel dient zur Einstellung der Viskosität des Resistes, sowohl für die Schichtherstellung als auch für die Vernetzung der Resistschichten. Ferner kommen Additive, zum Beispiel Oberflächenglätter und Haftvermittler, zum Einsatz. Während der Photoinitiator und das Lösungsmittel in gut reproduzierbarer Qualität erworben werden können, unterliegen die Epoxidharze einer stärkeren Schwankung. Je nach Verlauf der Epoxidierungsreaktion erhält man verschiedene Molekulargewichtsverteilungen. Diese Chargenschwankungen der Epoxidharze führen zu den nicht befriedigenden Fertigungsergebnissen.

In den Untersuchungen in Kapitel 3 werden verschiedene Epoxidharze und photoaktive Komponenten für die Modifizierung der Röntgenresiste verwendet. Zusätzlich wird ein neuartiger Pufferzusatz untersucht, der direkt Einfluss auf den Beginn der Vernetzungsreaktion nimmt und sich stark auf den Vernetzungsgrad des sich bildenden Netzwerkes auswirkt. Der Kontrast wird durch den Puffer, der Kationen abfängt, gesteigert und die Empfindlichkeit des Röntgenresistes gesenkt. Neben dem Kontrast und der Empfindlichkeit verschiedener Resiste wird die Röntgenabsorption berechnet und mit experimentellen Daten aus Transmissionsmessungen verglichen.

Die charakteristischen Kenngrößen des modifizierten Röntgenresists mr-X werden anschließend in Kapitel 4 betrachtet. Der Elastizitätsmodul, der thermische Ausdehnungskoeffizient und die Vernetzungsspannung werden bestimmt. Als weitere Kenngröße des Resists wird sein Quellverhalten in galvanischen Elektrolyten untersucht.

Die gewonnenen Erkenntnisse werden anschließend zur Fertigung mechanischer und optischer Mikrostrukturen (s. Kapitel 5) genutzt. Die hohe Maßhaltigkeit und Reproduzierbarkeit des Resists wird an Uhren- und Mikrotriebezahnradern aufgezeigt. So weisen die mittleren Durchmesser zweier Resistproben Abweichungen im Bereich der Messgenauigkeit von 0,2 µm

⁶Innovative Resist- und Direkt-LIGA-Technologieentwicklung zur Etablierung einer rentablen Fertigungsmethode für LIGA-Präzisionsteile für KMU's auf Basis eines stabil arbeitenden Röntgen-Negativresists, Verbundnummer: W3047

⁷Karlsruher Institut für Technologie, Campus Nord, Institut für Mikrostrukturtechnik, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen

⁸Deutsches Kunststoff-Institut, Schloßgartenstraße 6, D-64289 Darmstadt

⁹Westsächsische Hochschule Zwickau, Dr.-Friedrichs-Ring 2a, 08056 Zwickau

¹⁰micro resist technology GmbH, Köpenicker Str. 325, 12555 Berlin

1. Einleitung

auf. Die potenziell hohen Aspektverhältnisse des Resists werden an Gitterstrukturen für den Einsatz in der Phasenkontrasttomographie und an weiteren dreidimensionalen Strukturen demonstriert. Strukturen mit Aspektverhältnissen bis 80 und Strukturdetails mit Aspektverhältnissen bis 200 können mit dem neuen Resist reproduzierbar hergestellt werden.

2. Grundlagen

Einer kurzen Einführung in das LIGA-Verfahren folgt ein Diskurs in die Röntgentiefenlithographie. Darin werden neben den charakteristischen Parametern der LIGA-Strahlrohre am Elektronenspeicherring BESSY II die Synchrotronspektren für verschiedene Parametersätze, die begrenzenden Einflüsse auf die lithographische Abbildung und die Bestimmung spezifischer Resisteigenschaften diskutiert. Zum Abschluss des Kapitels werden allgemein die Bewertungskriterien für lithographische Strukturen und die dazu genutzten Messmethoden vorgestellt.

2.1. Das LIGA-Verfahren

Die LIGA-Technik wurde von Becker et al. für die Herstellung von Mikrotrenndüsen zur Urananreicherung entwickelt. Durch den Einsatz der Röntgentiefenlithographie können mit dieser Technik Komponenten mit höchster Präzision (Toleranzen im Submikrometerbereich) und räumlicher Auflösung (feine Details im Mikrometerbereich), mit hohen Aspektverhältnissen (d.h. Strukturhöhen bis zu einigen mm) und niedrigen Seitenwandrauheiten (mit typischen Werten von $R_a = 20\text{--}50\text{ nm}$) gefertigt werden. Die Technik ist in dieser Kombination den feinerwerktechnischen Verfahren überlegen [21, 22]. Inzwischen unterscheidet man drei Varianten: das ursprüngliche LIGA-Verfahren zur Herstellung von Formwerkzeugen für die Massenfertigung durch Abformung, UV-LIGA, das UV-empfindlichen Resist und UV-Belichtungen nutzt und Direkt-LIGA zur Herstellung einzelner Komponenten ohne Abformung. Im klassischen LIGA-Verfahren wird die Resistform galvanisch aufgefüllt und überwachsen, um ein Formwerkzeug für die Strukturübertragung in Kunststoffe durch Heißprägen oder Spritzgießen zu fertigen. Das Direkt-LIGA-Verfahren bietet die Möglichkeit, Mikrokomponenten mit hohen Aspektverhältnissen in geringen Stückzahlen hochpräzise zu fertigen. So werden beispielsweise refraktive Röntgenoptiken aus dem Resistmaterial oder metallische Strukturen wie Uhren- und Getriebezahnräder und laminare Gitterstrukturen durch galvanische Abformung der Resiststrukturen hergestellt.

In der Röntgentiefenlithographie mit Synchrotronstrahlung kann das Strahlungsspektrum inklusive Sekundäreffekten berechnet und daraus Belichtungs-dosis und -zeit sowie Isodosislängen (theoretische Dosisverläufe) in hohen Resistschichten abgeleitet werden.

Die Laminargitter, die in Abschnitt 5.2.1 gezeigt werden, können aufgrund der geringen Strukturgrößen und hohen Aspektverhältnisse nicht mit feinerwerktechnischen Methoden wie Mikrofräsen oder Drahterodieren hergestellt werden. Die niedrigsten Fräser- bzw. Drahtdurchmesser werden inzwischen mit bis zu $30\text{ }\mu\text{m}$ angeboten und begrenzen damit die Strukturdetails

2. Grundlagen

auf diesen Größenbereich. Abnutzungen der verwendeten Werkzeuge, die zu einer sich verändernden Maßhaltigkeit führen oder hohe Seitenwandrauheiten (typische Werte für Mikrofräsen: $R_a = 200\text{--}400\text{ nm}$, Erodieren: $R_a = 100\text{--}200\text{ nm}$) vermindern die Funktionalität der bearbeiteten Strukturflächen. Dagegen hat die Siliziumtechnik in den letzten Jahrzehnten viel vom Vorsprung der LIGA-Technik wett gemacht. Jedoch können auch mit Verfahren wie dem reaktiven Ionenätzen (RIE) keine vergleichbaren Formqualitäten mit Blick auf das Aspektverhältnis und die Seitenwandrauheit für die galvanische Abformung hergestellt werden.

Das UV-LIGA-Verfahren kann vielseitig eingesetzt werden [23]. Die leichte Verfügbarkeit der UV-Belichter ist dabei der größte Vorteil. Jedoch können mit UV-LIGA in hohen Resistschichten beugungs- und absorptionsbedingt keine mit der Röntgenlithographie vergleichbaren Aspektverhältnisse oder Strukturdetails erzielt werden.

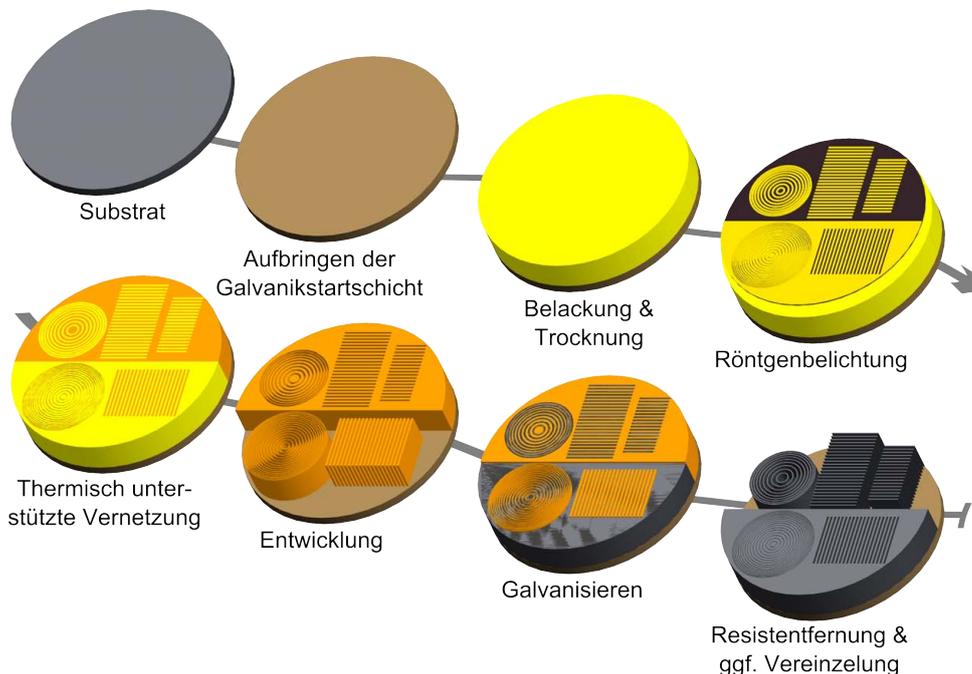


Abbildung 2.1: Prozessschritte des Direkt-LIGA-Verfahrens (mit einem Negativresist)

Die einzelnen Prozessschritte des Direkt-LIGA-Verfahrens unter Nutzung eines Negativresistes sind in Abbildung 2.1 dargestellt. Auf ein Substrat, zum Beispiel Silizium, wird eine Galvanikstartschicht aufgebracht. Als Startschichten kommen leitfähige Materialien wie Kupfer, Nickel und Gold aber auch Titanoxid in Frage, die eine gute Adhäsion zum Resist aufweisen müssen. In der vorliegenden Arbeit werden gesputterte Goldschichten mit einer dünnen Titanschicht als Haftvermittler oder die reine Siliziumoberfläche selbst verwendet [13]. In einigen Versuchen werden auch nasschemisch oxidierte Titanschichten genutzt.

Im nächsten Schritt werden Resistschichten aufgebracht. Schichten mit Höhen bis $250\text{ }\mu\text{m}$ werden mit einer Lackschleuder¹¹ und einer der Zieldicke angepassten Spitzendrehzahl aufgeschleudert. Einige Schleuderkurven verschiedener Resiste sind in Anhang A.1 zusammengestellt. Bei höheren Schichtdicken wird der Resist durch Gießen oder mit Hilfe eines industriellen Dosierroboters aufgetragen. Nach der Resistaufbringung folgt der Trocknungsschritt, oft

¹¹ Spincoater Typ ST 146, Hersteller Convac GmbH.

als Soft- oder Prebake bezeichnet. In diesem Trocknungsschritt wird das für die Aufbringung notwendige Lösungsmittel aus der Resistsschicht ausgetrieben. Die maßgeblichen Randbedingungen sind die Herstellung strukturfester sowie homogener Resistsschichten. Der Diffusionsprozess beim Austreiben des Lösungsmittels ist von der Temperatur und die Trocknungsdauer von der Schichtdicke abhängig. Ein Rest an Lösungsmittel verbleibt in der Resistsschicht. Für die Angabe des verbliebenen Lösungsmittels wird der Restlösungsmittelgehalt RLM aus der Resistmasse m_R , dem Masseverlust m_V durch die Trocknung und dem anfänglichen Lösungsmittelanteil LM in Prozent nach folgender Formel berechnet und zur Prozesskontrolle verwendet:

$$RLM [\%] = \frac{m_R \cdot \frac{LM}{100\%} - m_V}{m_R - m_V} \cdot 100. \quad (2.1)$$

An der Resistoberfläche bildet sich während der Trocknung aufgrund der stärkeren Verdampfung eine lösemittelärmere Schicht aus. Die Konzentration und die Verteilung des Restlösungsmittels sind von der Prozessführung abhängig und werden in Kapitel 3 näher diskutiert. Der Gehalt an Restlösungsmittel bietet eine Kontrollmöglichkeit für die Reproduzierbarkeit der Prozesse. Für die Trocknung kommen in der vorliegenden Arbeit vorwiegend programmierbare Heizplatten zum Einsatz. Für die Untersuchung der durch die Resisttrocknung induzierten Spannungen wird ein Infrarot-Ofen wegen seiner schnelleren Heiz- und Abkühlrampen verwendet. Der Aufbau und die Funktion dieses IR-Ofens ist ausführlich in einem Tagungsbeitrag beschrieben [24]. Für die Resisttrocknung können aber auch Platten-, Mantel- und Umluftöfen genutzt werden.

Die Röntgenbelichtung wird nach dem Prinzip der Schattenprojektion mit einem definierten Abstand zwischen der Maske und dem Resist zur Vermeidung einer Beschädigung der Röntgenmaske durchgeführt. Die Röntgenmaske schattet durch die auf ihr vorhandenen Absorberstrukturen definierte Areale der Resistsschicht während der Belichtung ab. Dadurch werden Bereiche belichtet, die zu den Absorberstrukturen eine Tonumkehr zeigen. Es werden verschiedene Materialien als Maskenträgermembranen verwendet. Neben den vorgespannten Membranen aus Titan, Glas und Siliziumnitrid werden selbsttragende Materialien wie Beryllium, Graphit und Glaskohlenstoff erfolgreich eingesetzt [25]. In dieser Arbeit werden Röntgenmasken mit Beryllium, Titan, Graphit und Glaskohlenstoff als Träger für die Goldabsorberstrukturen verwendet.

Bei Positivresisten, wie dem seit langem in der LIGA-Technik verwendeten hochmolekularen, linearen PMMA [26–28], werden die Molekülketten in den bestrahlten Bereichen aufgebrochen und damit die Löslichkeit dieser Regionen erhöht. Im Fall von Negativresisten¹² werden in den bestrahlten Volumina Kationen generiert, die in der anschließenden Temperung eine Vernetzungsreaktion starten. Diese führt zu vollständig vernetzten, unlöslichen Bereichen im abschließenden Entwicklungsschritt, die im Direkt-LIGA-Verfahren bereits die eigentlichen Mikrostrukturen sein können. Die Materialeigenschaften des vernetzten Resistes sind kritisch für die Struktureigenschaften und hängen von der Resistkomposition und der Prozessführung ab.

¹²Die diskutierten Negativresiste sind chemisch verstärkt [29, S. 117ff.]. Die Verstärkung wird in einem zusätzlichen thermischen Schritt zur dreidimensionalen Vernetzung des Resists genutzt. Dieser Schritt erzeugt definiert die unlöslichen Bereiche der Resistsschicht.

2. Grundlagen

Im Entwicklungsprozess werden die belichteten und vernetzten Resiststrukturen freigelegt. Sie können je nach dem Design der erhaltenen Strukturen direkt als Endprodukt eingesetzt werden oder als Zwischenprodukt für eine galvanische Abscheidung dienen. Nach der Galvanik werden die Strukturen durch Präzisionsfräsen oder Läppen und Polieren eingeebnet und auf die Sollhöhe gebracht. Abschließend werden falls erforderlich der Resist und/oder das Trägersubstrat für die Endbearbeitung oder Nutzung entfernt.

2.2. Tiefenlithographie mit Synchrotronstrahlung

Resistformen höchster Präzision werden im Direkt-LIGA-Verfahren durch Belichtung mit Synchrotronstrahlung hergestellt. Die für die Röntgentiefenbelichtung relevanten physikalischen Eigenschaften der Synchrotronstrahlung sind u.a. von Feiertag [9] aufgelistet und diskutiert worden: das kontinuierliche Spektrum, die hohe Intensität und die geringe Divergenz. Das Synchrotronspektrum kann durch die charakteristische Wellenlänge λ_c beschrieben werden, die eine Funktion der Elektronenenergie E und der magnetischen Induktion B der Ablenk- magneten ist. Sie berechnet sich aus

$$\lambda_c = \frac{4\pi \cdot m_0 \cdot c}{3e \cdot B \cdot \gamma^2} = \frac{1,864}{E^2 [\text{GeV}] \cdot B [\text{T}]}, \quad (2.2)$$

mit der Elektronenruhemasse m_0 , der Lichtgeschwindigkeit c , der Elementarladung des Elektrons e und dem Lorentzfaktor γ ¹³. Der Bahnradius R der Elektronen berechnet sich nach

$$R = \frac{\gamma \cdot m_0 \cdot c}{e \cdot B}. \quad (2.3)$$

Die gesamte emittierte Strahlungsleistung P ergibt sich als Funktion des Speicherringstromes I , der Elektronenenergie E und dem Bahnradius R aus

$$P [\text{kW}] = 88,5 \cdot I [\text{A}] \frac{E^4 [\text{GeV}]}{R [\text{m}]}. \quad (2.4)$$

Die Gesamtdivergenz wird neben der natürlichen Divergenz von der Quellpunktgröße und der Richtungsdivergenz, hervorgerufen durch die Bewegung der Elektronen im Speicherring, bestimmt [9, 30]. Am Elektronenspeicherring BESSY II sind die Richtungsdivergenz und die Elektronenstrahldivergenz¹⁴ kleiner als 0,07 mrad, so dass die natürliche Divergenz dominiert und für die horizontale und vertikale Richtung gleich ist. Somit erfolgt die Emission der Synchrotronstrahlung unter dem Abstrahlwinkel¹⁵ der natürlichen Divergenz von $\theta \approx \frac{1}{2\gamma}$.

Zwei Strahlrohre sind gegenwärtig für die tiefenlithographische Nutzung an BESSY II installiert. Zur Erzeugung der notwendigen Synchrotronstrahlung werden ein Dipol- und ein Wellenlängenschieber-Magnet genutzt. Der supraleitende Ablenk- magnet des Wellenlängenschie-

¹³Definition des Lorentzfaktors: $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - (\frac{v}{c})^2}} = \frac{E}{m_0 \cdot c^2}$.

¹⁴Die Elektronenstrahldivergenz beträgt in der horizontalen Richtung 68,14 μrad und in der vertikalen Richtung 7,31 μrad in dem hier genutzten Quellpunkt von BESSY II [31].

¹⁵Die natürliche Divergenz kann exakt berechnet werden. Unter Annahme hochrelativistischer Elektronen und eines Dipolmagneten zur Ablenkung kann diese Näherung verwendet werden. Es kann auch eine Näherung durch eine Gaußverteilung genutzt werden [9, S. 18].

2.2. Tiefenlithographie mit Synchrotronstrahlung

bers (WLS) kann mit magnetischen Flussdichten bis zu maximal 7 T betrieben werden. Wird dieser Magnet abgeschaltet, erfolgt die Elektronenablenkung nur durch die Steuermagneten mit Feldstärken von ca. 0,4 T, wodurch ein relativ weiches Synchrotronpektrum erzeugt wird. Die Parameter der LIGA-Strahlrohre von BESSY II sind in Tabelle 2.1 aufgelistet.

Tabelle 2.1: Parameter der Lithographie-Strahlrohre an BESSY II ($E = 1,7 \text{ GeV}$)

Parameter	Einheit	Steuermagnete	Dipol	WLS
Magnetfeld B	[T]	0,4	1,4	4
Bahnradius R	[m]	14,168	4,359	1,417
Charak. Wellenlänge λ_c	[nm]	1,62	0,50	0,16
Abstand zur Quelle	[m]	21,5	16,8	21,5
Leistung P bei 260 mA	[W]	14	44	136
Divergenz	[mrad]	0,5	0,3	0,5

Aufgrund der geringen vertikalen Strahlausdehnung muss die Probe vertikal durch den Strahl bewegt werden, um die überstrichene Fläche von bis zu 120 mm Durchmesser gleichmäßig zu belichten. Daher spricht man bei den Belichtungsapparaturen meist von Röntgenscannern: Am WLS-Strahlrohr steht der Scanner DEX01 und am Dipolstrahlrohr der Scanner DEX02 der Firma Jenoptik Mikrotechnik GmbH zur Verfügung. Den schematischen Aufbau der Belichtungseinheit mit einem Foto des Scanners DEX 02 zeigt Abbildung 2.2.

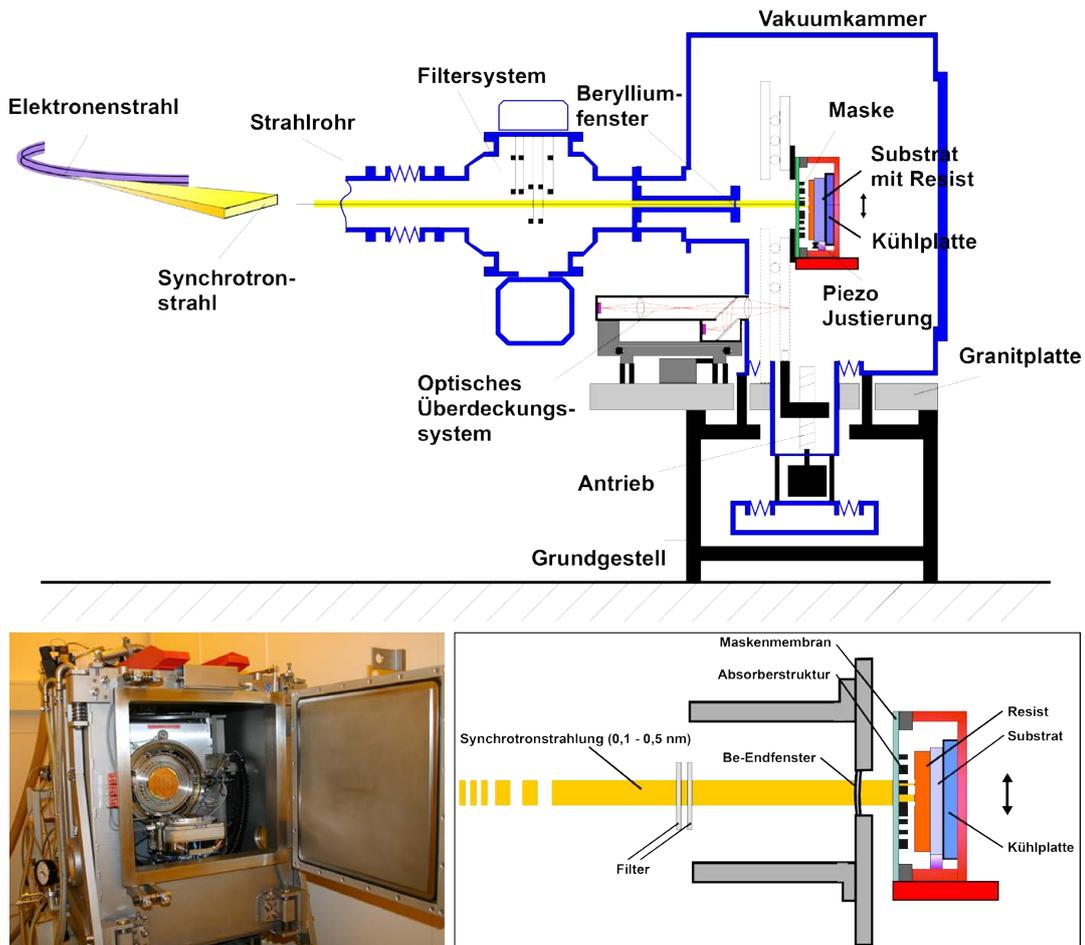


Abbildung 2.2: Belichtungsapparatur DEX 02 als schematische Skizze (oben, [10]) sowie ein Foto (unten links) und eine Detailvergrößerung von Maske und Substrat (unten rechts, [32]).

2. Grundlagen

Das Spektrum der Synchrotronstrahlung kann durch das Einfahren verschiedener Vorfilter in die Filterkammer variiert werden. Nach dem Passieren des Berylliumfensters¹⁶ trifft die Strahlung auf die Röntgenmaske, den Resist und das gekühlte Substrat [10, 32]. Der Scanner DEX02 verfügt über die Möglichkeit die Masken-Substrat-Einheit relativ zum Strahlengang zu kippen und zu rotieren. Darüber hinaus enthält er ein optisches Überdeckungssystem für justierte Belichtungen.

Die Intensität der Synchrotronstrahlung fällt beim Passieren aller Materialien durch Absorption nach dem Lambert-Beerschen Gesetz von ihrer Anfangsintensität I_0 exponentiell ab. Die Stärke des Intensitätsverlustes hängt von dem linearen Absorptionskoeffizienten $\alpha(\lambda)$ [μm^{-1}] oder [cm^{-1}] des absorbierenden Materials und dessen Dicke d [μm] ab:

$$I(\lambda, d) = I_0(\lambda) \cdot e^{-\alpha(\lambda) \cdot d}. \quad (2.5)$$

Der lineare Absorptionskoeffizient $\alpha(\lambda)$ [cm^{-1}] kann mit dem Atomgewicht A , der Avogadrozahl N_A und der Dichte ρ aus den bekannten und tabellierten Messdaten der atomaren Absorptionskoeffizienten μ_{atom} [cm^2/atom] bzw. der Massenabsorptionskoeffizienten μ_{mass} [cm^2/g] errechnet werden [33, S.11]:

$$\alpha = \frac{N_A \cdot \rho}{A} \cdot \mu_{atom} = \rho \cdot \mu_{mass}. \quad (2.6)$$

Die Absorption der verwendeten Röntgenresiste wird in Unterkapitel 3.7 näher beschrieben. Sie unterscheiden sich zum einen durch die enthaltenen Elemente und ihrer stöchiometrischen Anteile und zum anderen durch die unterschiedlichen chemischen Reaktionen bei der Vernetzung.

Für die Röntgenbelichtung sind die folgenden Größen relevant: Die Oberflächen- und die Tiefendosis, die kritische Dosis und die Dosisrate. Die Oberflächendosis beschreibt die an der Resistoberfläche bzw. der Strahlquelle zugewandten Seite eingebrachte Belichtungs-dosis. Aufgrund der Absorption im Resist unterscheidet sie sich von der abgelagerten Dosis am Übergang Resist-Substrat bzw. der Strahlquelle abgewandten Seite, der Tiefendosis. Die kritische Dosis ist die eingebrachte Dosis, ab der Veränderungen des Resistmaterials¹⁷ eintreten. Die Dosisrate [W/cm^3] beschreibt die Leistung pro Volumen und Speicherringstrom, die auf die Resistoberfläche nach Durchgang der Maskenmembran und Filter auftrifft. Entscheidende Bedeutung bezüglich der Abbildung der Maskenstruktur in den Resist kommt den Isodosislinien und der „Minstdosis“¹⁸ zu, die die Seitenwände der Strukturen und damit die Präzision bestimmen.

¹⁶In der Skizze ist ein Vakuumfenster dargestellt. Die LIGA-Strahlrohre an BESSY II enthalten zwei Fenster: ein 150 μm starkes vor dem Filtersystem und eines mit 50 μm Dicke vor der Vakuumkammer.

¹⁷Unter Veränderungen sind hier Vernetzungsreaktionen bei Negativresisten bzw. der Aufbruch von Molekülketten bei Positivresisten zu verstehen, die sich bei der Entwicklung als vernetzte Rückstände bzw. Angriff der Oberfläche darstellen.

¹⁸Die Minstdosis ist die Dosis, die gerade notwendig ist um einen Negativresist „perfekt“ zu vernetzen.

2.2.1. Synchrotronspektren der Lithographie-Strahlquellen

Die Berechnung der Synchrotronspektren des Speicherringes, ergänzt durch die Absorption in Filtern und Resist, wird mit dem numerischen Programm „Litop“ von Maid¹⁹ durchgeführt. Die Software „DoseSim“ von Meyer²⁰ unter Nutzung der Ergebnisse aus „Litop“ wird zur Berechnung der Tiefendosis, der Dosisgradienten und des Belichtungsaufwandes genutzt. Das Programm „DoseSim“ wird zudem zur Optimierung der Filter und der Maskenabsorber eingesetzt. Der Belichtungsaufwand in $[\text{mA min cm}^{-1}]$ ergibt sich als Quotient der geforderten Tiefendosis in $[\text{J cm}^{-3}]$ zu der Dosisrate an der Resistoberfläche in $[\text{W cm}^{-2} \text{mA}^{-1}]$. Als Produkt aus Speicherringstrom und Belichtungszeit wird der Belichtungsaufwand in der Software des Röntgenscanners „xscan“ für die Steuerung der Belichtung vorgegeben.

Tabelle 2.2: Parametersätze für die Röntgenbelichtungen an BESSY II mit einer Maskenmembran aus Graphit oder Glaskohlenstoff (160 μm).

Parametersatz	Zwischenfilter mit Dicke [μm]		
1.1	keine		
1.2	Kapton (87,5)	Al (10)	
1.3	Kapton (87,5)	Al (10)	C (160)

Die spektrale Leistungsverteilung des Dipol- und des WLS-Strahlrohres an BESSY II²¹ wird in Abbildung 2.3 für die in Tabelle 2.2 aufgelisteten Parametersätze gezeigt. Die schwarze Kurve stellt die spektrale Leistungsverteilung nach den Ablenkmagneten (ohne Absorber), die rote die Leistungsverteilung nach den Berylliumfenstern mit 200 μm Gesamtdicke dar. Die weiteren Kurven zeigen die Leistungsverteilung nach der Maskenmembran (160 μm Graphit oder Glaskohlenstoff) und verschiedenen Filtermaterialien auf der Oberfläche des Resists.

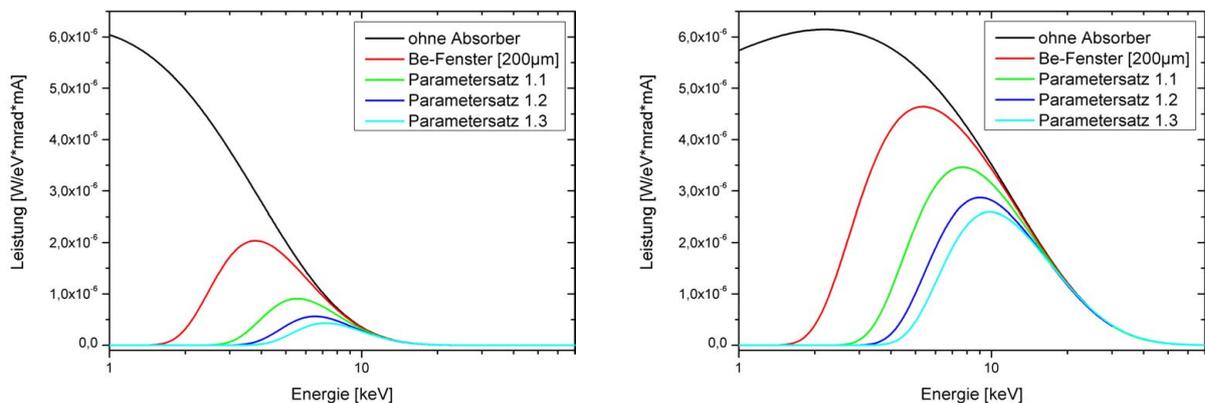


Abbildung 2.3: Spektrale Leistungsverteilung des Dipol-Strahlrohres (links, $B = 1,4 \text{ T}$, $R = 4,359 \text{ m}$) und des WLS-Strahlrohres (rechts, $B = 4 \text{ T}$, $R = 1,417 \text{ m}$) vor und nach den Berylliumfenstern und für die drei verschiedenen Parametersätze (aus Maskenmembran und Filtern).

Zwei epoxidharzbasierte Resistschichten mit 550 μm Dicke und einer Dichte²² von $1,2 \text{ g cm}^{-3}$ werden zur Veranschaulichung betrachtet. Für die Röntgenabsorption der Resiste werden al-

¹⁹Copyright 1989; Version 2.0 C++ Christof Wehner, Juli 1994

²⁰Version 3.0, Copyright 2002

²¹Zum Vergleich sind in Abbildung A.2 in Anhang A.2 die Leistungsverteilungen des Litho II-Strahlrohres am Elektronenspeicherring ANKA ohne Absorber und hinter dem Berylliumfenster abgebildet.

²²Die Dichte des SU-8 wird auch für Resiste mit anderen photoaktiven Komponenten angenommen.

2. Grundlagen

le enthaltenen Elemente mit ihren stöchiometrischen Anteilen berücksichtigt. Der erste Resist (Resist B) enthält eine photoaktive Komponente mit Elementen geringer Kernladungszahlen. Der zweite Resist (Resist D) beinhaltet eine Komponente mit Elementen hoher Kernladungszahlen.

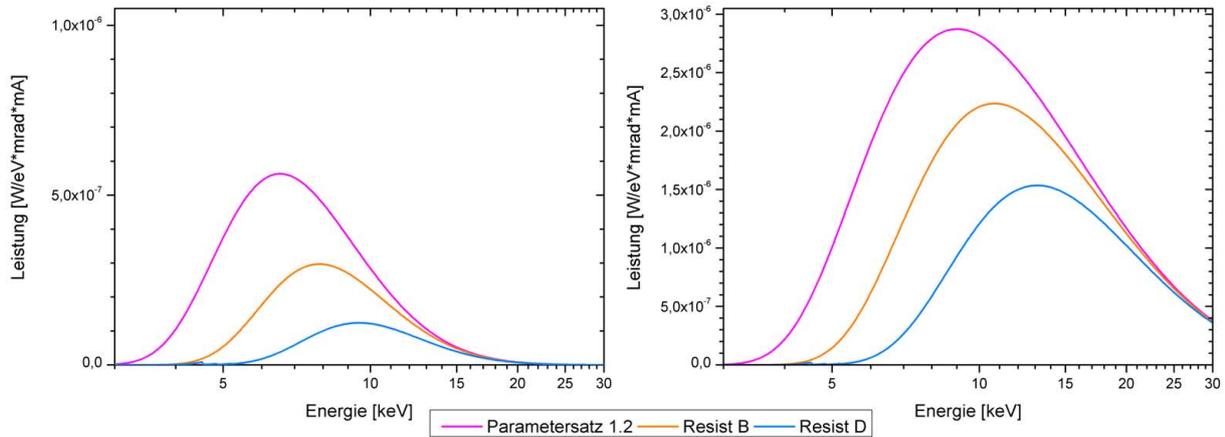


Abbildung 2.4: Leistungsspektrum des Dipol- (links) und des WLS-Strahlrohres (rechts) mit Parametersatz 1.2 und nach 550 μm dicken Schichten der zwei Resiste B und D.

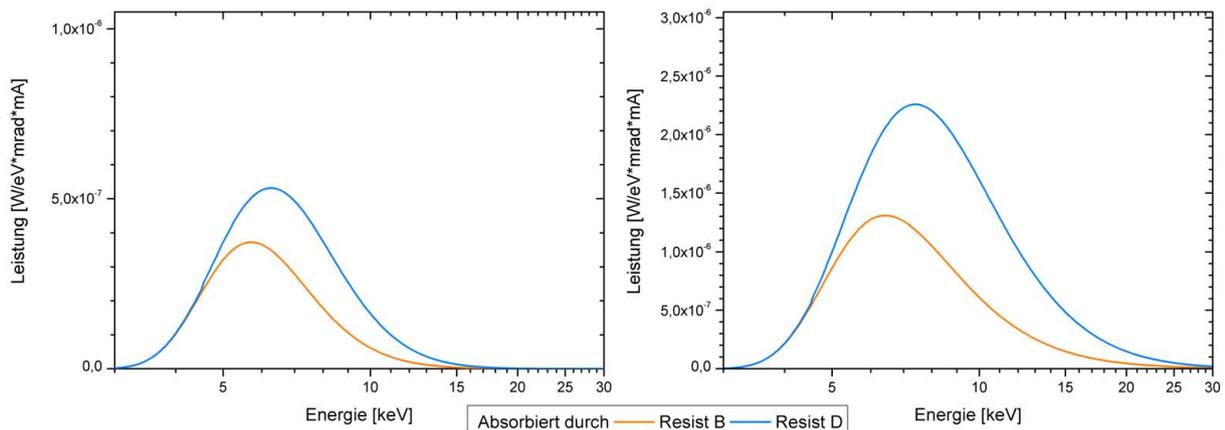


Abbildung 2.5: Absorbierte Leistung am Dipol- (links) und am WLS-Strahlrohr (rechts) in 550 μm Schichten der zwei Resiste B und D.

Abbildung 2.4 zeigt die berechnete spektrale Leistungsverteilung des Dipol- und des WLS-Strahlrohres für Parametersatz 1.2 und nach den zwei verschiedenen Resistschichten. Die Absorption findet im Fall des Dipolstrahlrohres im Energiebereich von 3 keV bis 15 keV (0,414 nm bis 0,083 nm) mit einem Maximum um 6,25 keV (0,199 nm) statt. Im Fall des WLS-Strahlrohres ist der angebotene Energiebereich mit 3 keV bis 25 keV (0,414 bis 0,050 nm) deutlich breiter, das Maximum liegt bei 8,5 keV. In Abbildung 2.5 ist die von den Resisten absorbierte Leistung, berechnet durch Differenzbildung der Spektren, dargestellt. Die absorbierten Energien am Dipol- und WLS-Strahlrohr unterscheiden sich in ihrer spektralen Verteilung deutlich weniger als die angebotenen Spektren.

Die Absorptionskanten²³ der in Resist D enthaltenen schwereren Elemente führen im Vergleich

²³Die linearen Absorptionskoeffizienten zeigen sprunghafte Änderungen, Kanten genannt, wenn Elektronen durch Absorption von Photonen der richtigen Energie in ein höheres Energieniveau angeregt werden, siehe z.B. [33].

zu Resist B zu einer effektiveren Absorption des zur Verfügung stehenden Spektrums. Die hohe Absorption von Resist D in diesem Spektralbereich ermöglicht kurze Belichtungszeiten. Jedoch muss bei der Materialauswahl auch die chemische Reaktion nach der Röntgenbelichtung und der große Anteil hochenergetischer Photonen, die die Auflösung durch Photoelektronen einschränken, berücksichtigt werden.

In Abbildung 2.6 ist der Dosisverlauf durch die verschiedenen Materialien nach dem Passieren der Berylliumfenster²⁴ (200 µm) im Strahlengang dargestellt. Nach dem Kohlenstoffvorfilter folgen die Röntgenmaskenmembran und die Zwischenfilter. Den Abschluss bildet der Resist, in dem in diesem Beispiel eine Tiefendosis von 7 J cm^{-3} eingebracht wird.

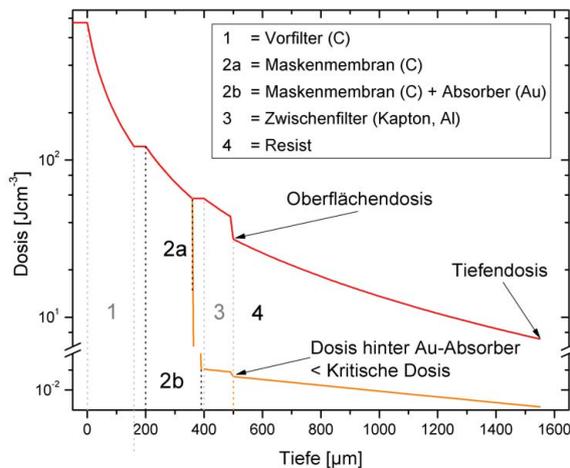


Abbildung 2.6: Dosisverlauf in den verschiedenen absorbierenden Materialien im Strahlengang nach den Berylliumfenstern am Dipolstrahlrohr. Den Dosisverlauf hinter dem Goldabsorber stellt die orange Kurve dar. Diese Dosis muss unterhalb der kritischen Dosis gehalten werden.

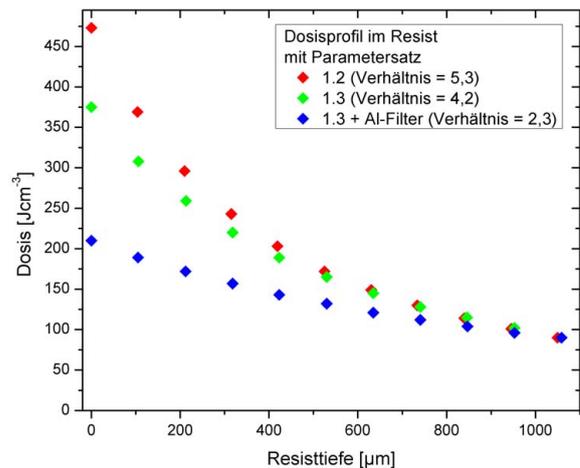


Abbildung 2.7: Dosisprofil über die Resisttiefe am Dipolstrahlrohr mit Parametersatz 1.2, 1.3 und mit 60 µm Aluminium-Filter bei einer Tiefendosis von 90 J cm^{-3} . Zusätzlich ist das Verhältnis von Oberflächen- zu Tiefendosis angegeben.

Sollen hohe Resistschichten mit möglichst geringem Dosisgradienten bestrahlt werden, kann durch den Einsatz von Filtern ein härteres Röntgenspektrum erzeugt werden. Als Beispiel ist in Abbildung 2.7 die eingebrachte Dosis über die Resistschichthöhe mit drei verschiedenen Parametersätzen aufgetragen. Durch die Verwendung der Vorfilter trifft weniger weiche Synchrotronstrahlung auf den Resist und das Verhältnis der Oberflächen- zur Tiefendosis wird gesenkt. Gleichzeitig erhöht sich der Belichtungsaufwand um das 1,2- und 2,7-fache. Aufgrund der höheren Anteile harter Synchrotronstrahlung steigt die hinter dem Goldabsorber eingebrachte Dosis. Die verwendeten Röntgenmasken müssen dazu ausreichend hohe Absorberstrukturen aufweisen, damit die kritische Dosis nicht überschritten wird (siehe Abschnitt 2.2.2).

Die Genauigkeit der röntgentiefenlithographischen Strukturübertragung wurde von Feiertag an PMMA ausführlich untersucht. Er teilte die Effekte in drei Gruppen ein: „physikalische, technologische und chemische Einflüsse“ [9, S. 12ff.]. Als physikalische Einflüsse werden im Folgenden die Beugung an den Absorberkanten, die Reichweite der Sekundärelektronen, die

²⁴Die Absorption der beiden Berylliumfenster wird für die Berechnungen zusammengefasst.

2. Grundlagen

Fluoreszenzstrahlung und Streueffekte diskutiert. Auf die thermischen Bedingungen als technologische Einflussgröße während der Röntgenbelichtungen wird in Unterkapitel 3.3 eingegangen. Bei den gewählten Belichtungsbedingungen können thermische Verzüge der Röntgenmaske vernachlässigt werden. Eine unscharfe Dosisverteilung unter den Absorberkanten wird durch eine Taumelbewegung des Röntgenscanners während der Belichtung hervorgerufen. Nach Herstellerangaben ist der Taumelfehler $\leq 0,1$ mrad zum ortsfesten Synchrotronstrahl [34]. Für eine 1 mm hohe Struktur bewirkt ein Taumelfehler von $\leq 0,1$ mrad eine Verbreiterung der Struktur von ≤ 100 nm. Für epoxidharzbasierte Negativresiste kann der von Feiertag aufgelistete chemische Einfluss, das Entwicklungsverhalten, als sehr gering bewertet werden. Ein Dunkelabtrag ist nicht vorhanden. Die Entwicklungszeit wirkt sich auf die Menge an Rückständen und das Quellen des Resistes aus. Den stärksten chemischen Einfluss stellt die Vernetzung des Resistes dar. Dieser wird in Abschnitt 2.2.2 diskutiert.

Die Dosisablagerung durch Fresnelbeugung an der Absorberkante führt bei Negativresisten zu einer Strukturvergrößerung. Aufgrund ähnlicher Absorptionswerte von PMMA und SU-8 [35] wird erwartet, dass die Größenordnung von weniger als $0,2 \mu\text{m}$ vergleichbar ist. Das Photoelektron, das durch die Absorption des Photons im Resist freigesetzt wird, durchläuft elastische und inelastische Streuprozesse bis seine kinetische Energie aufgebraucht ist. Die angeregten Atome relaxieren unter Aussendung von Augerelektronen oder Fluoreszenzphotonen, deren Richtung nicht von der Richtung des Primärphotons abhängt. Die Sekundärelektronen können Energie aus den belichteten Regionen in den Dunkelbereich transportieren und wirksam werden. Die Rückstreuung von Sekundärelektronen aus dem Substrat in den Resist kann, bei Substraten bzw. Startschichten mit höherer Kernladungszahl, zur Vernetzung dünner Schichten im Dunkelbereich führen. Eine ausführliche Untersuchung der Sekundärelektronenprozesse für verschiedene Substratmaterialien und PMMA als Röntgenresist führte Schmidt [10] durch. Nach Feiertag liefern die Sekundärelektronen den größten Beitrag zur Dosisablagerung in abgeschattete Bereiche. Deshalb wird für Belichtungen mit einer hohen Abbildungsgenauigkeit weiche Synchrotronstrahlung, die weniger Absorptionskanten bedient, mit dem gleichzeitigen Nachteil der geringen Eindringtiefe in den Resist (Tabelle 3.4) empfohlen.

Der Einfluss der Fluoreszenz auf die Übertragungsgenauigkeit ist nach den Berechnungen von Feiertag für PMMA nicht vernachlässigbar. Im Gegensatz zu PMMA sind in SU-8 und ähnlichen Resisten Elemente mit höheren Kernladungszahlen in der photoaktiven Komponente enthalten, die eine höhere Fluoreszenzwahrscheinlichkeit haben. Für Antimon und Iod beträgt die Wahrscheinlichkeit für Fluoreszenz aus der K-Schale (siehe Tabelle 3.17 in Abschnitt 3.7.2) etwa 90 %. Während die Fluoreszenz bei der Belichtung am Dipolstrahlrohr sehr gering ist, kann sie für Anwendungen mit Photonenenergien ab 30 keV relevant sein. Da diese Elemente jedoch einen sehr geringen prozentualen Anteil der absorbierten Energie in der Resistschicht ausmachen, werden die Betrachtungen von Feiertag als vergleichbar angenommen. Auch die Goldabsorber der Röntgenmaske und die Siliziumsubstrate weisen eine erhöhte Fluoreszenzwahrscheinlichkeit auf. Streueffekte werden bei hochenergetischer Strahlung (Kohlenstoff ab 10 keV, Silizium ab 28 keV, siehe Abbildung A.5 in Anhang A.4) relevant. Am Dipolstrahlrohr kann der Beitrag der vorwiegend im Resist stattfindenden Streuung der Photonen²⁵ zur Dosis-

²⁵Compton- und Thomsonstreuung der Röntgenphotonen

ablagerung hinter den Absorberstrukturen vernachlässigt werden.

Die Berechnungen der rein physikalischen Effekte auf die Dosisverteilungen in PMMA und einem Negativresist werden in Abbildung 2.8 und Abbildung 2.9 veranschaulicht. Sie stellen die theoretisch mögliche Strukturkante dar. Ein „idealer“ Röntgenresist würde exakt dem Kantenverlauf einer Isodosislinie folgen. Die Isodosislinie von $1,8 \text{ kJ cm}^{-3}$ in PMMA hat nur eine leichte Neigung von ca. 200 nm auf $500 \mu\text{m}$ Resisthöhe. Reale Positivresiste weisen Abweichungen hauptsächlich durch den von der Resisthöhe abhängigen Entwicklerangriff auf.

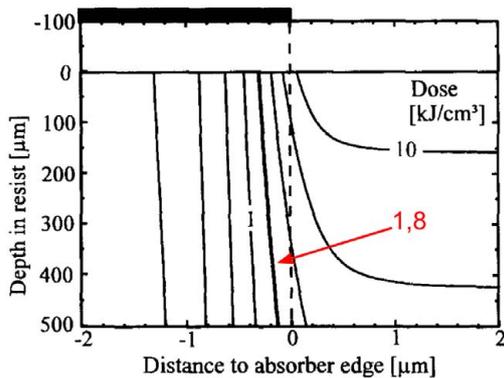


Abbildung 2.8: Dosisverteilung als Isodosislinien in PMMA an einer $15 \mu\text{m}$ starken Goldabsorberkante unter Berücksichtigung von Beugung, Divergenz, Photo- und Augerelektronen (nach [36]).

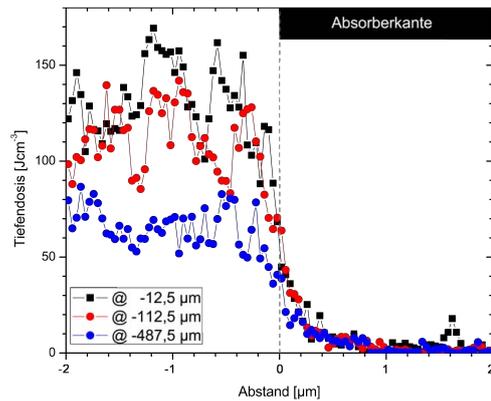


Abbildung 2.9: Isodosislinien im Negativresist an einer $35 \mu\text{m}$ starken Goldabsorberkante in verschiedenen Resisttiefen am Dipolstrahlrohr bei einer Tiefendosis von 90 J cm^{-3} (Parametersatz 1.3) [37].

Im Falle des Negativresists muss die Mindestdosis in allen Tiefen erreicht werden, um ausreichend vernetzte und senkrechte Seitenwände zu erhalten. An der Absorberkante fällt die eingebrachte Dosis stark ab. In 200 nm Abstand von der Kante werden nur noch $\approx 15 \text{ J cm}^{-3}$ in den verschiedenen Tiefen abgelagert. Ein idealer Resist würde bei dieser Dosis bereits nicht mehr vernetzen und so die Seitenwand definieren.

Bisherige Ergebnisse an den LIGA-Strahlrohren von BESSY II lieferten hochpräzise Mikrostrukturen mit sehr hohen Aspektverhältnissen. So stellten Bednarzik et al. Mikromischerplatten mit $300 \mu\text{m}$ Höhe und $10 \mu\text{m}$ Strukturdetails sowie Seitenwandrauheiten unter $R_a < 50 \text{ nm}$ her [16]. Löchel et al. erreichten bei $50 \mu\text{m}$ breiten Säulen Aspektverhältnisse von 72 [18]. Kouba et al. optimierten die Seitenwandformabweichung von $25 \mu\text{m}$ langen Zahnradspitzen mit einem Aspektverhältnis von 40 auf $< 4 \mu\text{m}$ [17]. Die in der Vergangenheit in der Arbeitsgruppe durchgeführten Untersuchungen haben die enormen abbildungstechnischen Potenziale gezeigt, aber sie machen keine Aussagen hinsichtlich Maßabweichungen oder Reproduzierbarkeit, was für die kommerzielle Nutzung von großer Bedeutung ist.

2.2.2. Empfindlichkeit und Kontrast von Negativresisten

Die Photo- und Röntgenresiste sind bezüglich ihrer Empfindlichkeit und ihres Kontrastes zu qualifizieren. Abbildung 2.10 veranschaulicht diese beiden Begriffe für Positiv- und Negativresiste. Aufgetragen ist das Verhältnis von Resist- zu Ausgangshöhe über der Dosis. Ein Negativresist beginnt bei der kritischen Dosis, d.h. der Empfindlichkeit D_0 , zu vernetzen. Er wird

2. Grundlagen

unlöslich im Entwickler und erreicht bei der Mindestdosis D_1 die volle Höhe. Mit der Empfindlichkeit ist der Bestrahlungsaufwand verknüpft und damit direkt die Wirtschaftlichkeit der Resiste. Der Begriff des Kontrastes beschreibt in dieser Arbeit die Differenz zwischen den beiden Dosen D_0 und D_1 .

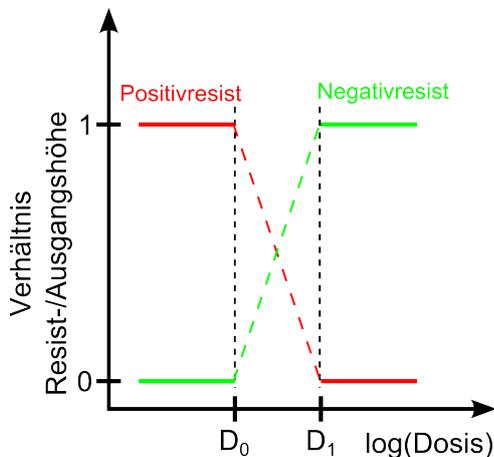


Abbildung 2.10: Verhältnis von Resist- zu Ausgangshöhe eines Positiv- und eines Negativresistes als Funktion der Dosis.

Mathematisch wird der Kontrast durch die Steigung γ dieses Übergangs (gestrichelte Geraden in Abbildung 2.10) definiert: $\gamma = 1/(\log(D_1/D_0))$. Insbesondere in Hinblick auf die Isodosislinien sind Resiste mit hohem Kontrast eine Voraussetzung für hohe Präzision. Ein Resist mit unendlich hohem Kontrast (entsprechend einer Stufenfunktion) würde die Isodosislinien direkt als Seitenwand abbilden.

Für die experimentelle Bestimmung von Kontrast und Empfindlichkeit werden Gradationskurven aufgenommen. Darin wird die Resisthöhe als Funktion der absorbierten Dosis bestimmt. Aufgrund der zum Teil unbekanntenen Absorption einiger Resiste (Unterkapitel 3.7 und Abschnitt 3.7.4) wird die Oberflächendosis, d.h. die Dosis an der der Strahlquelle zugewandten Seite (Abbildung 2.6), als Bezugsgröße gewählt. Die Dosiswerte in den Gradationskurven beziehen sich auf diese Definition. Sie ermöglichen den Vergleich der verschiedenen Resiste untereinander²⁶.

Der Kontrast, wie er in der vorliegenden Arbeit bestimmt wird, setzt sich aus zwei Anteilen zusammen. Hauptsächlich ist die Höhenzunahme der Absorption nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz zuzuschreiben, die abhängig von der jeweiligen Resistzusammensetzung ist. Dieser überlagert sich der Verlauf und die Stärke der Vernetzungsreaktion, die sich auf den Vernetzungsgrad und die Seitenwand auswirken. Die in Unterkapitel 3.8 diskutierte chemische Analyse von Proben mit Dosisveränderungen erlaubt eine Bestimmung des Vernetzungsgrades als Funktion der absorbierten Dosis. Daraus kann der „wahre“ Kontrast, gemeint ist der Dosisunterschied der ersten Vernetzungsreaktion und der vollständigen Vernetzung, abgelesen werden.

²⁶Für die spätere praktische Nutzung muss dieser Wert auf die Tiefendosis korrigiert werden (Abbildung 2.6), da diese die für eine lithographische Strukturierung erforderliche Mindestdosis an der Grenzfläche zum Substrat bestimmt. In Unterkapitel 4.1 wird die Abhängigkeit der Größen Empfindlichkeit und Kontrast vom Speicherringstrom an BESSY II für einen neuen Röntgenresist untersucht. An dieser Stelle wird auch noch einmal der Zusammenhang zwischen Oberflächen- und Tiefendosis erläutert.

Abbildung 2.11 zeigt zwei theoretische Beispiele von Gradationskurven für 100 µm Negativresistschichten: ein Resist mit nahezu idealem Kontrast (rote Kurve) und ein Resist mit realem Kontrast (blaue Kurve). Die Resisthöhen h werden als Funktion der Dosis D in halblogarithmischer Form aufgezeichnet. Der Kontrast ergibt sich als Steigung der sich daraus ergebenden Geraden.

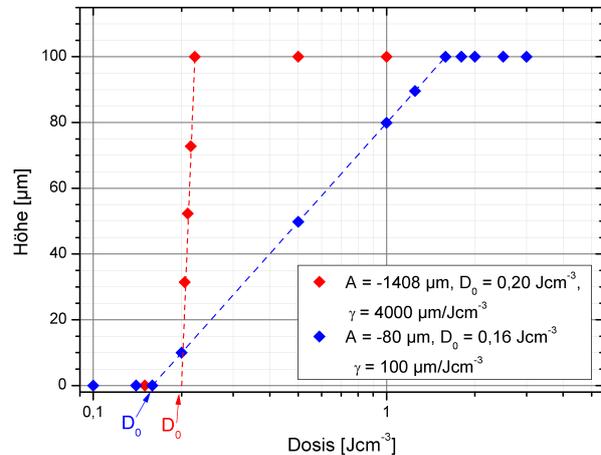


Abbildung 2.11: Zwei theoretische Beispiele für Gradationskurven zur Bestimmung von Empfindlichkeit und Kontrast eines Negativresistes.

Zur Bestimmung der Empfindlichkeit D_0 und des Kontrastes γ aus den gemessenen Resisthöhen als Funktion der Dosis wird eine Ausgleichsgerade an $D(h_1)$ und $D(h_2)$ ²⁷ angelegt. Die Höhenmessung der vernetzten Strukturen erfolgt am optischen Mikroskop²⁸ oder bei sehr geringen Höhen mit einem Profilometer²⁹.

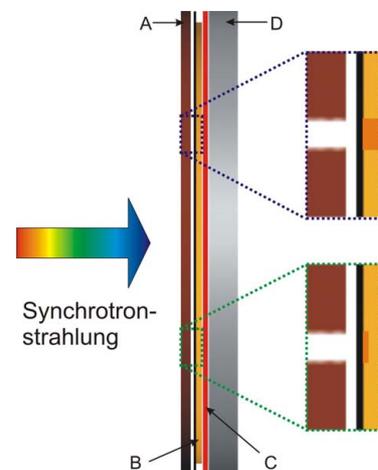


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung des Aufbaus einer Rückseitenbelichtung: A - Lochmaske, B - Substrat mit Resist, C - Kaptonfolie und D - gekühlter Substrathalter. Nicht dargestellt sind die Filter zwischen Maske und Substrat.

Für die Ermittlung der beiden Größen werden Rückseitenbelichtungen mit Dosisveränderungen durchgeführt. Das Prinzip dieser Belichtungen skizziert Abbildung 2.12. Hinter einer Lochmaske wird das Substrat mit der Resistoberfläche in Richtung des Substrathalters eingebaut.

²⁷Nach Brück et al. [38, S. 29f]: Mit $h_1 \equiv 1 - 5\%$ und $h_2 \equiv 70\%$ der Ausgangshöhe ergibt sich der Kontrast nach $\gamma = (h_2 - h_1) / (\log(D(h_2)/D(h_1)))$. Die Dosis D_h für die verschiedenen vernetzten Resisthöhen berechnet sich aus dem Achsenabschnitt A , dem Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden mit der Ordinatenachse, und dem Kontrast γ nach $D_h = 10^{(h-A)/\gamma}$.

²⁸Mit dem verwendeten Mikroskop (Carl Zeiss Axiotech vario) wird auf die Oberflächen von Resist und Substrat fokussiert und die Höhendifferenz mit einem Messtaster der Firma Heidenhain (0,5 µm Auflösung), der an der z-Achse des Mikroskops befestigt ist, gemessen.

²⁹Oberflächenprofilometer des Typs Dektak 8 der Firma Veeco Instruments GmbH.

2. Grundlagen

Durch die verwendete Kaptonfolie zwischen dem Resist und dem Halter können Sekundärelektronen an der Resistoberfläche durch Rückstreuung aus dem Substrathalter vernachlässigt werden. Horizontale und vertikale Blenden im Röntgenscanner ermöglichen eine feine Dosisabstufung in einen definierten Resisttyp einzubringen. Die Reproduzierbarkeit dieser Gradationsbelichtungen wird in Abbildung A.6 im Anhang A.4 an zwei Resisten gezeigt.

Werden bei den Rückseitenbelichtungen statt den üblichen Substratmaterialien Maskenmembranen als Resistträger gewählt, so entspricht das Synchrotronstrahlungsspektrum dem normaler Vorderseitenbelichtungen (Parametersatz 1.3).

2.3. Bewertung der lithographischen Ergebnisse

Die Charakterisierung von Mikrostrukturen mit hohem Aspektverhältnis stellt hohe Anforderungen an die Messtechnik. Die Standardwerkzeuge für die Qualitätsbeurteilung von Mikrostrukturen sind das Lichtmikroskop und das Rasterelektronenmikroskop (REM). Qualitative Bewertungen umfassen die Beurteilung der Oberfläche, deutliche Formabweichungen aufgrund mangelnder Stabilität, Resistreste nach der Entwicklung und Häutchen- und Rissbildung. Resiststrukturen wurden zum Beispiel von Ling et al., Yang et al. und Zhang et al. [39–41] anhand von REM-Aufnahmen bewertet. Einige der lithographisch relevanten Kriterien, wie sie in Tabelle 2.3 aufgelistet sind, können mit dieser Methode qualitativ bewertet werden.

Tabelle 2.3: Lithographisch relevante Kriterien von Resistmikrostrukturen

Primärkriterien	Sekundärkriterien
Haftung	Beständigkeit im Entwickler
Auflösung	Häutchenbildung
Formabweichung	Rissbildung
Stabilität	
Vernetzung in unbelichteten Bereichen	

Das Kriterium „Haftung“ ist stark von der Wahl des Substrates abhängig und wird in Unterkapitel 3.5 sowie in Unterkapitel 5.1 näher diskutiert. Die hohe „Auflösung“ des chemisch verstärkten Negativresists SU-8 und der SU-8-Derivate wurde an Steg- und Zylinderstrukturen und Röntgenlinsen gezeigt [15, 19, 20, 42]. Die „Formabweichung“ umfasst die Maßhaltigkeit und die Durchbiegung der Seitenwände von Mikrostrukturen. Die erwarteten Abweichungen liegen im Bereich bis zu einigen Mikrometern. Ihre Vermessung ist sehr zeitaufwändig und wird in den folgenden Abschnitten näher beschrieben. Die beiden Primärkriterien „Stabilität“ und „Vernetzung in unbelichteten Bereichen“ werden in Kapitel 3 ebenso wie die drei Sekundärkriterien zur Bewertung verschiedener Röntgenresiste geprüft. Die „Vernetzung in unbelichteten Bereichen“ bezeichnet Resistreste, die (im Gegensatz zu den nur an der Oberfläche auftretenden Häutchen) tief zwischen den Strukturen und an den Strukturwänden nach der Entwicklung verbleiben. Diese Reste lassen sich auch bei deutlich längerer Entwicklungszeit nicht entfernen und bestehen aus vernetztem Resist.

Das Sekundärkriterium „Beständigkeit im Entwickler“ ermöglicht Rückschlüsse auf die Vollständigkeit der Polymerisation des Resistes nach Belichtung und Temperung: Ein mit zu nied-

riger Dosis bestrahlter Resist ist an der Oberfläche milchig weiß und erzeugt sehr viel Streulicht bei lichtmikroskopischer Betrachtung im Dunkelfeld. Bei ausreichend stark vernetzten Strukturen wird sehr wenig Streulicht an der Oberfläche erzeugt.

Oftmals bildet sich eine nur wenige Mikrometer starke, vernetzte Schicht an der Oberfläche unbelichteter Bereiche. Die Ursache dieser „Häutchenbildung“ ist bisher nicht endgültig geklärt. Mögliche Theorien zur Entstehung der Häutchen wurden von Becnel et al. diskutiert. Die Autoren stellten eine Zunahme bei erhöhter Belichtungsdauer fest [43]. Eigene systematische Untersuchungen an SU-8 zeigen eine Verstärkung der Häutchenbildung mit ansteigender Dosis und geringerem Restlösungsmittelgehalt, zudem zeigen sich Abhängigkeiten von der Abkühlgeschwindigkeit nach der Trocknung und der Wartezeit zwischen Trocknung und Belichtung. Diese Ergebnisse wurden auf der HARMST 2009³⁰ vorgestellt [44]. Bei eng stehenden Strukturen mit hohem Aspektverhältnis können die Häutchen die Stabilität der Strukturen sowohl positiv durch eine Fixierung der Strukturposition als auch negativ durch ein stärkeres Aneinanderhaften von eng aneinander stehenden Strukturen beeinflussen. In beiden Fällen wird angenommen, dass die Strukturen unter den Häutchen frei entwickelt sind. Je nach dem Design der Strukturen können die Häutchen die Entwicklung der Strukturen verhindern.

Die „Risse“ entstehen durch sich während der Prozessierung aufbauenden Stress und bilden sich an den Strukturecken. Sie können bei der galvanischen Abformung übertragen werden und müssen daher vermieden werden.

Desta et al. erweiterten ihre optische Qualitätsbeurteilung (Mikroskop, REM) von Strukturen durch die quantitative Messung der Seitenwand mittels Weißlichtinterferometrie [45]. Mit dieser Messmethode wird die Seitenwandformabweichung bzw. die Seitenwanddeformation erfasst. Bei nicht ausgerichteten Mikrostrukturen wird die lineare Komponente, der Keilfehler, nicht gemessen. Eine Skizze zur Veranschaulichung der beiden Fehlerkomponenten und ein

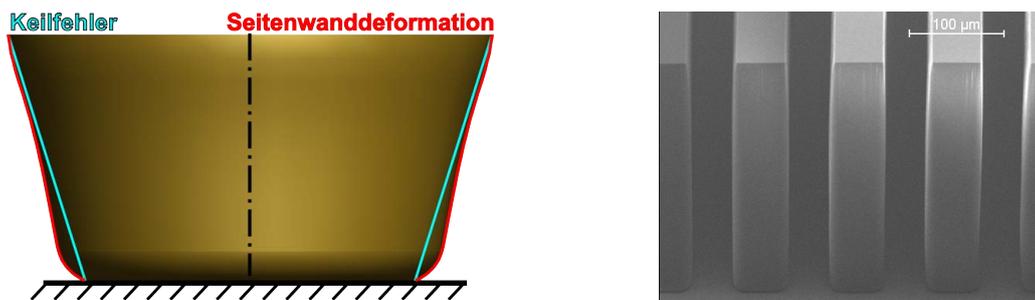


Abbildung 2.13: Seitenwandansicht eines Zylinders mit den linearen und nichtlinearen Komponenten der Formabweichung (schematische Darstellung, nicht maßstabsgetreu, links) und UV-lithographisch strukturierte Stegstrukturen (rechts, [46]).

UV-lithographisches Beispiel³¹ zeigt Abbildung 2.13. Von Engelke et al. und Kouba et al. wurden ebenfalls interferometrisch Seitenwanddeformationen gemessen. Zusätzlich wurden hier die Winkel der Seitenwände zu einer ebenen Bezugsfläche zur Bestimmung des Keilfehlers der Mikrostrukturen gemessen [17, 47]. Die Maßhaltigkeit und ihre Bestimmung wurde von Thelen et al. und Meyer et al. mit optischen und taktilen Messverfahren untersucht [48, 49].

³⁰Die „HARMST“ ist ein alle zwei Jahre stattfindender internationaler Workshop („High Aspect Ratio Micro Structure Technology“).

³¹Die REM-Aufnahme wurde freundlicherweise von MRT zur Verfügung gestellt.

2. Grundlagen

Aus N Einzelmessungen wird neben dem arithmetischen Mittelwert

$$\bar{x} = \frac{\sum_i x_i}{N} \quad (2.7)$$

und der Standardabweichung, unter Annahme einer Poisson-Verteilung,

$$\sigma = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{N - 1} \quad (2.8)$$

die Formtoleranz³² der Messwerte angegeben. Mit dieser kann überprüft werden, ob die für die Fertigung vorgegebenen Toleranzen³³ eingehalten werden.

In der vorliegenden Arbeit werden die Rauheit und die nichtlineare Formabweichung, d.h. die Seitenwanddeformationen, mit einem Weißlichtinterferometer gemessen. Die Maßhaltigkeits- und Keilfehlermessungen von Zahnrädern werden mit einer Koordinatenmessmaschine (optisch und taktil) durchgeführt. Für die qualitative Beurteilung von Teststrukturen aus Resist werden Messungen mit einem Digital-Mikroskop als Lichtmikroskop und einem REM durchgeführt.

2.3.1. Optische Bestimmung von Rauheiten und Seitenwanddeformation

Für die Messung von Rauheiten und zur Bestimmung der Seitenwanddeformation im Mikro- und Nanometerbereich steht ein WYKO NT 1100 Weißlichtinterferometer der Firma Veeco Instruments GmbH zur Verfügung. Das laterale Auflösungsvermögen entspricht dem optischer Lichtmikroskope. Es ist abhängig von der Wahl des Objektivs und der verwendeten Wellenlänge. Für die Messungen stehen Objektive mit 5-, 20- und 50-facher Vergrößerung zur Verfügung. Das Sichtfeld kann durch die Verwendung einer 0,5-fach Sichtfeldlinse erweitert werden [50]. Die Auflösung beträgt bei 600 nm Wellenlänge 2,5 μm für das 5-fach, 0,75 μm für das 20-fach und 0,55 μm für das 50-fach Objektiv. Die elektronische Abtastung ist feiner als die laterale Auflösung. Das Sichtfeld und das laterale Abtastintervall für die verfügbaren Objektive sind in Tabelle 2.4, die vertikale Auflösung in Tabelle 2.5 nach Herstellerangaben [50, 51] aufgelistet. Der vertikale Messbereich beträgt bis zu 2 mm.

Tabelle 2.4: Sichtfelder und Abtastintervalle mit 1-facher Sichtfeldlinse des WYKO NT 1100 [50]

Objektiv	Sichtfeld [mm x mm]	Abtastintervall [μm x μm]
5-fach	1,24 x 0,94	1,68 x 1,96
20-fach	0,31 x 0,24	0,42 x 0,49
50-fach	0,12 x 0,09	0,17 x 0,20

Tabelle 2.5: Vertikale Auflösung des WYKO NT 1100 [51]

Einzelmessung	Mehrfachmessung
3 nm	<1 nm

³²Die Formtoleranz gibt die Differenz zwischen dem größten und kleinsten Messwert an.

³³Die Toleranz definiert sich als Differenz zwischen dem oberen und unteren Grenzmaß. Sie gibt die zulässige Abweichung vom Sollmaß an.

Großflächige Strukturen können durch das Aneinanderfügen von sich partiell überlappenden Sichtfeldern auch mit 20- und 50-facher Vergrößerung gemessen werden. Die Überlappung bei den durchgeführten Messungen beträgt 20 %. Alle Datenpunkte im Überlappungsbereich werden für die Berechnung der besten Positionsübereinstimmung verwendet. Bei den zu messenden Strukturen mit bis zu 1050 µm Ausdehnung ist kein Überlappungsfehler nachweisbar.

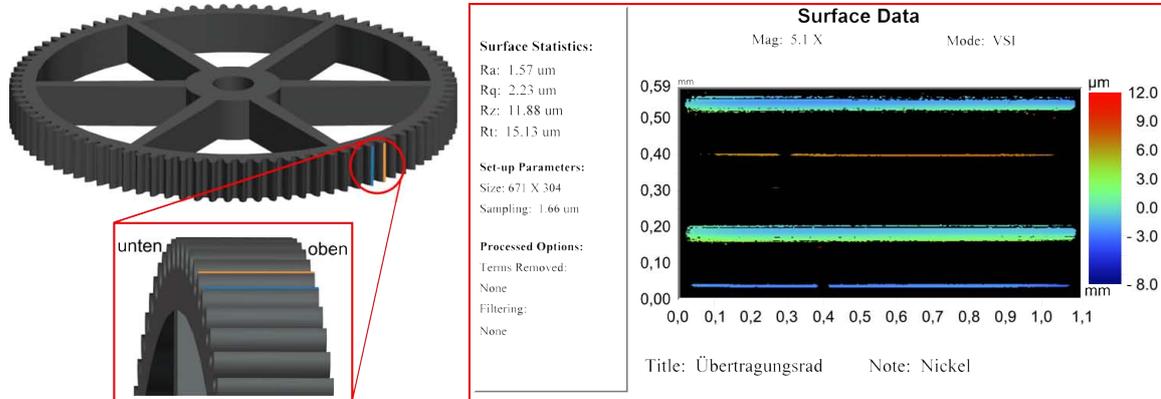


Abbildung 2.14: Schema eines Zahnrades (links oben), Messfeld unter dem Weißlichtinterferometer (links unten), Messergebnisse (rechts) bei Zahnradhöhe 1,05 mm.

Zur Messung von Seitenwänden der Resist- oder Metallstrukturen über die gesamte Höhe werden die Wände flach unter dem Objektiv positioniert. Dazu werden die Mikrostrukturen vom Substrat gelöst. Die Seitenwandmessung wird in Abbildung 2.14 an einem Beispiel veranschaulicht. In dem Ausschnitt des Zahnrades³⁴ wird nur von den Zahnradspitzen und den Flanken am Fußkreis³⁵ Licht in den Strahlengang zurück reflektiert. Bereiche von denen keine ausreichenden Intensitätsinformationen bei der Messung erhalten werden, sind im Messgraphen schwarz dargestellt.

Zur Auswertung werden aus den Flächendaten, die rechts in Abbildung 2.14 dargestellt sind, Schnitte exportiert. Die Schnitte werden mit einer Ausgleichsgeraden nivelliert. Aus diesen Daten wird dann die Formtoleranz der Seitenwanddeformation, d.h. die Differenz aus maximaler und minimaler Abweichung von der Ausgleichsgeraden, ermittelt. In Unterkapitel 5.1 werden Messergebnisse von Seitenwanddeformationen am Fuß- und am Kopfkreis verschiedener Zahnräder vorgestellt.

Für die großflächigen Rauheitsmessungen wird ebenfalls das Weißlichtinterferometer verwendet. Die mittlere Rauheit ist definiert als

$$R_a = \frac{1}{M \cdot N} \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^N |Z_{ji}|, \quad (2.9)$$

M , N sind die Anzahl der Datenpunkte in x - und y -Richtung und Z_{ji} die Oberflächenhöhe relativ zur mittleren Referenzebene. R_t gibt die maximale Höhe als Summe des höchsten und des niedrigsten Messpunktes an [51]. Für die Messungen in Unterkapitel 3.8 werden aus den Rohdaten die Verkippungen gefiltert. Im Falle der Zahnradflanken in Unterkapitel 4.6 und Ab-

³⁴Design: siehe Fußnote 81.

³⁵Der Fußkreis und weitere Definitionen zu Zahnradgeometrien sind in Abbildung A.8 in Anhang A.7 erläutert. In Abbildung A.11 ist auch ein Beispiel eines Interferenzmuster auf einer ebenen Fläche dargestellt.

2. Grundlagen

schnitt 5.1.2 wird zusätzlich die Krümmung der Flanken aus dem Datensatz herausgerechnet, um die Flächenrauheit zu erhalten. Ein Beispiel wird in Abbildung A.12 in Anhang A.7 gezeigt. Die Rauheit der Seitenwände wird von der Qualität der Absorberkanten auf den Röntgenmasken überlagert³⁶. Insbesondere bei der Verwendung von Graphitmembranen sind Riefen in den Seitenwänden zu beobachten.

Mit den Weißlichtinterferometermessungen kann ohne hochgenaues Ausrichten der Mikrostrukturen die Seitenwanddeformation, nicht jedoch der Keilfehler der Mikrostrukturen, ermittelt werden. Dazu werden komplementäre Messungen mit der Koordinatenmessmaschine durchgeführt.

2.3.2. Messung der Maßhaltigkeit, Keilfehler und Aspektverhältnisse

Koordinatenmessmaschine

Mit der Koordinatenmessmaschine können Mikrostrukturen sowohl optisch als auch taktil vermessen werden. Die optischen Messungen werden durch die Transparenz und die Oberflächenqualität erschwert. Meyer et al. zeigten an PMMA-Zylindern, dass diese mit einer Koordinatenmessmaschine und der darin enthaltenen Festoptik nicht reproduzierbar vermessen werden können. Die mittlere Abweichung der optischen zu den taktilen Ergebnissen betrug 0,1 µm mit einer Formtoleranz von 6 µm. Als Ursachen benennen die Autoren die Wahl der Beleuchtung, die Oberflächenqualität und die Kantenerkennung durch das Messsystem [49]. Die Transparenz kann durch die Aufbringung einer Chromschicht reduziert werden. Die optische Messung von Metalloberflächen mit der Koordinatenmessmaschine ist nach Meyer et al. eine reproduzierbare Messmethode. Jedoch sind auch diese Ergebnisse durch die Qualität der Oberfläche mit Fehlern behaftet. Beispielsweise werden durch das Einebnen der Mikrostrukturen³⁷ nach der galvanischen Abformung Grate gebildet, die zu Fehlmessungen führen. Kantendefekte der Resiststrukturen am Substrat führen in der galvanischen Abscheidung zu kleineren Graten an der Unterseite der Strukturen.

Mit taktilen Messmethoden (z.B. mit dem Werth Fasertaster) können speziell diese Fehler vermieden werden. Der Werth Fasertaster³⁸ kann für Messungen unabhängig von der Transparenz und Oberflächengüte genutzt werden. Erfolgen die Messungen unter gleichen Umweltbedingungen (Temperatur und Luftfeuchtigkeit), stellt diese Methode ein genaues und reproduzierbares Messverfahren dar [49].

Mit der Koordinatenmessmaschine kann der Keilfehler von metallischen Mikrostrukturen gemessen werden. Dies kann z.B. durch die optische Messung der Winkel von Zahnradflanken erfolgen. Werden die Durchmesser an der Ober- und Unterseite der Bohrungen (optisch oder taktil) bestimmt, kann aus der Differenz ebenso der Keilfehler abgeleitet werden.

Die optischen Vermessungen der Röntgenmasken, der entwickelten Resiste und der galvanisierten Metallkomponenten werden mit der Koordinatenmessmaschine³⁹ mit einer 20-fach

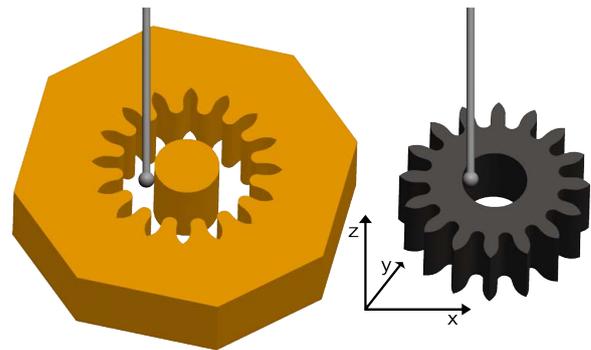
³⁶Die LIGA-Riefen auf der Seitenwand sind in Abbildung A.12 in Anhang A.7 gut zu erkennen.

³⁷Durch Fräsen oder wenn beim Läppen und Polieren ungünstige Verfahrensschritte gewählt werden.

³⁸Die Auslenkung der ausgeleuchteten Tastkugel wird durch optische Sensoren ermittelt.

³⁹Videocheck HA 400, Werth Messtechnik GmbH.

Abbildung 2.15: Schematische Darstellung der Messung von Innen- und Außendurchmessern mit einem Werth Fasertaster an Resist- (links) und galvanisierten Metallproben (rechts) (in Anlehnung an [49]).



Festoptik und die taktilen Messungen mit dem Fasertaster (Abbildung 2.15) in Einheit mit einer 10-fach Festoptik ausgeführt. Die Koordinatenmessmaschine verfügt über vier Beleuchtungsarten: Hellfeld, Dunkelfeld, Durchlicht und das Eigenlicht des Fasertasters. Für die Messung der Bohrungsdurchmesser wird das Hellfeld, für die Messung des Keilfehlers (nach Drehung der Proben um 90°) das Durchlicht verwendet. Vor den Messungen wird der Maschinenzustand durch Messung eines Kalibriernormals überprüft. Die optische Messung mit 20-facher Festoptik ergibt als Mittelwert 1000,3 μm mit einer Abweichung von $\pm 0,2 \mu\text{m}$.

Vorteilhaft ist es, zur Messung ein Koordinatensystem am Werkstück zu definieren. Die Messebene wird parallel zur jeweils betrachteten Oberfläche gelegt. Die Beleuchtungsintensität wird an die Reflektivität der Oberfläche angepasst. Es werden jeweils mindestens zehn Messpunkte bzw. Messabschnitte, verteilt über den gesamten Umfang der Bohrung, aufgenommen. Der Durchmesser (d_N) des Ausgleichskreises und dessen Formtoleranz (FT) wird als Messergebnis ausgegeben. Die Formtoleranz ist hier definiert als der Abstand zwischen Minimal- und Maximalkreis. Der Minimal- bzw. Maximalkreis verläuft durch den vom Ausgleichkreismittelpunkt am kürzest bzw. weitest entfernten Messpunkt. Die Formtoleranz ist somit ein Maß für die Formtreue und die Rauheit der Messkante. Sie ist von der Standardabweichung und der allgemeinen Formtoleranz der wiederholten Messungen zu unterscheiden. Als Beispiele sind die Ergebnisse wiederholter Messungen von Bohrungen zweier galvanisierter Zahnräder in Tabelle 2.6 aufgelistet. Sie ergeben Standardabweichungen von 0,1 % und Formtoleranzen von 0,4 %. Für die optische Messung (20-fach Festoptik) des Keilfehlers der Zahnräder werden

Tabelle 2.6: Untersuchung der Messgenauigkeit an den Nabenbohrungsdurchmessern zweier galvanisierter Zahnräder.

Zahnrad	1		2	
	d_N	FT	d_N	FT
Mittelwert [μm]	1200,4	1,1	2003,6	2
Standardabweichung [μm]	1	0,8	2	1
Formtoleranz [μm]	5	3	6	3

diese senkrecht unter der Optik platziert und im Durchlicht gemessen.

In Abbildung 2.16 ist eine Skizze des Messobjekts samt Erklärung der zur Auswertung genutzten Messgröße, des Drehwinkels, abgebildet. An den beiden Seiten des Uhrzahnrad werden Ausgleichsgeraden aus jeweils fünf über die Höhe verteilten Messpunkten bestimmt. Die Werth-Software „WinWerth 7.1“ beschreibt die Geraden durch ihren Schwerpunkt und ihre Lage im Raum. Der Drehwinkel φ wird definiert (Abbildung 2.16, rechts) als der Winkel zwischen

2. Grundlagen

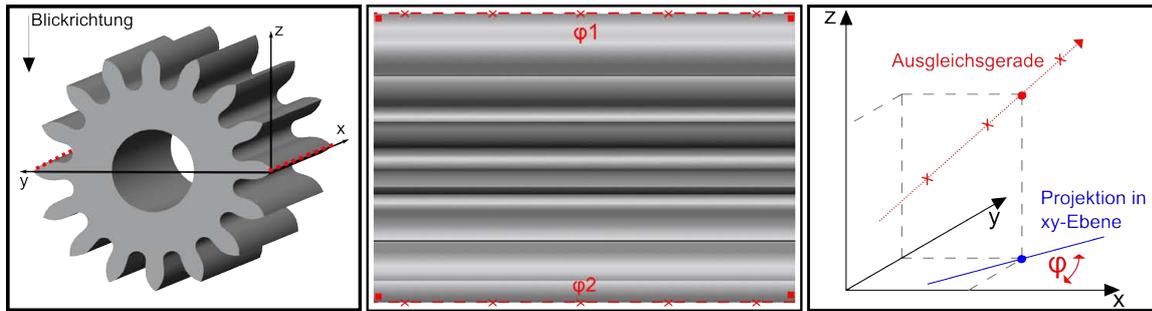


Abbildung 2.16: Skizze zur Bestimmung des Keilfehlers von Zahnrädern: Positionierung des Zahnrades unter der Optik (links), Ansicht des Zahnrades zur Messung der Ausgleichsgeraden (mittig) und Definition des Drehwinkels von Ausgleichsgeraden im Koordinatensystem des Werkstückes (rechts).

der positiven x -Achse und der Projektion der Geraden in die xy -Ebene (mit mathematisch positivem Drehsinn). Zur Bestimmung des Keilfehlers wird die xy -Ebene über die Stirnfläche des Zahnrades definiert. Die Drehwinkeldifferenz $\varphi_1 - \varphi_2$ der beiden Ausgleichsgeraden entspricht dem Keilfehler des Zahnrades.

Die für die taktilen Messungen in Abschnitt 5.1.1 verwendeten Fasertaster haben $\approx 80 \mu\text{m}$ Kugeldurchmesser. Das Antasten wird optisch durch eine Auslenkung der Tastkugel aus ihrer Nulllage auf dem Bildschirm beobachtet. Die Tastkugel wird mit dem Eigenlicht einer weißen LED via Glasfaser ausgeleuchtet. Durch die Kugelbeschichtung wird die Erkennung der Äquipotenziallinie der Kugel zur Messung der Kugelposition sichergestellt.

Vor jeder Messreihe wird der korrekte Aufbau durch Messung einer Referenzprobe überprüft. Das Messprinzip ist in Abbildung 2.15 an Uhrzahnradern skizziert. Nach der optischen Bestimmung der Probenebene wird mit dem Fasertaster in verschiedenen Tiefen die Resist- bzw. die Metallwand jeweils mehrfach am Umfang angetastet. Aus den Messpunkten wird bei den Resistzylindern ein Außendurchmesser und bei den Metallstrukturen ein Innendurchmesser bestimmt. Mit diesem Verfahren können Seitenwände in verschiedenen Tiefen reproduzierbar und unabhängig von einem eventuellen Grat vermessen werden.

Die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der faseroptischen Messmethode wird von Meyer et al. und Thelen et al. ausführlich beschrieben [48, 49]. Messungen von Meyer et al. eines PMMA-Zylinders mit drei verschiedenen Fasertastern wiesen eine Formtoleranz von nur $0,2 \mu\text{m}$ auf. Am IMT in Karlsruhe wird dieses Messverfahren seit Jahren im Rahmen des Qualitätsmanagements verwendet. Die Messungen der Uhrzahnräder aus Abschnitt 5.1.1 werden daher dort durchgeführt.

Digital-Mikroskop

Das Digital-Mikroskop VHX-600⁴⁰ ist mit zwei kalibrierten Objektiven mit 25- bis 1000-facher Vergrößerung sowohl für die Dokumentation als auch für die schnelle Vermessung von Resiststrukturen geeignet. Die Strukturen werden auf eine 3-fach CCD-Kamera mit maximal 54 Mil-

⁴⁰Keyence Deutschland GmbH, Zentrale für Deutschland.

lionen Pixeln⁴¹ abgebildet. Das Stativ kann, wie in Abbildung 2.17 angedeutet, gekippt werden. Um die Messgenauigkeit und Reproduzierbarkeit der Messungen mit dem Mikroskop abzu-



Abbildung 2.17: Digital-Mikroskop VHX-600 mit schwenkbarem Stativ zur seitlichen Betrachtung von Proben [52].

schätzen, wird ein Kalibriernormal wiederholt vermessen. In den ersten fünf Aufnahmen werden je fünf, in den zweiten fünf Aufnahmen je 24 Längenmessungen bei einer 200-fachen Vergrößerung durchgeführt. Je Aufnahme zeigen die Messwerte (Abbildung 2.18) geringe Standardabweichungen. Der Mittelwert wird vorwiegend von der Aufnahmequalität bestimmt. Der gemessene Abschnitt des Kalibriernormals hat eine Länge von $1000,1 \mu\text{m} \pm 0,4 \mu\text{m}$. Während die Formtoleranz der Mittelwerte $1 \mu\text{m}$ beträgt, kann die Einzelmessung bis zu $3 \mu\text{m}$ abweichen.

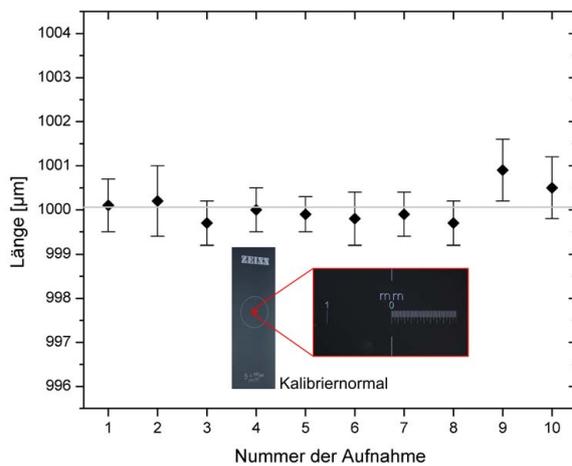


Abbildung 2.18: Messungen an einem Kalibriernormal bei 200-facher Vergrößerung zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit.

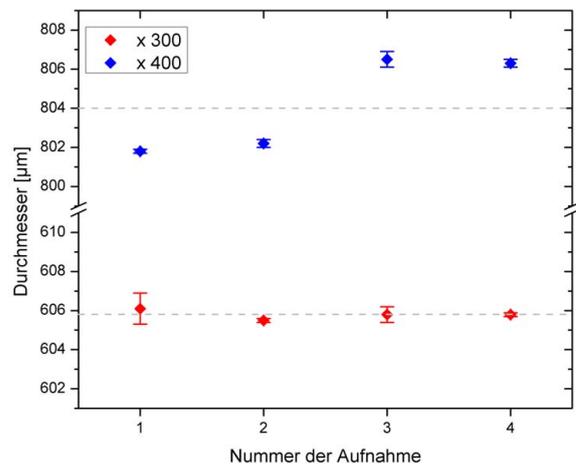


Abbildung 2.19: Messungen bei 300- und 400-facher Vergrößerung zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit der Messung von Resistzyklindern.

Die Genauigkeit dieses optischen Messverfahrens wird primär durch die Qualität der Bildaufnahme der zu vermessenden Strukturen bestimmt. Insbesondere die Schärfe der Messobjektanten ist dabei entscheidend und stellt die größte systematische Fehlerquelle dar. Obwohl

⁴¹Die Pixelgröße des Bildes ist abhängig von der gewählten Vergrößerung: $1 \text{ Pixel} \approx \frac{63,4 \mu\text{m}}{\text{Vergrößerung}}$. Bei 500-facher Vergrößerung ist ein Bildpixel $\approx 127 \text{ nm}$ groß.

2. Grundlagen

die verwendeten Objektiv hohe Tiefenschärfen⁴² besitzen, können kleine Abweichungen bei der Einstellung des Fokus zu hohen Abweichungen bei der Vermessung der Strukturen führen. Abbildung 2.19 zeigt die Reproduzierbarkeit der Vermessung von Zylinderstrukturen aus Resist.

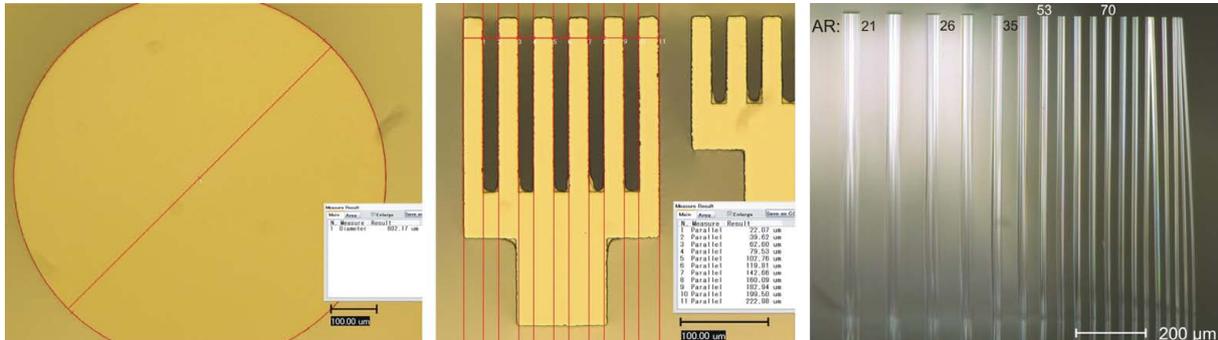


Abbildung 2.20: Beispiele der Messung eines Resistzylinders (links), einer Fingerstruktur (mittig) und der seitlichen Betrachtung (Blickwinkel $\approx 90^\circ$) von Resistsäulen zur Bewertung der Aspektverhältnisse (rechts).

Ein Beispiel einer solchen Messung ist links in Abbildung 2.20 abgebildet. Die Mittelwerte, Standardabweichungen und Formtoleranzen dieser Messungen fasst Tabelle 2.7 zusammen. Die Messungen ergeben Standardabweichungen von 0,4 %. Die Schwankungen der Ergebnisse der einzelnen Aufnahmen können durch Wiederholungsmessungen reduziert werden. Für diese Messungen wird ein Gesamtfehler von 3 μm , bedingt durch die Fokusunsicherheit der Aufnahme, angenommen.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen wird bei einer 500-fachen Vergrößerung an Fingerstrukturen überprüft. Dazu wird die Periodizität der einzelnen Finger (Abbildung 2.20) bestimmt und gemittelt. Dies wird an vier Aufnahmen wiederholt. Die Messungen ergeben Standardabweichungen von 0,05 %. Die geringere Tiefenschärfe bei dieser Vergrößerung reduziert die Schwankungen der Fokuseinstellungen und erhöht damit die Messgenauigkeit. Leider sind zu messende Konturen häufig nicht mit 500-facher Vergrößerung zu erfassen. Die Messung der Stegbreiten zeigt eine höhere Schwankung mit 1 % Standardabweichung.

Tabelle 2.7: Untersuchung der Messgenauigkeit an Zylinder- und Fingerstrukturen aus Resist

Struktur	Zylinder		Fingerstruktur	
	D_1	D_2	Periodizität	Stegbreite
Mittelwert [μm]	605,8	804,2	39,84	23,77
Standardabweichung [μm]	0,3	3,0	0,02	0,30
Formtoleranz [μm]	0,6	5,0	0,05	1,00

Mit dem Digital-Mikroskop ist es, im Gegensatz zu einem herkömmlichen Lichtmikroskop, möglich Strukturen auf dem Substrat von der Seite zu inspizieren. Dies wird genutzt, um Säulenstrukturen mit quadratischer Grundfläche für die Bestimmung des erreichten Aspektverhältnisses zu betrachten. Die Säulenstrukturen sind an den Außenbereichen der Struktur-

⁴²Nach Herstellerangaben beträgt die Tiefenschärfe 34 mm - 0,44 mm bei dem VH-Z20-Objektiv für 20- bis 200-fache Vergrößerung [53]. Das telezentrische Objektiv VH-Z100 mit 100- bis 1000-facher Vergrößerung wird für die Messung der Maßhaltigkeit verwendet.

2.3. Bewertung der lithographischen Ergebnisse

felder positioniert. Im Gegensatz zu der aufwändigeren Überprüfung mit dem Rasterelektronenmikroskop kann hier auf das Aufbringen einer leitfähigen Schicht verzichtet werden (Abbildung 2.20 rechts). Somit können die Proben zerstörungsfrei begutachtet und anschließend weiter prozessiert werden.

In Tabelle 2.8 werden die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Messgeräte und die damit gemessenen Größen mit ihren Genauigkeiten zusammengefasst.

Tabelle 2.8: Vergleich der Messgrößen und -genauigkeiten der verschiedenen Geräte

Messgerät	Material	Messgröße	Genauigkeit
Weißlichtinterferometer	Resist & Metall	Rauheit R_a	≤ 1 nm
		Seitenwanddeformation	3 nm
Koordinatenmessmaschine	Metall	Keilfehler	≤ 1 mrad
	Metall	Maßhaltigkeit - optisch	$\leq 0,5$ μm
	Resist & Metall	Maßhaltigkeit - taktil	$\leq 0,2$ μm
Digital-Mikroskop	Resist & Metall	Maßhaltigkeit (≤ 400 -fach)	≤ 3 μm
	Resist & Metall	Maßhaltigkeit (≥ 500 -fach)	≤ 1 μm

3. Entwicklung eines hochauflösenden und reproduzierbaren Röntgenresistes

Negativresiste gibt es auf der Basis verschiedener Harze wie zum Beispiel Phenol- und Epoxidharzen. Es werden auch Novolak-Bisazid-Kombinationen zur Fertigung von Negativresisten eingesetzt. Negativresiste auf Basis von Epoxidharzen enthalten organische Verbindungen mit mehreren Epoxidgruppen pro Molekül.

Zusätzlich enthalten die Resiste eine photoaktive Komponente als Vernetzer. Durch Bestrahlung mit hochenergetischen Photonen werden Sekundärelektronen generiert, die durch Stöße Kationen freisetzen, die bei höheren Temperaturen eine Polymerisation zu einem makromolekularen Netzwerk anregen.

Ein beigemengtes Lösungsmittel dient zur Einstellung der Viskosität. Mit Resisten verschiedener Viskosität können durch Aufschleudern verschieden hohe Resistschichten homogen auf planaren Substraten aufgebracht werden. Der Gießprozess eignet sich auch für nicht planare vorstrukturierte Substrate. Daneben enthalten Photoresiste meist auch Additive wie Haftvermittler, Reaktivverdünner oder Oberflächenglätter. Exemplarische Bestandteile von Negativresisten auf Epoxidharzbasis zeigt Abbildung 3.1.

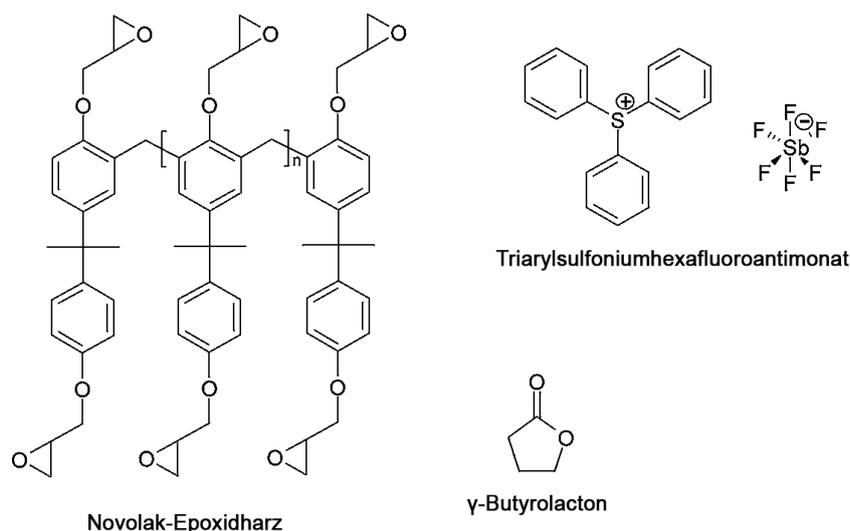


Abbildung 3.1: Bestandteile von Negativresisten auf Epoxidharzbasis. Dargestellt sind Beispiele für das Epoxidharz, die photoaktive Komponente (Triarylsulfoniumhexafluoroantimonat) und das Lösungsmittel (γ -Butyrolacton) nach [54, S. 46].

Die im folgenden Kapitel durchgeführten Untersuchungen tragen zum Verständnis von epoxidharzbasierten Negativresisten und der bei der lithographischen Strukturierung ablaufenden

3. Entwicklung eines hochauflösenden und reproduzierbaren Röntgenresistes

den Prozesse bei. Das Hauptziel ist es, die Resiste mit ihren komplexen chemischen Abläufen in ein reproduzierbares Produkt für die Röntgentiefenlithographie zu überführen.

3.1. Zusammensetzung und Polymerisation von Negativresisten

Der wohl bekannteste Negativresist SU-8 enthält das im Fachjargon ebenfalls als SU-8 bezeichnete Epoxidharz. Der im Jahr 1989 von IBM entwickelte und patentierte Resist enthält als Epoxidharz ein Tetramer des Diglycidylethers des Bisphenol-A mit acht Epoxidgruppen [55]. Für die Herstellung von Photoresisten werden nach Nordt auch Resorcinglycidylether, epoxidierte Phenolnovolake und cycloaliphatisch aufgebaute Harze genutzt [54]. Während die photoaktive Komponente und das Lösungsmittel in gut reproduzierbarer Qualität erworben werden können, unterliegen die Epoxidharze fertigungsbedingt einer gewissen Spannweite. Die Verknüpfung der Bisphenol-A-Einheiten erfolgt unter Zugabe von Formaldehyd CH_2O mittels Methylenbrückenbildung. Die Molekulargewichtsverteilung des entstehenden Epoxidharzes wird vom Verlauf dieser Reaktion bestimmt. Die anschließende Epoxidierung erfolgt durch Zugabe von Epichlorhydrin $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$. Je nach Verlauf der Epoxidierungsreaktion variiert der Epoxidierungsgrad. Die Synthese⁴³ liefert kein exakt definiertes Epoxidharz. Dies wird durch den Epoxidierungsgrad beschrieben, der die Menge an Epoxidgruppen im Vergleich zu anderen funktionellen Gruppen angibt. Die charakteristischen Gruppen bestehen herstellungsbedingt aus Diolen (OH-Gruppen) und anderen funktionellen Gruppen. Sie werden im Weiteren vereinfacht als Diolanteile bezeichnet. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von der Funktionalitätsverteilung.

Die Chargenschwankungen der Epoxidharze werden bei einem Vergleich ihrer Molekulargewichtsverteilungen deutlich. Nordt [54, 56] zeigte die Unterschiede der Verteilungen in Epoxidharzen von zwei Herstellern an sieben Proben mittels Größenausschlusschromatographie (Abbildung 3.2). Während sich die Molekulargewichtsverteilungen im niedermolekularen Bereich ähnlich sind, zeigen sich große Unterschiede im hochmolekularen Bereich. Dies weist auf unterschiedlich verlaufene Epoxidierungsreaktionen hin, bei denen verschiedene Mengen an Epoxid- und Diolgruppen gebildet werden. Zur Charakterisierung der Epoxidierung, d.h. des Epoxidierungsgrades, wird in dieser Arbeit der Epoxidgehalt verwendet. Die Molekulargewichtsverteilung beeinflusst Materialeigenschaften wie Härte, Flexibilität, Glasübergangstemperatur und Löslichkeit. Unterschiedliche Funktionalitätsverteilungen führen zu unterschiedlich starken Nebenreaktionen bei der Vernetzung. Diese bewirken Unterschiede in der ausgebildeten Netzwerkstruktur, wodurch ebenfalls die Materialeigenschaften variieren können [54].

Als Hauptbestandteil des für die Röntgenbestrahlung aufgetragenen und getrockneten Resistes (über 90 % des Materials) hat das verwendete Epoxidharz einen starken Einfluss auf die lithographische Strukturierung. Bei der Entwicklung von Negativresisten wurden bereits zu Beginn der neunziger Jahre die lithographischen Ergebnisse mit den chemischen Eigenschaften der Bestandteile korreliert. So zeigte Russell, dass die Geschwindigkeit der Entwicklung

⁴³Die Synthese wird am Beispiel eines vollständig epoxidierten SU-8-Harzes in Abbildung A.3 in Anhang A.3 veranschaulicht.

3.1. Zusammensetzung und Polymerisation von Negativresisten

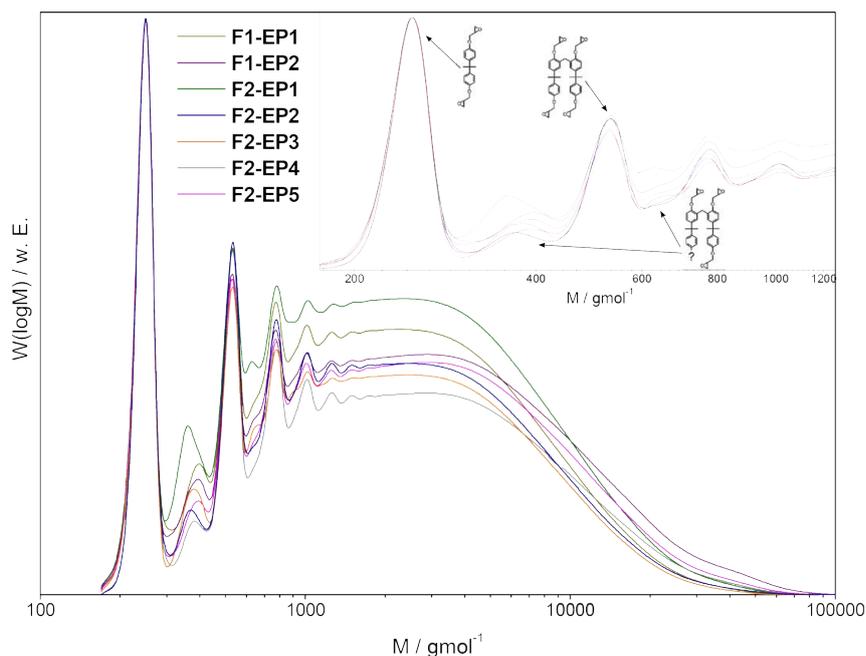


Abbildung 3.2: Molekulargewichtsverteilungen von sieben verschiedenen Epoxidharzen zweier Hersteller für die Fertigung von Röntgenresisten nach [54, S. 34].

und die Freiheit von Rückständen vom Molekulargewicht des Harzes abhängen. Des weiteren stellte er die Hypothese auf, dass außer der Löslichkeit auch andere lithographische Eigenschaften, zum Beispiel die Stabilität oder die Seitenwand, von der Molekulargewichtsverteilung bestimmt werden [14]. Die Veränderung eines UV-Resistes auf Epoxidharzbasis von Yang et al. durch Mischung verschiedener Harze und somit der Änderung der Molekulargewichtsverteilung zeigte eine Verbesserung der lithographischen Ergebnisse. Mit diesen Resisten wurden Aspektverhältnisse von über 100 erzielt [40]. Da sowohl die Molekulargewichts- als auch die Funktionalitätsverteilung einen Einfluss auf die Vernetzungsreaktion und somit auf die Materialeigenschaften des vernetzten Resistes haben, müssen diese Verteilungen bei der Entwicklung eines stabil arbeitenden Negativresistes für die Röntgentiefenlithographie untersucht und berücksichtigt werden. Nur durch ein wohl definiertes Ausgangsmaterial können die Resisteigenschaften und damit reproduzierbare lithographische Ergebnisse gezielt durch einfach einzuhaltende Prozessbedingungen gesichert werden.

Als Vernetzer für Epoxidharze können allgemein Säureanhydride, Amine oder phenolhaltige Verbindungen und im Falle von Photoresisten Lewis-Basen und Lewis-Säuren eingesetzt werden. PAG ist die Abkürzung für „photo acid generator“ und wird häufig in der Literatur und von den Resisterstellern als Begriff für die photoaktive Komponente verwendet. Der PAG ist die lichtempfindliche Komponente im chemisch verstärkt arbeitenden Photoresist und reguliert dessen Absorption. Er wird in katalytischen Mengen dem Resist beigemischt. Im Falle des häufig verwendeten Triarylsulfoniumhexafluoroantimonat wird durch Ausbildung von Etherbrücken der PAG in das Netzwerk mit eingebaut [54, S.9].

Bei der photoinduzierten Polymerisation wird die Säure, zum Beispiel HSbF_6 bei Triarylsulfoniumhexafluoroantimonat durch Absorption von Photonen durch die Aromaten, freigesetzt [54, S. 9]. Das Anion der Säure (im Beispiel SbF_6^-) bestimmt die Säurestärke des PAG. Im Gegensatz zur UV-Bestrahlung bewirken die Röntgenphotonen der Synchrotronstrahlung ein kas-

3. Entwicklung eines hochauflösenden und reproduzierbaren Röntgenresistes

kadenartiges Freisetzen von Sekundärelektronen und Fluoreszenzstrahlung aus den Atomen aller Molekülgruppen. Die Fluoreszenzwahrscheinlichkeit der verwendeten PAG-Typen liegt aufgrund der niedrigen Kernladungszahlen der beteiligten Elemente unter 10 %. Der Zerfall des PAG erfolgt daher vorwiegend durch Stöße mit niederenergetischen Sekundärelektronen, wodurch die für die Vernetzung nötigen Kationen in der Form von Lewis-Säure freigesetzt werden.

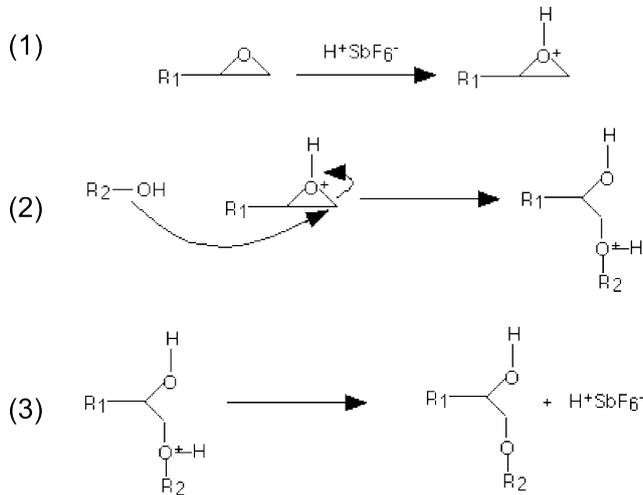


Abbildung 3.3: Ablauf der Vernetzungsreaktion in drei Schritten: (1) kationisch induzierte Ringöffnungsreaktion, (2) Vernetzungsreaktion mit einem weiteren Oligomer und (3) erneute Kationenbildung. Das vernetzte Oligomer steht nach Schritt (3) als Reaktionspartner für (2) wieder zur Verfügung (in Anlehnung an [57]).

Die anschließende Vernetzungsreaktion ist in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt. Das Kation initiiert die Ringöffnung einer Epoxidgruppe eines Oligomers, wodurch dieses sich mit weiteren Oligomeren verbinden kann. Da in dieser Reaktion wieder Kationen freigesetzt werden, läuft die Vernetzungsreaktion mit thermischer Unterstützung chemisch verstärkt und katalytisch ab. Detailliertere Beschreibungen der Polymerisation sind bei Nordt [54] und Schütz [58] zu finden. Während der Vernetzungsreaktion nimmt das Molekulargewicht exponentiell zu und die Glasübergangstemperatur T_G des Resistes steigt. Eine vollständige Vernetzung, d.h. die Polymerisation aller Epoxidgruppen, wird nach Nordt [54] und Johnson [59] aus sterischen Gründen selbst unter idealen Bedingungen nicht erreicht.

Die Abhängigkeit des Vernetzungsgrades von der Art des PAG und seiner Konzentration wurde für Verkapselungsanwendungen von Boey et al. [60] untersucht. Boey verwendete Triarylsulfoniumhexafluoroantimonat und Diaryliodoniumhexafluoroantimonat in Kombination mit verschiedenen Epoxidharzen. Zum einen wurde bei Bestrahlung mittels Elektronenstrahlolithographie der Vernetzungsgrad durch Bestimmung der Glasübergangstemperatur und mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie⁴⁴ ermittelt. Zum anderen wurde nach Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda = 285 \text{ nm} - 400 \text{ nm}$) der Vernetzungsgrad durch Photokalorimetrie [61] bestimmt. In beiden Studien zeigte sich eine Zunahme des Vernetzungsgrades mit Erhöhung der Bestrahlungsdosis, der sich ab einer gewissen Mindstdosis nur noch asymptotisch der vollen Vernetzung annäherte. Die Elektronenbestrahlung bewirkte den höheren Vernetzungsgrad mit Iodoniumsalz, durch die UV-Bestrahlung vernetzte das Sulfoniumsalz stärker [60, 61]. In der Röntgenlithographie laufen zu der Elektronenstrahlolithographie ähnliche Sekundärelektronenreaktionen ab, daher werden von Iodoniumsalzen höhere Vernetzungsgrade als von Sulfoniumsalzen erwartet. In den Untersuchungen von Boey et al. zeigten beide PAG-Typen einen Anstieg des

⁴⁴Die Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometrie (FTIR) wird auch in [54, S. 19] beschrieben.

3.1. Zusammensetzung und Polymerisation von Negativresisten

Vernetzungsgrades bei Erhöhung der PAG-Konzentration. Wird eine Grenzkonzentration an PAG überschritten, nimmt der Vernetzungsgrad bei beiden Typen wieder ab [60, 61]. Dieses Ergebnis kann wie folgt erklärt werden: Durch die große Anzahl an PAG-Molekülen werden viele Polymere kurzkettig vollständig vernetzt. Die wieder zur Verfügung stehenden Kationen, gebunden in der Lewis-Säure, werden in ihrer Bewegungsfreiheit und somit in der Reaktion mit eventuell noch vorhandenen Epoxidgruppen behindert.

In Resisten ohne PAG wird die Synchrotronstrahlung nur von den einzelnen Atomen selbst absorbiert, die Vernetzung erfolgt dann durch den Austausch von Protonen. Nach Singelton et al. benötigen SU-8-Resiste ohne Zugabe von PAG eine Tiefendosis von 7000 J cm^{-3} . Diese Dosis ist etwa 2-mal höher als die Tiefendosis von PMMA [62]. Die Auswirkungen der PAG-Konzentration in SU-8-Derivaten auf die lithographischen Eigenschaften wurden von Desta et al. und von Kouba et al. an verschiedenen Strukturen aufgezeigt [17, 45]. All diese Untersuchungen zeigen, dass der erreichbare Vernetzungsgrad sowohl von dem verwendeten Epoxidharz als auch von der Wahl des PAG-Typen und deren Konzentration abhängt.

Photoresiste auf Epoxidharzbasis können nach Shaw et al. [63] mit einer großen Anzahl von Lösungsmitteln, wie zum Beispiel PGMEA (Propylenglycolmonomethyletheracetat, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$), PGME (Propylenglycolmonomethylether, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$), CH (Cyclohexanon, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$), CP (Cyclopentanon, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$), MIBK (Methylisobutylketon, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$), hergestellt werden. Das Standardlösungsmittel in hochviskosen SU-8-Resisten ist γ -Butyrolacton $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ (GBL)⁴⁵, das je nach gewünschter Viskosität der Resiste beigemischt wird. Untersuchungen von Nordt zeigen, dass das Lösungsmittel GBL an der Vernetzungsreaktion beteiligt ist. Während der Vernetzungsreaktion erhöht sich die Glasübergangstemperatur des Resistes. Dies schränkt die Beweglichkeit der teilvernetzten Moleküle ein. Durch seine geringe Molekülgröße kann das Lösungsmittel weiterhin durch das Netzwerk diffundieren. Nordt beobachtete eine Reaktion der Epoxidgruppen mit dem GBL durch Bildung von Esterbrücken [54]. Im Rahmen dieser Arbeit wird ausschließlich GBL als Lösungsmittel verwendet.

Die relativ hohe Zahl der Untersuchungen entspringt dem Wunsch, die Entwicklung eines hochauflösenden und reproduzierbar arbeitenden Röntgenresistes zu verfolgen. Dazu werden Resiste mit unterschiedlichen Epoxidharzen (Resistgruppe **H**), Resiste aus fraktioniertem Harz (Gruppe **F**) und Resiste mit Harzmischungen (Gruppe **M**) untersucht. Diese Resiste enthalten alle den gleichen PAG-Typen (PAG A). Es werden weitere PAG-Typen (Resistgruppen **B**, **C** und **D**) mit je drei PAG-Konzentrationen und Resiste mit Pufferzusatz (Gruppe **P**) begutachtet. Tabelle 3.1 fasst die untersuchten Resistvarianten zusammen. Die variierten PAG-Konzentrationen werden im Vergleich zur Standardkonzentration durch einen hochgestellten Index kenntlich gemacht. Sonstige Additive werden nicht verändert. Die chemischen Analysen der Epoxidharze und der Resiste werden vom DKI und von MRT durchgeführt. Die Herstellung der Resistproben erfolgt durch MRT. Die Glasübergangstemperaturen der für die Resistherstellung verwendeten Harze listet Tabelle 3.2 auf.

⁴⁵Sollte die Gefahreneinstufung von GBL verschärft und die Verwendung stärker eingeschränkt werden, kann nach der Anpassung der Prozesse auch ein anderes Lösungsmittel eingesetzt werden. So sind SU-8-Resiste für die UV-Lithographie erhältlich, in denen das Lösungsmittel Cyclopentanon $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$ verwendet wird.

3. Entwicklung eines hochauflösenden und reproduzierbaren Röntgenresistes

Tabelle 3.1: Variation der Komponenten der untersuchten Resiste

Resistgruppe	Resist	Epoxidgehalt [mol/100 g]	PAG	Pufferzusatz
H	H_0	0,457		
	H_1	0,470		
	H_2	0,348	A	kein
	H_3	0,502		
	H_4	0,459		
F	F_n	0,439		
	F_m	0,390	A	kein
	F_h	0,403		
M	M_1	0,476		
	M_2	0,486	A	kein
	M_3	0,494		
B	B		B	
	$B^{1/2}$	0,457	0,5x B	kein
	$B^{1/4}$		0,25x B	
C	C		C	
	C^4	0,457	4x C	kein
	C^5		5x C	
D	$D^{1/2}$		0,5x D	
	D	0,457	D	kein
	$D^{5/2}$		2,5x D	
P	P		A	
	$p^{5/2}$	0,457	2,5x A	1x
	$P_{1/4}$		A	
	$p_{1/4}^{5/2}$	0,457	2,5x A	0,25x

Tabelle 3.2: Übersicht der Glasübergangstemperaturen der untersuchten unvernetzten Resiste

Resist	T_G [°C]	Resist	T_G [°C]
H_0, H_4	35	F_n	18
H_1	42	F_m	68
H_2	36	F_h	78
H_3	26	B, C, D, P	35
M	< 35		

In der Endphase dieser Arbeit wird ein chemischer Puffer⁴⁶ der Firma MRT als Additiv untersucht. Der Puffer nimmt direkt Einfluss auf den Beginn der Vernetzungsreaktion und bietet somit eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung der Prozessstabilität. Über den Puffer kann ähnlich wie durch den PAG die Empfindlichkeit des Röntgenresistes modifiziert werden.

3.2. Einfluss der Prozessführung

Neben der Vielfalt an chemischen Einflussgrößen bestimmt die Prozessführung maßgeblich die lithographischen Ergebnisse. Zur Optimierung der Prozessparameter wird häufig die statistische Versuchsplanung angewendet [17, 45, 64]. Dabei werden die zu relevanten Parameter in einem zuvor bestimmten Rahmen variiert, während alle anderen Prozessparameter konstant gehalten werden. Das Ziel der statistischen Versuchsplanung ist die Reduzierung der Versuchsanzahl durch geeignete Auswahl der Parameterkombinationen ohne Verlust von Informationen.

Desta et al. variierten zusätzlich zur PAG-Konzentration [1,25 %wt bis 5 %wt] die Parameter Restlösungsmittelgehalt (RLM-Gehalt) [3 % bis 6 %], Vernetzungstemperatur [60 °C bis 90 °C] und Temperungsdauer [20 min bis 60 min] sowie die Tiefendosis [10 J cm⁻³ bis 40 J cm⁻³] und das Dosisverhältnis durch den Einsatz von Aluminiumfiltern. Als Kriterien wurden Häutchenbildung, Entwicklungsreste, Strukturstabilität und die Seitenwanddeformation von 1 mm hohen Teststrukturen bewertet. In den Versuchen wurden die PAG-Konzentration, der RLM-Gehalt und die Tiefendosis als signifikante Größen identifiziert und die signifikanten Wechselwirkungen der PAG-Konzentration mit der Tiefendosis und dem RLM-Gehalt aufgezeigt [45].

Kouba et al. führten eine ähnliche Parameteruntersuchung durch. Sie variierten die PAG-Konzentration [2 %wt bis 6 %wt], den RLM-Gehalt [2 % bis 10 %], die Temperatur der Temperung [60 °C bis 95 °C], die Temperungsdauer [20 min bis 60 min] sowie durch Einsatz verschiedener Filter die Tiefendosis [10 J cm⁻³ bis 40 J cm⁻³]. Für die Variation des RLM-Gehaltes wurden die Trocknungstemperaturen [105 °C bis 130 °C], die Trocknungszeiten [8 h bis 40 h] und die Temperaturrampen verändert. Als Kriterien wurden auch hier Häutchenbildung, Entwicklungsreste, Strukturstabilität und die Seitenwanddeformation von 1 mm hohen Teststrukturen sowie zusätzlich die Seitenwanddeformationen und -verkippen von galvanisch abgeformten Mikrogetriebe-Zahnradern bewertet. Als Ergebnis wurden der RLM-Gehalt, die Tiefendosis und die Temperatur bei der Temperung als Haupteinflussgrößen erhalten [17]. In diesen Untersuchungen wurden zusätzlich die Erfahrungen von Ruhmann et al. zur Restlösungsmittelverteilung in dicken Lackschichten berücksichtigt. Der Brechungsindex wurde in verschiedenen Höhen der getrockneten Resistschichten bei einer Wellenlänge von 670 nm gemessen. Die Daten zeigten über die Gesamtschicht eine gute Übereinstimmung mit den gravimetrisch bestimmten RLM-Gehalten, während lokal starke Unterschiede in der Verteilung gemessen wurden. Zur Resistoberfläche hin wurde eine extreme Lösungsmittelverarmung festgestellt. Durch Variation des Temperaturverlaufs des Trocknungsprozesses wurde die Restlösungsmittelverteilung homogenisiert [65].

⁴⁶Das Produkt befindet sich derzeit in der Patentanmeldung und kann daher nicht näher benannt werden.

3. Entwicklung eines hochauflösenden und reproduzierbaren Röntgenresistes

Eine Studie von Barber et al. untersuchte den Einfluss der Trocknungsdauer [7 h bis 11 h bei 95 °C und 12 h bei 110 °C], der Temperungsdauer [20 min bis 60 min bei 95 °C], der Tiefendosis [30 J cm⁻³ bis 70 J cm⁻³] und der Entwicklungszeit [30 min bis 120 min] für verschiedene SU-8-Schichtdicken [450 µm, 650 µm und 850 µm]. Als Kriterium wurde die mechanische Spannung in den Resistschichten während der Prozessierung mittels Messung der Substratdurchbiegung⁴⁷ bestimmt. Die Trocknungsdauer hatte mit 50 %, die Tiefendosis mit 30 % und die Temperungsdauer mit 15 % unterschiedlichen Einfluss auf die intrinsische Spannung. Mit nur 5 % kann der Einfluss der Entwicklungsdauer als gering angesehen werden. Barber et al. zeigten zudem eine starke Schichtdickenabhängigkeit der sich während der gesamten Prozessierung bildenden Spannung. Sie führten dies auf die sich mit der Schichtdicke verändernden physikalischen, chemischen und mechanischen Eigenschaften der Resistschicht, wie zum Beispiel die verschiedenen Diffusionsraten und den variierenden RLM-Gehalt, zurück [66].

Systematische Untersuchungen an SU-8 zu den Prozessparametern der UV-Lithographie wurden ebenfalls durchgeführt. Zu den von Eyre et al. untersuchten Parametern gehörten verschiedene Substratmaterialien (Gold, Silizium, Siliziumoxid und Siliziumnitrid), die Trocknungsdauer [10 min bis 60 min], die Temperungsdauer [0,5 min bis 45 min], die Belichtungszeit [0,5 min bis 30 min]⁴⁸ und die Entwicklungszeit [5 min bis 60 min]. Als Kriterien wurden die Seitenwanddeformation, die Haftung zum Substrat sowie die Auflösung von Linien bewertet [64].

Zhang et al. variierten die Trocknungsdauer bei 95 °C, die Belichtungszeit, die Temperungsdauer, die Entwicklungszeit und die Schichtdicken von SU-8 5 und SU-8 50 und bewerteten Auflösung und Aspektverhältnis der erhaltenen Strukturen. Der Trocknungsgrad war für alle Schichtdicken der maßgebliche Parameter mit 40 %, während die anderen Parameter je nach Schichtdicke und Kriterium zwischen 5 % bis 30 % an Einfluss schwankten [41].

Feng und Farris zeigten, dass sich die Parameter Temperatur und Dauer der Temperung sowie die UV-Belichtungsdosis auf die thermischen und mechanischen Eigenschaften der vernetzten Resistschichten auswirken. Die Vernetzungsreaktion hielt an solange die Glasübergangstemperatur unter der Vernetzungstemperatur lag. Während der Vernetzungsreaktion steigt die Glasübergangstemperatur an. Erreichte sie die Vernetzungstemperatur kam die Vernetzungsreaktion zum Stillstand. Der Elastizitätsmodul stieg in ihrer Untersuchung mit der Dauer (bis 20 min bei 95 °C), mit der Temperatur (bis 120 °C bei 20 min) und mit der UV-Belichtungsdosis (bis 1 J cm⁻² bei 95 °C und 20 min) und erreichte dann ein Plateau [67].

3.3. Wahl und Festlegung der Prozessparameter

Die Arbeiten der Autoren und unserer Arbeitsgruppe zeigen sehr deutlich, dass die lithographischen Ergebnisse von Negativresisten wie SU-8 stark von der Prozessführung und der Resistzusammensetzung abhängen. Um die durch die Resistzusammensetzung bedingten Unterschiede in den lithographischen Ergebnissen in angemessener Zeit bewerten zu können, muss

⁴⁷Die Substratdurchbiegung wurde vor und nach der Trocknung sowie auch vor und nach der Temperung mittels eines Messtasters gemessen.

⁴⁸Wird die Leistung des von Eyre et al. verwendeten Gerätes mit 15 mW cm⁻² angenommen, ergeben sich UV-Belichtungs Dosen von 0,45 J cm⁻² bis 40,5 J cm⁻².

die Parameterzahl bei der Prozessierung auf die wesentlichen beschränkt werden. Die Festlegung der Prozessparameter orientiert sich an den vielfältigen Erfahrungen in der Arbeitsgruppe am HZB und denen von weltweit agierenden Gruppen auf dem Gebiet der Negativresiste.

Als Substrate werden 4 " Siliziumwafer mit 525 µm Dicke und einer <100> Orientierung gewählt. Um den Einfluss von Sekundärelektronen zu minimieren (siehe Abbildung A.4 in Anhang A.4), wird vorerst auf Galvanikstartschichten verzichtet, obwohl sie für die spätere Anwendung benötigt werden. Startschichten aus Gold eignen sich aufgrund ihrer hohen chemischen Beständigkeit für Direkt-LIGA-Anwendungen besonders gut und es gibt eine akzeptable Haftung der vernetzten Strukturen auf dem Substrat. Die in den Resist eingebrachte Dosis wird besonders an der Grenzfläche zum Substrat von den Sekundärelektronen und der Fluoreszenzstrahlung aus den Substraten erhöht [9, 10].

Für die Resistaufbringung durch Gießen und die Resisttrocknung wird auf die Erfahrungen der Firma MRT zurückgegriffen. Das Temperaturprogramm für die Trocknung der Resiste wird so gewählt, dass die Resistschichten einen RLM-Gehalt von etwa 6 % erreichen. Je nach Molekulargewicht der Resiste ergeben sich Abweichungen durch unterschiedliche Diffusionsraten des GBL. Zudem wird die von MRT empfohlene Lagerzeit von mindestens 21 Tagen für die präparierten Resistschichten zur Ausbildung einer über der Resistdicke homogenen Restlösungsmittelverteilung eingehalten [17, 65]. Alle Resiste müssen die Bedingung der Klebfreiheit und der genügenden Festigkeit für die Klemmung von Maske und Substrat in vertikaler Position während der Röntgenbelichtungen erfüllen.

Nach Barber et al. [66] sollten zur Erreichung vergleichbarer intrinsischer Spannungen bzw. der resultierenden Kräfte, die sich auf die Haftung der Schichten auswirken, die Schichtdicke nicht variiert werden. Bei der Wahl der Resistschichtdicke und des Strahlungsspektrums sind folgende Aspekte bei der Röntgenbelichtung zu beachten:

- Für einen möglichst homogenen Dosiseintrag über der Höhe sollte das Verhältnis von Oberflächen- zu Tiefendosis einen Faktor drei nicht überschreiten.
- Eine Erwärmung des Resistes während der Belichtung soll vermieden bzw. minimiert werden, besonders die lokale Temperaturerhöhung am Belichtungsort.
- Die Prozessierungszeiten sollen für alle Resiste vergleichbar sein.

Um thermische Effekte wie Verzüge und Vernetzungsreaktionen während der Belichtung zu vermeiden, wird das hochintensive WLS-Strahlrohr für die Untersuchungen ausgeschlossen. Die Temperaturmessungen des SU-8-Resists von Seliger an diesem Strahlrohr zeigen eine deutliche Erwärmung an der Grenzfläche Substrat-Resist bzw. Resistoberfläche. Die mittleren Temperaturen T_m und die Temperaturschwankungen ΔT in Substratnähe, resultierend aus den Scanbewegungen, sind im Resist für die Bestrahlungsbedingungen am WLS- und Dipolstrahlrohr in Tabelle 3.3 zusammengefasst. Die Temperaturen T_m in der Resistoberfläche sind am WLS-Strahlrohr bis zu 17 °C, am Dipolstrahlrohr nur um maximal 3 °C höher als die Solltemperatur von 21 °C. Die Schwankungen ΔT während der Scanbewegungen übersteigen die Werte noch ($\Delta T=23$ °C respektive 5 °C) [68].

3. Entwicklung eines hochauflösenden und reproduzierbaren Röntgenresistes

Tabelle 3.3: Temperaturen am WLS- und Dipolstrahlrohr im Resist hinter den Absorberstrukturen, Seliger [68].

Strahlrohre	Scangeschwindigkeit [mm s ⁻¹]	Graphit-Vorfilter [μm]	Speicherringstrom [mA]	T_m [°C]	ΔT [K]
WLS	5	0	169	31	15
			260	38	23
	50	310	183	26	1
			296	30	2
Dipol (Standard-einstellung)	5	0	166	23	3
			262	24	5
	50	310	178	20,9	0,3
			289	21,1	0,4
50	0	175	21,9	0,4	
		282	22,6	0,6	

Wie in Unterkapitel 2.2 beschrieben, stellt auch der Speicherringstrom einen variablen Parameter dar. Barber et al. [66] nutzten durch den Top-Up-Betrieb der Advanced Photon Source in Illinois (USA) einen konstanten Speicherringstrom von 100 mA an dem „2BM“-Strahlrohr für ihre Belichtungen. Sowohl Desta et al. als auch Kouba et al. nutzten den gesamten zur Verfügung stehenden Speicherringstrombereich [17, 45]. Die Erwärmung des Resistes am Dipolstrahlrohr kann dabei selbst für hohe Ringströme vernachlässigt werden. Der zu nutzende Speicherringstrombereich wird auf 160 mA bis 260 mA festgelegt.

Für das Dipolstrahlrohr kann mit den Standardeinstellungen von 50 mm s⁻¹ und ohne weitere Vorfilter eine thermisch unterstützte Vernetzung bzw. das Erreichen der Glasübergangstemperatur des Resistes ($T < 35$ °C) bereits während der Röntgenbelichtung ausgeschlossen werden.

Die Verhältnisse der Oberflächen- zu Tiefendosis im Resist bei verschiedenen Schichtdicken und den im HZB vorhandenen drei Standardquellen sind in Tabelle 3.4 dargestellt. Für dicke Lackschichten kommt das Spektrum des Steuermagneten (Unterkapitel 2.2) daher nicht in Frage. Für die Resistuntersuchungen werden eine Schichtdicke von 550 μm und als Bestrahlungsquelle das Dipolstrahlrohr gewählt. Es sollen viele verschiedene Tiefendosen in jede Probe eingebracht werden. Die Belichtungszeit würde sich durch weitere Filter drastisch erhöhen, daher wird auf die Nutzung weiterer Filter zur Einstellung des Dosisgradienten verzichtet⁴⁹.

Angestrebt wird ein Röntgenresist mit einer hohen Empfindlichkeit. Zur Gewährleistung der Auflösung muss der Resist hinreichend unempfindlich sein ($D_0 \geq 1$ J cm⁻³). Die wirtschaftliche Obergrenze für Direkt-LIGA ist eine 10-mal höhere Empfindlichkeit als PMMA, was einer Tiefendosis von 100 J cm⁻³ entspricht. Damit lassen sich anspruchsvolle Anwendungen wie zum Beispiel refraktive Röntgenoptiken mit anvisierten Resisthöhen von 2 mm bis 3 mm mit akzeptabler Belichtungszeit (<30 min) realisieren [69]. Der bisherige Standardresist SU-8 wurde mit Tiefendosen bis zu 40 J cm⁻³ [17, 45] bzw. 70 J cm⁻³ [66] bestrahlt. Insbesondere für die Variationen der PAG-Typen und der PAG-Konzentrationen sind deutlich höhere Tiefendosen zu

⁴⁹Optimale Seitenflanken sind für einen geringen Dosisgradienten zu erwarten. Dies ist jedoch Ziel weiterer Optimierung nach der Resistentwicklung.

Tabelle 3.4: Verhältnis von Oberflächen- und Tiefendosis der drei verfügbaren Strahlrohre in Abhängigkeit von der Resistschichtdicke. Für die Berechnung werden Beryllium-Fenster [200 μm], Graphitmaske [160 μm] und Filter zwischen Maske und Resist (Kapton [87,5 μm] & Aluminium [10 μm]) berücksichtigt und SU-8 als Resist angenommen.

Resistschicht [μm]	Steuermagneten	Dipolstrahlrohr	WLS
10	1,05	1,03	1,02
50	1,25	1,13	1,08
100	1,55	1,27	1,17
250	2,8	1,73	1,42
550	7,1	2,8	1,93
750	12	3,7	2,3
1050	24	5,3	2,8
1550	60	8,4	3,7
2050	128	12	4,6

erwarten. Anhand von Voruntersuchungen an 50 μm dünnen Schichten wird der Dosisbereich großzügig untersucht. Abbildung 3.4 zeigt eine Gradationskurve des Resistes C, der eine sehr geringe Empfindlichkeit aufweist⁵⁰ und Mikroskopaufnahmen zweier zugehöriger Strukturfelder. Der Tiefendosisbereich für Vorversuche mit den Resisten wird daher weit gefächert von 2 J cm^{-3} bis 400 J cm^{-3} ausgelegt.

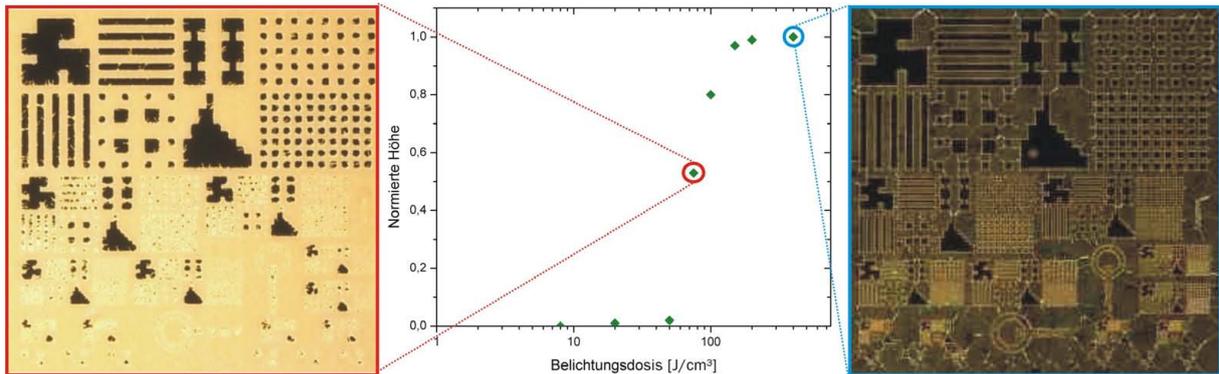


Abbildung 3.4: Gradationskurve (mittig) und zwei zugehörige Mikroskopaufnahmen einer 50 μm Schicht des Resistes C nach der Entwicklung. Das starke Streulicht in der linken Dunkelfeldaufnahme spricht für eine hohe Oberflächenrauheit und deutet auf einen geringen Vernetzungsgrad des Resistes bei 75 J cm^{-3} Tiefendosis hin (Unterkapitel 3.8). Selbst bei einer Tiefendosis von 400 J cm^{-3} (rechts) ist die Beständigkeit noch unzureichend.

Die Diffusionsgeschwindigkeiten der generierten Lewis-Säuren können bei Raumtemperatur nach Becnel als gering angenommen werden [70]. Untersuchungen in der Arbeitsgruppe weisen nach, dass eine Zeitspanne von 3 h zwischen der Röntgenbelichtung und dem Beginn der Temperung noch keinen messbaren Einfluss auf die Strukturqualität zur Folge hat. Bei einer Verzögerung von über 12 h gibt es deutliche Anzeichen einer Vernetzung in unbelichteten Bereichen. Der Temperaturverlauf wird entsprechend den Ergebnissen von Kouba et al. [17] als mehrstufiger Rampenprozess mit einer Maximaltemperatur von $75 \text{ }^\circ\text{C}$ für 40 min gewählt. Nach Nordt und Keller et al. sowie den Versuchen von Desta et al. führen niedrige Temperaturen bei der Temperung im Bereich der Glasübergangstemperaturen der Resiste zu einer homogeneren Vernetzung [45, 54, 71]. Nach der Temperung werden die Proben zum Span-

⁵⁰Es wird eine Vorderseitenbelichtung durchgeführt und die auf die Gesamthöhe des Resistes normierte Höhe der Strukturen über die Tiefendosis aufgetragen.

3. Entwicklung eines hochauflösenden und reproduzierbaren Röntgenresistes

nungsabbau zwei Tage gelagert.

Der verwendete Entwickler mr-Dev 600⁵¹ zeigt gute Eigenschaften bezüglich der Entwicklungsgeschwindigkeit und der Freiheit von Rückständen bei verschiedenen vorab getesteten Resisten auf SU-8-Basis [72]. Die Löslichkeit der unbelichteten Bereiche aller Resistvariationen ist daher sichergestellt. Das verwendete Maskendesign ist in großen unbelichteten Flächen nach etwa 30 min vollständig entwickelt. Um die Entwicklung der kleinen und filigranen Strukturen sicherzustellen, wird die Entwicklungszeit im ersten Bad doppelt so lang angesetzt und ein frisches Entwicklerbad für weitere 15 min verwendet.

Die galvanische Beständigkeit ist für genügend vernetzte Resiste auf Epoxidharzbasis bekannt und wird vorerst als gegeben angenommen. Im späteren Verlauf der Arbeit (Unterkapitel 4.6) wird die galvanische Beständigkeit der Resistschichten nachgewiesen.

Eine Übersicht der konstanten Parameter wird in Tabelle 3.5 gezeigt. Tabelle 3.6 fasst die Variationen der Parameter RLM-Gehalt, Speicherringstrom und Wartezeit zwischen Belichtung und Temperung für die jeweiligen Resistgruppen zusammen.

Tabelle 3.5: Definierte konstante Materialien und Prozessparameter

Substrat	4 " Silizium, Orientierung <100> Dicke: 525 μm
Galvanikstartschicht	keine
Resistauftrag	Gießverfahren nach Trocknung des Substrates Höhe: 550 $\mu\text{m} \pm 25 \mu\text{m}$
Trocknung	Heizplatte mit Rampenprogramm 3-stufiger Temperaturverlauf (95 °C bis 115 °C)
Lagerzeit	≥ 21 Tage
Röntgenbelichtung	Dipolstrahlrohr an BESSY II Scan-Geschwindigkeit 50 mm/s Graphitmaske (Parametersatz 1.2) Zwischenfilter: Kapton und Aluminium
Temperung	Heizplatte mit Rampenprogramm Fester Temperaturverlauf mit 75 °C (40 min)
Lagerzeit nach Temperung	2 Tage
Entwicklung	Tauchentwicklung mit Badbewegung bei 20 °C Zwei Bäder mit mr-Dev 600, Resist nach unten Dauer: 60 min und 15 min

⁵¹Nach Datenblatt zu 80 % bis 100 % aus 2-Methoxy-1-methylethylacetat $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$ bestehend.

Tabelle 3.6: Übersicht der Variationen von RLM-Gehalt, Speicherringstrom und Wartezeit zwischen Belichtung und Temperung für die untersuchten Resistproben.

Resistgruppe	RLM-Gehalt [%]	Ringstrom [mA]	Wartezeit bis Temperung [min]
H	6,5 ± 2,0	200 ± 40	80 ± 60
F	variabel	205 ± 30	60 ± 30
M	variabel	185 ± 50	60 ± 40
B	5,75 ± 0,03	230 ± 20	100 ± 80
D	6,2 ± 0,4	260 ± 40	80 ± 60
P	5,9 ± 0,2	230 ± 30	50 ± 20

3.4. Festlegung der Dosiswerte

Für die lithographischen Untersuchungen wird eine spezielle Röntgenmaske verwendet, die neben den Teststrukturen auch großflächige Felder in beiden Tonarten und Zahnradstrukturen enthält. Die Maske besteht aus einer 160 µm dicken Graphitmembran mit 30 µm dicken Goldabsorberstrukturen. In Abbildung 3.5 werden die Teststrukturen, die in elf Gruppen zu je 4 Paaren von Positiv- und Negativfeldern mittig auf der Maske angeordnet sind, vergrößert gezeigt. Für systematische Untersuchungen wurde in der Arbeitsgruppe eine Röntgenmaske mit Teststrukturfeldern entwickelt. In den Feldern wiederholen sich die Strukturen mit Kantenlängen von 50 µm, 25 µm, 20 µm, 15 µm, 10 µm, 7,5 µm und 5 µm, wobei die Steglängen das 5-fache der Stegbreiten aufweisen.

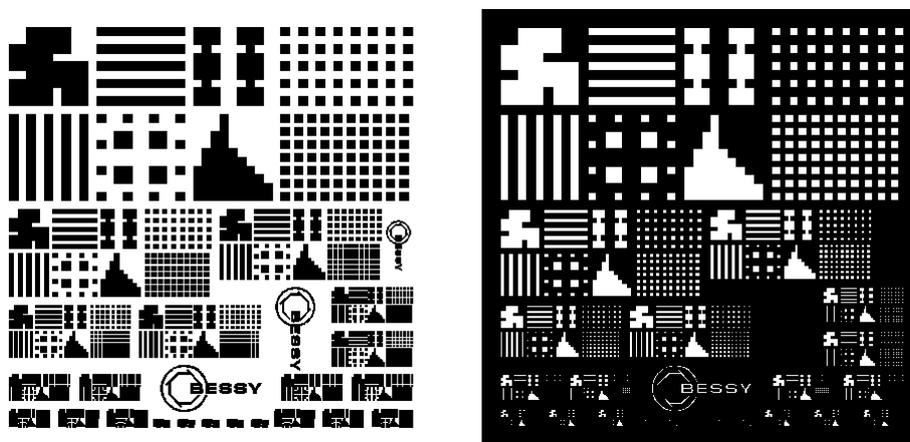


Abbildung 3.5: Wiederholende (11 mal) Testfelder in beiden Tonarten auf der Röntgenmaske für Belichtungen verschiedener Resiste.

Für alle Belichtungen wird die Standardanordnung mit Maske-Resist-Substrat gewählt. Die Werte der Tiefendosis müssen die Mindestdosis für den Resist überschreiten. Zur Bestimmung der optimalen Tiefendosis der modifizierten Resiste werden zuerst Belichtungen mit einer breiten Dosisverteilung von 2 J cm^{-3} bis 400 J cm^{-3} durchgeführt und mit den aus Unterkapitel 3.3 vorgegebenen Parametern getempert und entwickelt. Nach der Entwicklung werden die Teststrukturen mikroskopisch begutachtet, vermessen und dokumentiert.

Abbildung 3.6 zeigt ein Beispiel für eine solche Testbelichtung: Erst ab einer Tiefendosis von 8 J cm^{-3} ist der Vernetzungsgrad genügend hoch, um alle Teststrukturen abbilden zu können.

3. Entwicklung eines hochauflösenden und reproduzierbaren Röntgenresistes

Ab einer Tiefendosis von 50 J cm^{-3} lassen sich die Strukturen nicht mehr rückstandsfrei entwickeln. Daher wird für diesen Resisttyp der Dosisbereich auf 10 J cm^{-3} bis 48 J cm^{-3} festgelegt.

Zur besseren Veranschaulichung zeigt Abbildung 3.7 zwei REM-Aufnahmen als Beispiel für eine zu hohe und eine zu geringe Tiefendosis. Bei zu hoher Tiefendosis können die unbelichteten Bereiche nicht frei entwickelt werden. Bei zu niedriger Tiefendosis kollabieren die Strukturen.

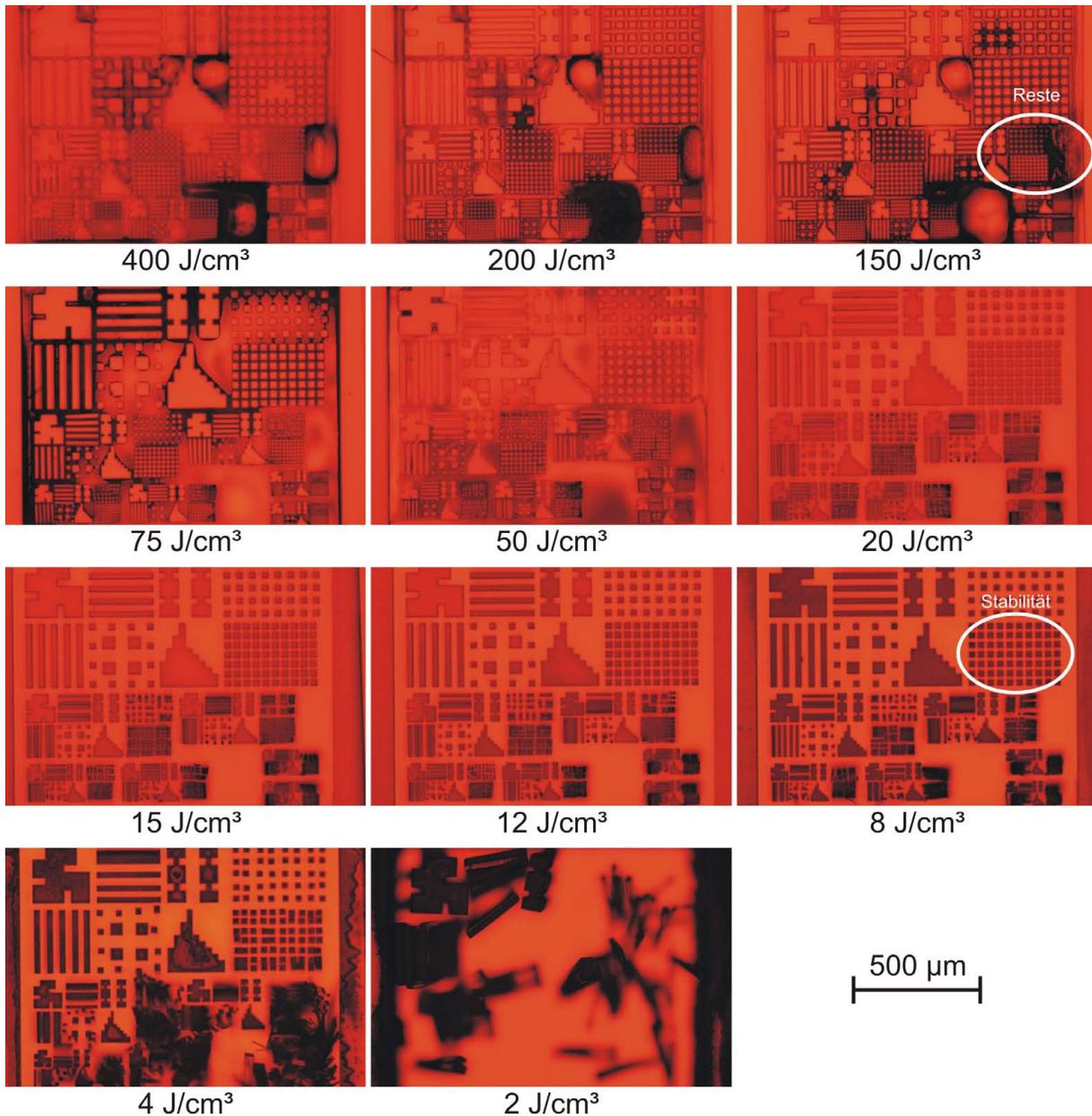


Abbildung 3.6: Mikroskopaufnahmen einer Testbelichtung eines modifizierten Resisttyps nach der Entwicklung und Trocknung zur groben Bestimmung des relevanten Dosisbereichs.

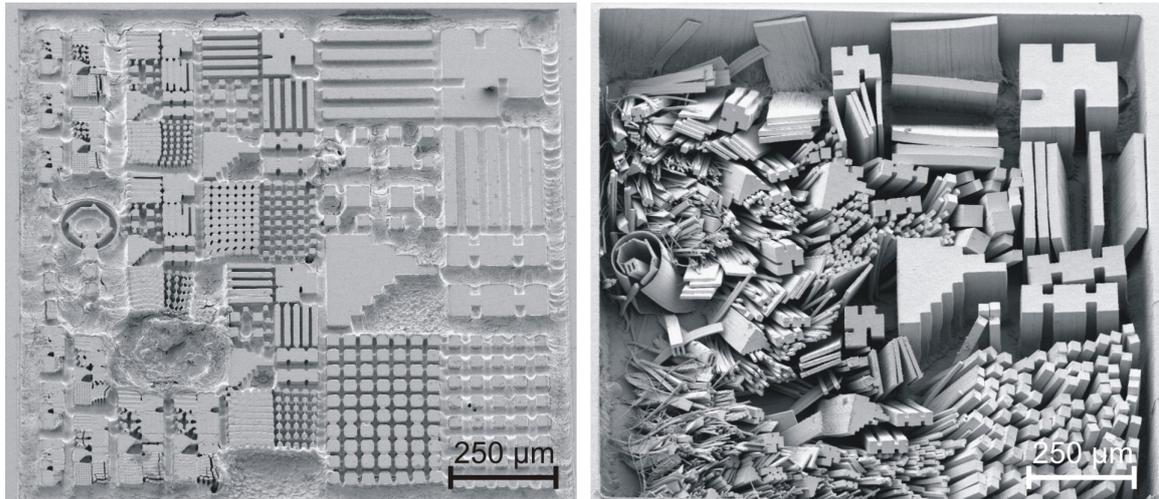


Abbildung 3.7: REM-Aufnahmen von Testbelichtungen modifizierter Resiste mit zu hoher Tiefendosis ($\approx 75 \text{ J cm}^{-3}$, links) und zu niedriger Tiefendosis ($\approx 4 \text{ J cm}^{-3}$, rechts).

3.5. Festlegung der Bewertungskriterien

Das Ziel der Experimente ist die Suche nach dem Resisttyp mit der besten lithographischen Strukturierung. Die statistische Versuchsplanung erlaubt einen notwendig weit definierten Parameterraum mit einer geringen Anzahl von Experimenten abzudecken [73]. Da über unberücksichtigte Faktoren und deren Einflüsse keine Aussage gemacht werden kann, kommt der richtigen Wahl der Parameter eine große Bedeutung zu. Für die systematische Untersuchung werden Resistzusammensetzung, mit Einschränkungen in der Herstellung bezüglich Reproduzierbarkeit und Wirtschaftlichkeit, und Tiefendosis variiert und alle anderen Parameter werden nach bestem Kenntnisstand festgelegt. In den Resistgruppen wird jeweils eine Komponente variiert und die lithographischen Ergebnisse beurteilt.

Die Kriterien zur Bewertung der erzielten LIGA-Strukturen (Unterkapitel 2.3) werden in diesem Unterkapitel vorgestellt und erläutert. Der Fokus der Bewertung wird auf die Stabilität der erhaltenen Strukturen und die Rückstandsfreiheit der unbelichteten Bereiche nach der Entwicklung gelegt.

In den Resist werden die aus dem Vorversuch ermittelten Tiefendosen eingebracht. Nach Temperung, Entwicklung und Trocknung werden alle Dosisfelder mikroskopisch begutachtet. Es werden je Kriterium Punkte zwischen 1 (schlecht) und 5 (gut) für alle Versuche vergeben.

Stabilität von Stegstrukturen (Vorauswertung)

Alle vier Felder der freistehenden Strukturen werden zur Bewertung herangezogen und die Größe der kleinsten, in allen vier Feldern nicht kollabierten, Stege wird bewertet:

- 1 = alle Stege kollabieren,
- 2 = 50 µm Stege (Aspektverhältnis 11) stabil,
- 3 = 25 µm Stege (Aspektverhältnis 22) stabil,
- 4 = 20 µm Stege (Aspektverhältnis 28) stabil,
- 5 = 15 µm Stege (Aspektverhältnis 37) stabil.

3. Entwicklung eines hochauflösenden und reproduzierbaren Röntgenresistes

Beständigkeit im Entwickler

Die Resistoberfläche ist der Entwicklerlösung am längsten ausgesetzt. Die Oberflächenrauheit lässt daher verlässliche Rückschlüsse auf den Vernetzungsgrad⁵² zu. Die Rauheit⁵³ wird durch das Streulicht im Dunkelfeld deutlich, wobei Oberflächendefekte ignoriert werden:

- 1 = sehr raue, trübe ggf. wellige Oberfläche,
- 2 - 4 → glatter werdende Oberfläche,
- 5 = glatte Oberfläche, Streulicht nur von Strukturkanten sichtbar.

Eine aufwändigere quantitative Bewertung durch taktile oder optische Rauheitsmessungen ist nicht erforderlich, wie in Abbildung 3.8 rechts bestätigt wird.

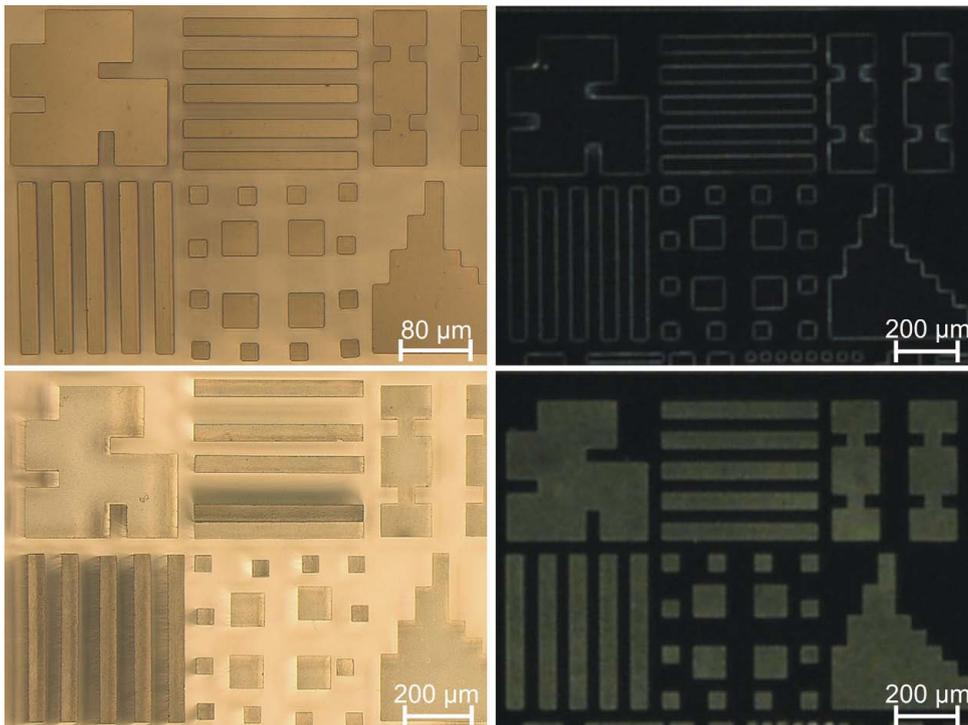


Abbildung 3.8: Kriterien Stabilität von Stegstrukturen (links, Hellfeld) und Beständigkeit im Entwickler (rechts, Dunkelfeld) mit 5 Punkten (oben) und 1 Punkt (unten).

Häutchenbildung

Vier 50 µm Lochstrukturen werden begutachtet und das Feld mit der stärksten Häutchenbildung wird bewertet:

- 1 = Häutchen verschließen die Struktur vollständig,
- 2 - 4 → Häutchen werden dünner und bedecken weniger,
- 5 = keine Häutchenbildung an diesen Strukturen.

Rissbildung

Am gleichen Bildbereich wird die Bildung von Rissen an den Strukturen bewertet:

⁵²Die Oberfläche hat natürlich auch die höchste Dosis und sollte am besten vernetzt, d.h. beständig im Entwickler, sein.

⁵³Ergebnisse von Rauheitsmessungen werden für ausgewählte Resiste an der Oberfläche bei verschiedenen Tiefendosen in Unterkapitel 3.8 diskutiert.

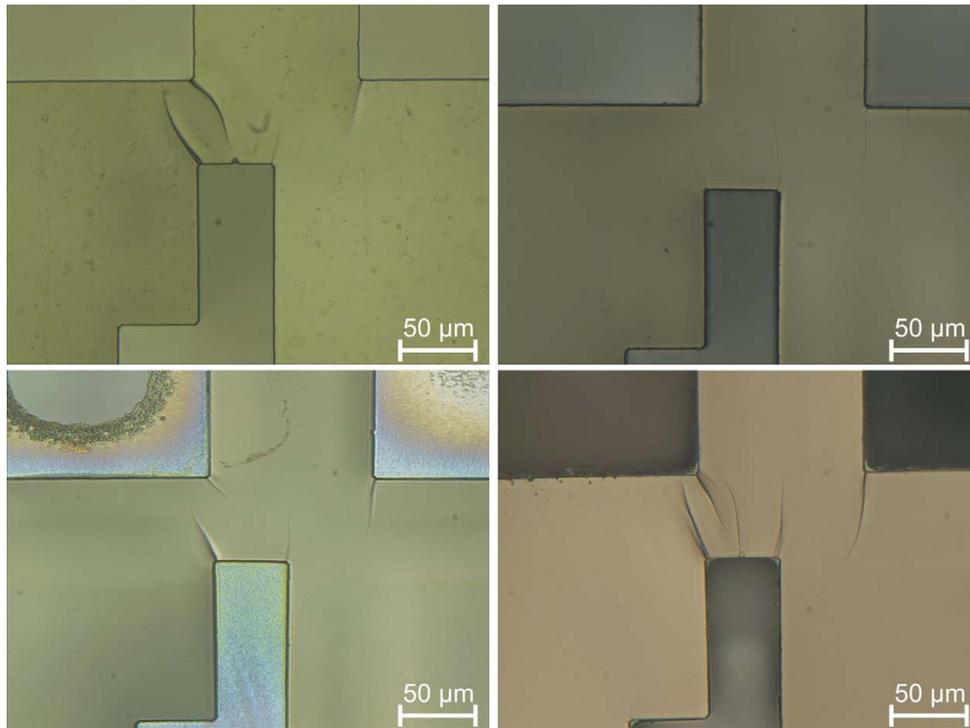


Abbildung 3.9: Kriterien Häutchenbildung (links) und Rissbildung (rechts) mit 5 Punkten (oben) und 1 Punkt (unten).

- 1 = viele, breite Risse in den Ecken, Risse an den geraden Kanten,
- 2 - 4 → Risse werden feiner und weniger,
- 5 = keine oder nur sehr feine Risse (mit geringer Eindringtiefe).

Zur Beurteilung der Häutchen- und Rissbildung sind die lichtoptischen Beobachtungen vollkommen ausreichend wie die Abbildung 3.9 zeigt.

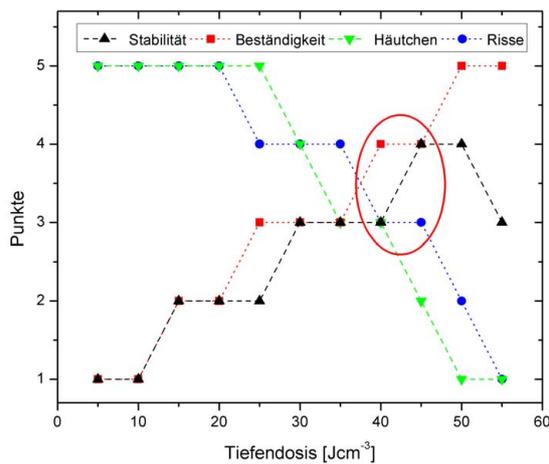


Abbildung 3.10: Beispiel der optischen Bewertung einer Resistvariante. Die Ergebnisse der einzelnen Kriterien werden für alle Tiefendosen aufgetragen und eine Tiefendosis bzw. ein Tiefendosisbereich wird für die Betrachtung am REM als Kompromiss aller Faktoren gewählt.

Die Abbildung 3.10 zeigt die Zusammenfassung der optischen Bewertungen. Anhand dieser Bewertung wird die optimale Tiefendosis unter Berücksichtigung dieser Kriterien ermittelt. Von diesem Feld werden anschließend REM-Aufnahmen angefertigt und die Kriterien Stabilität⁵⁴ und Vernetzung in unbelichteten Bereichen bewertet.

⁵⁴Die optische Bewertung der Stabilität der Stegstrukturen dient zur Vorauswertung, die abschließende Bewertung erfolgt anhand der REM-Aufnahmen.

3. Entwicklung eines hochauflösenden und reproduzierbaren Röntgenresistes

Stabilität von Strukturen (Endauswertung mit REM)

Zur Stabilitätsbewertung werden verschieden große Säulenfelder mit unterschiedlichen Säulenabständen und Stegstrukturen unter einem Winkel von ca. 30° betrachtet (Abbildung 3.11) und wie folgt bewertet:

1 = alle Strukturen $\leq 50 \mu\text{m}$ Kantenlänge stark deformiert

2 - 4 \rightarrow sich verbessernde Stabilität der Strukturen

5 = 25 μm Säulenfeld undeformiert, 15 μm Säulenfeld höchstens „verklebt“ nicht deformiert und $\leq 20 \mu\text{m}$ Stegstrukturen nicht kollabiert.

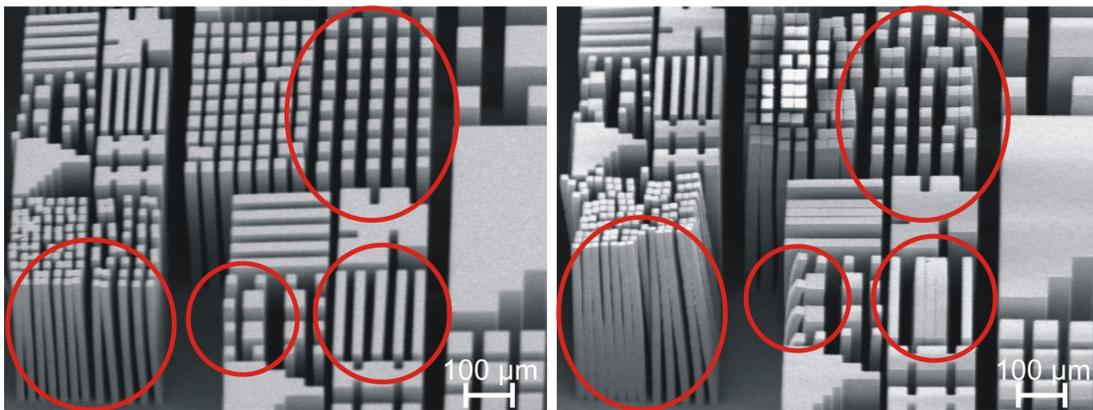


Abbildung 3.11: Kriterium Stabilität mit 5 Punkten (links) und 1 Punkt (rechts) mit verschiedenen zu bewertenden Bereichen.

Die 15 μm Säulen können durch Rückstände beim Spülen oder Trocknen zusätzlich beschädigt werden und bei alleiniger Bewertung eine schlechtere Stabilitätsbeurteilung suggerieren.

Vernetzung in unbelichteten Bereichen (Kurzbezeichnung: Reste)

Die unbelichteten Bereiche werden nach Rückständen bzw. vernetztem Resist abgesucht. Insbesondere kleine Gräben und die Seitenwände der großen Lochstrukturen werden bewertet:

1 = selbst große Bereiche sind nicht frei entwickelt,

2 - 4 \rightarrow Rückstände werden abhängig von herausgelösten Strukturflächen weniger,

5 = keine Rückstände selbst in kleinen Strukturen.

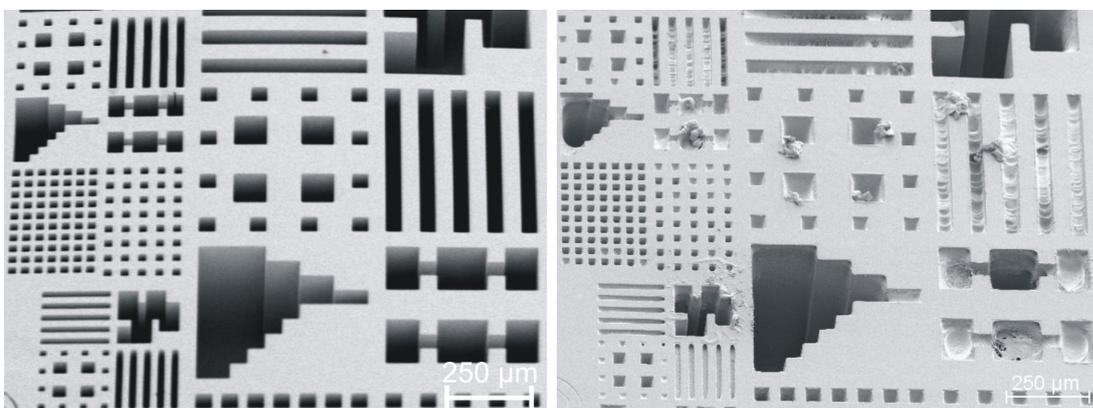


Abbildung 3.12: Kriterium Vernetzung in unbelichteten Bereichen, kurz als Reste bezeichnet, mit 5 Punkten (links) und 1 Punkt (rechts).

Die Bewertung der Vernetzung in unbelichteten Bereichen zeigt Abbildung 3.12. Aus dieser perspektivischer Sicht können auch die Seitenwände der größeren Strukturen sehr gut beurteilt werden.

Haftung

Die Haftung wird als Ausschlusskriterium eingestuft. Erfahrungsgemäß ist eine gute Haftung auf metallischen Galvanikstartschichten problematischer. Weist ein Resist bereits Haftungsprobleme auf Siliziumsubstraten auf, wird er als unbrauchbar eingestuft und nicht weiter untersucht.

Die Gesamtbeurteilung des Resists wird aus den Einzelbewertungen, mit Gewichtungsfaktoren versehen, nach Tabelle 3.7 ermittelt. Die lithographisch ebenfalls relevanten Kriterien Maßhaltigkeit und Seitenwandformabweichung werden aufgrund des hohen Zeitaufwands in der Variation der Resistzusammensetzung noch nicht bewertet. Die Formabweichung und Rauheit der Seitenwände können durch weitere Prozessoptimierungen minimiert werden [74–76].

Tabelle 3.7: Kriterien und ihre Gewichtung zur Bewertung der lithographischen Ergebnisse

Kriterium	Begutachtung	Gewichtung
Haftung	optisch	Ausschlusskriterium
Stabilität der Strukturen	REM	40 %
Vernetzung in unbelichteten Bereichen	REM	40 %
Beständigkeit im Entwickler	optisch	10 %
Häutchenbildung	optisch	5 %
Rissbildung	optisch	5 %

3.6. Untersuchungen an Resistmodifikationen

In diesem Unterkapitel werden zu Beginn verschiedene Epoxidharze und Harzmischungen, dann die Variation von PAG-Typ und PAG-Konzentration und abschließend die Wirkung des Pufferzusatzes auf ihre lithographischen Eigenschaften anhand von Mikrostrukturen mit hohem Aspektverhältnis untersucht. Die untersuchten Resistvarianten sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

3.6.1. Variation des Epoxidharzes

Für die Versuche standen zwei kommerziell erhältliche Epoxidharze für die Resiste H_0 und H_1 sowie drei weitere Epoxidharze für die Resiste H_2 , H_3 und H_4 als experimentelle Muster zur Verfügung. Das Harz in H_1 ist ein epoxidiertes Kresol-Novolakharz, die Harze in den anderen Resisten H_0 , H_2 , H_3 und H_4 sind alle epoxidierte Bisphenol-A-Novolakharze. Durch unterschiedlich verlaufene Epoxidierungsreaktionen weisen die Epoxidharze in H_0 , H_2 , H_3 und H_4 verschiedene Anteile an Diolgruppen im hochmolekularen Bereich auf.

Die lithographischen Ergebnisse (optische Bewertung) als Funktion der Tiefendosis dieser Resiste sind in den Abbildungen 3.13 bis 3.15 zusammengestellt. Alle Resiste weisen eine vergleichbare Empfindlichkeit (Tiefendosis) auf, die neben den errechneten Gesamtergebnissen (optische und REM-Auswertung) in Tabelle 3.8 aufgelistet ist.

3. Entwicklung eines hochauflösenden und reproduzierbaren Röntgenresistes

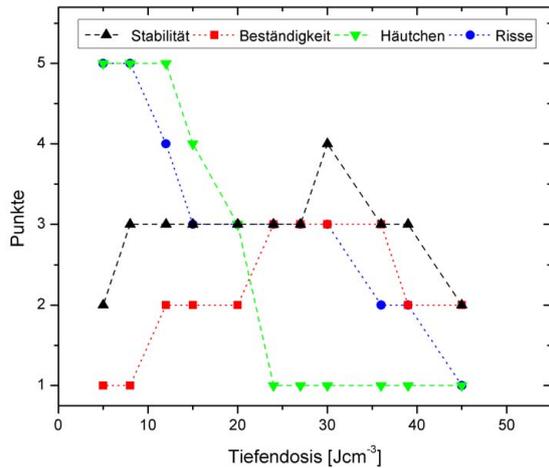


Abbildung 3.13: Optische Ergebnisse des Resistes H_0 .

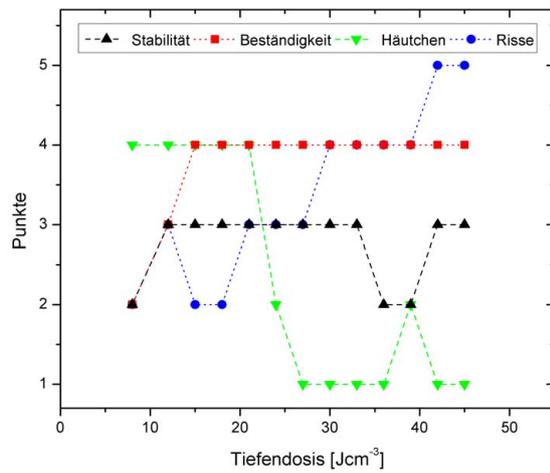
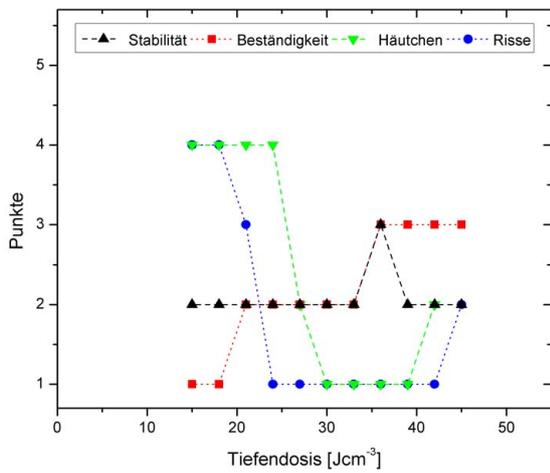


Abbildung 3.14: Optische Ergebnisse der Untersuchung des Resistes H_1 (links) und des Resistes H_2 (rechts).

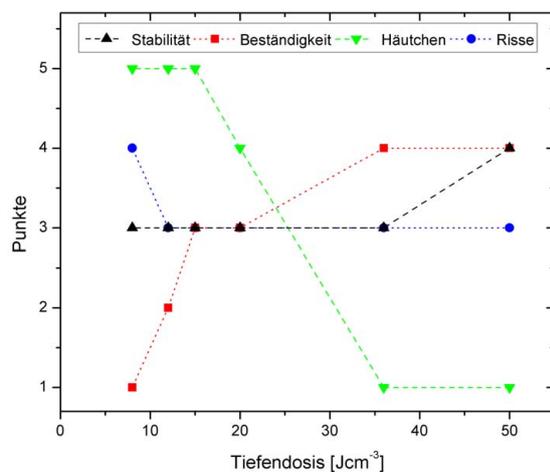
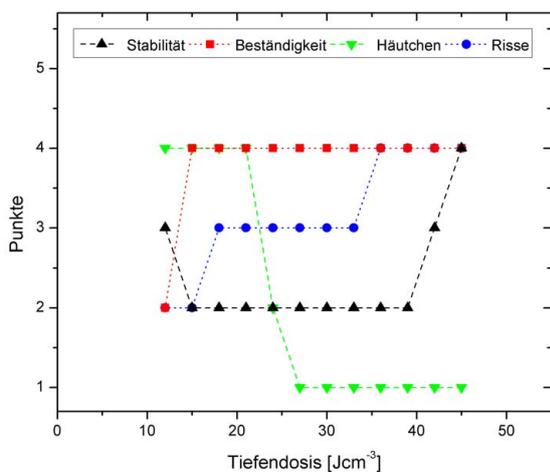


Abbildung 3.15: Optische Ergebnisse der Untersuchung des Resistes H_3 (links) und des Resistes H_4 (rechts).

Tabelle 3.8: Ergebnisse der Untersuchung fünf verschiedener Harze.

Resist	Tiefendosis	Stabilität	Reste	Beständigkeit	Häutchen	Risse	Ergebnis*
H_3	18-21 J cm ⁻³	4	3,5	4	4	3	3,75
H_4	20 J cm ⁻³	3	3	3	4	3	3,05
H_2	21 J cm ⁻³	1	3,5	4	4	3	2,55
H_0	15 J cm ⁻³	1	3	2	4	3	2,15
H_1	18-21 J cm ⁻³	1	3	1,5	4	3,5	2,13

Ergebnis* = Summe der Produkte von Einzelpunktzahl und Gewichtung

Die Resiste H_0 und H_1 zeigen eine schlechte Strukturstabilität und eine hohe Rauheit der Oberfläche. Dies weist auf einen geringen Vernetzungsgrad des gebildeten Netzwerkes hin. Der Resist H_0 zeigt bei höheren Tiefendosen nur leichte Verbesserungen der Stabilität, wohingegen die Häutchenbildung stark zunimmt. Das Kresol-Novolakharz in H_1 hat einen mit den Harzen in H_0 und H_4 vergleichbaren mittleren Epoxidgehalt. Bei diesem Harz erfolgt die Polymerisierung über eine CH₂-Gruppe zwischen den Aromaten, wobei sich verstärkt linear vernetzte Polymere bilden. Die nach der Belichtung und der Temperung vernetzenden Mesomere bilden leicht Netzwerke. Der geringe Anteil von Diolen (Epoxid- zu Diolanteilen $\approx 1 : 0,04$)⁵⁵ weist auf nur wenige Nebenreaktionen während der Polymerisation hin. Die geringe Strukturstabilität und Beständigkeit kann auf die Harzstruktur selbst zurückgeführt werden, die offensichtlich für den lithographischen Einsatz ungeeignet ist. Der Epoxid- und Diolanteil in den epoxidierten Bisphenol-A-Novolakharzen variiert wie folgt:

H_2 Epoxidgehalt (0,348 mol/100 g), Epoxidanteil : Diolanteil = 1 : 0,97,

H_0 Epoxidgehalt (0,457 mol/100 g), Epoxidanteil : Diolanteil = 1 : 0,49,

H_4 Epoxidgehalt (0,459 mol/100 g), Epoxidanteil : Diolanteil = 1 : 0,53,

H_3 Epoxidgehalt (0,502 mol/100 g), Epoxidanteil : Diolanteil = 1 : 0,27.

Eine Verbesserung der Stabilität der Resiste wird generell mit zunehmendem Epoxidgehalt der Harze beobachtet. Ausnahme ist der Resist H_0 , der trotz des mittleren Epoxidgehaltes und Diolanteils eine sehr geringe Stabilität zeigt. Dies kann nur damit erklärt werden, dass unterschiedliche Funktionalitäten (zum Beispiel im Vergleich zu H_4) vorliegen und die Diole maßgeblich an der Vernetzungsreaktion beteiligt sind, d.h. die Ausbildung eines vollständigen dreidimensionalen Netzwerkes entscheidend beeinflussen.

Der Diolanteil ist abhängig vom Molekulargewicht des Epoxidharzes. Daher werden in einer weiteren Versuchsreihe drei Fraktionen des für den Resist H_0 verwendeten Harzes, das in der erforderlichen Menge erworben werden kann, untersucht. Für die Herstellung der Fraktionsresiste **F** wird das Harz nach dem Molekulargewicht in drei Fraktionen aufgetrennt: eine niedermolekulare, eine mittelmolekulare und eine hochmolekulare Fraktion. Die Auftrennung wird am DKI durchgeführt. Details dazu sind bei Nordt [54] beschrieben. Die vom DKI hergestellten Harzfraktionen werden von MRT zu den Resisten F_n , F_m und F_h verarbeitet. Die Molekulargewichtsverteilungen der Harzfraktionen und des Ausgangsharzes sind in Abbildung 3.16 gezeigt.

⁵⁵D.h. auf 100 Epoxidgruppen kommen 4 Diole.

3. Entwicklung eines hochauflösenden und reproduzierbaren Röntgenresistes

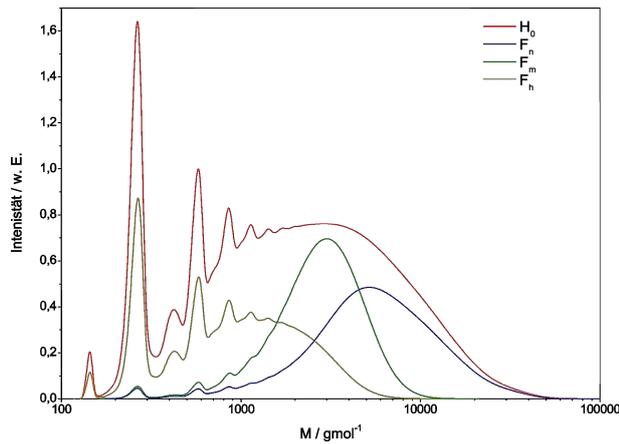


Abbildung 3.16: Die Molekulargewichtsverteilungen einer nieder-, einer mittel- und einer hochmolekularen Fraktion des Epoxidharzes aus H_0 (in Anlehnung an [54, S. 77]).

Die lithographischen Ergebnisse als Funktion der Tiefendosis dieser Resiste sind in Abbildung 3.17 und in Tabelle 3.9 zusammengefasst.

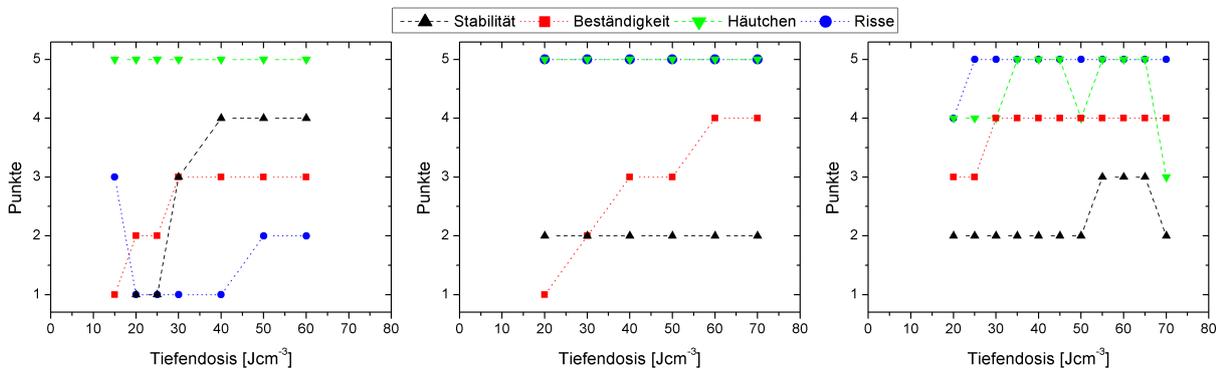


Abbildung 3.17: Optische Ergebnisse zur Untersuchung der Resiste F_n (links), F_m (mittig) und F_h (rechts).

Tabelle 3.9: Ergebnisse der Resiste mit Fraktionen des in Resist H_0 verwendeten Harzes

Resist	Tiefendosis	Stabilität	Reste	Beständigkeit	Häutchen	Risse	Ergebnis
F_n	50 J cm^{-2}	5	5	3	5	2	4,65
F_m	60-70 J cm^{-2}	3,5	3	4	5	5	3,50
F_h	55-65 J cm^{-2}	4	1,5	4	5	5	3,10
H_0	15 J cm^{-2}	1	3	2	4	3	2,15

Die Epoxidgehalte der drei Fraktionen liegen im Vergleich zum unfraktionierten Harz niedriger. Der Epoxidgehalt der Fraktionen variiert nach Tabelle 3.1 wie folgt:

F_n Epoxidgehalt (0,439 mol/100 g), Epoxidanteil : Diolanteil = 1 : 0,1,

F_m Epoxidgehalt (0,390 mol/100 g), Epoxidanteil : Diolanteil = 1 : 0,37,

F_h Epoxidgehalt (0,403 mol/100 g), Epoxidanteil : Diolanteil = 1 : 3,3.

Im direkten Vergleich der Fraktionen (Tabelle 3.9) zeigte F_n , die Fraktion mit hohem niedermolekularem Anteil, die besten Resultate. Dies entspricht der Erwartung, dass sich die niedermolekularen Anteile aufgrund des geringen Diolanteils und der größeren Beweglichkeit effektiver vernetzen. Durch die geringe Molekülgröße entsteht ein dichteres Netzwerk, das die Stabilität der Strukturen stark verbessert [54, 77]. Die Glasübergangstemperatur der Harze spiegelt

die verschiedenen Molekülgrößen wieder (Tabelle 3.2). Die geringe Glasübergangstemperatur der niedermolekularen Fraktion erschwert allerdings die Synthese des Resists. Die getrocknete Schicht kann jedoch problemlos prozessiert werden.

Die Ergebnisse der Stabilitätsuntersuchungen stimmen mit dem bei den vorherigen Resisten beobachteten Trend einer höheren Stabilität bei höherem Epoxidgehalt überein, obwohl der Epoxidgehalt aller drei Fraktionen niedriger als der des Harzes im Resist H_0 ist. Dies kann auf die höhere Reinheit der Harze zurückgeführt werden, was sich auch in den Diolanteilen der nieder- und mittelmolekularen Fraktion zeigt.

Das Molekulargewicht beeinflusst auch die Abtragsrate im Entwickler. In Übereinstimmung mit Russell zeigte der Resist F_h aus der hochmolekularen Fraktion des Epoxidharzes in H_0 eine schlechtere Entwickelbarkeit [14]. Die Zeitspanne, in der die großflächigen unbelichteten Bereiche frei entwickelt werden, korreliert eindeutig mit dem Molekulargewicht wie Tabelle 3.10 zeigt. Die geringe Entwicklungszeit der niedermolekularen Resiste ist ein Vorteil für die Prozessierung, insbesondere bei höheren Schichtdicken.

Tabelle 3.10: Entwicklungszeiten für die großflächigen Außenbereiche des Resistes H_0 und der Fraktionen F_n , F_m und F_h bei der gewählten Schichtdicke von 550 μm .

Resist	F_n	H_0	F_m	F_h
Zeit [min]	18	27	36	53

Auffällig ist auch die Zunahme der optimalen Tiefendosis der drei Resiste gegenüber H_0 , obwohl die gleiche Menge an PAG verwendet wird. Im Fall des niedermolekularen Resists F_n müssen durch die geringere Molekülgröße sehr viel mehr Moleküle vernetzt werden, um eine vergleichbare Kettenlänge zu erreichen. Dafür werden mehr Kationen benötigt, was durch eine höhere Tiefendosis bei ausreichender PAG-Konzentration erreicht wird. Im Resist H_0 werden Moleküle verschiedener Kettenlängen miteinander verknüpft, so dass sich bereits bei einer geringen Tiefendosis ein stabiles Netzwerk ausbildet. Die langkettigen Moleküle in den Resisten F_m und F_h können nur mit anderen langkettigen Molekülen vernetzen, wofür eine hohe Anzahl an Reaktionspartnern notwendig ist die durch die höhere Tiefendosis bereitgestellt werden.

Die Fraktionierung eines Epoxidharzes ist sehr aufwändig und damit auch teuer. Die vom DKI fraktionierte Harzmenge war nur ausreichend zur Herstellung von Resistmengen zur Durchführung der hier beschriebenen Untersuchungen. Eine kommerzielle Fertigung von Röntgenresisten aus fraktionierten Harzen wird aus Kostengründen nicht in Betracht gezogen.

In den nächsten Untersuchungen werden in Anlehnung an Yang et al. [40] einige Mischungen verschiedener Epoxidharze auf ihre lithographische Eignung überprüft. Um die Vorteile des hohen Epoxidgehalts und des niedrigen Molekulargewichts zu kombinieren, werden Mischungen des Harzes in H_0 mit einem niedermolekularen Bisphenol-A-Epoxidharz in verschiedenen Verhältnissen untersucht. Es wird eine Verbesserung der Stabilität und der Beständigkeit im Vergleich zum Resist H_0 erwartet. Die Resiste M_1 , M_2 bzw. M_3 enthalten 5 %, 13 % bzw. 20 % des niedermolekularen Zusatzharzes. Der Restlösungsmittelgehalt dieser Proben sinkt durch die leichtere Lösungsmitteldiffusion auf 4,4 %, 3,3 % bzw. 2,5 % bei gleichem Temperaturprogramm während der Trocknung. Die Ergebnisse aller Tiefendosen dieser Resiste sind in

3. Entwicklung eines hochauflösenden und reproduzierbaren Röntgenresistes

Abbildung 3.18 zusammengestellt. Die Resiste zeigen eine gute Stabilität über einen großen Dosisbereich.

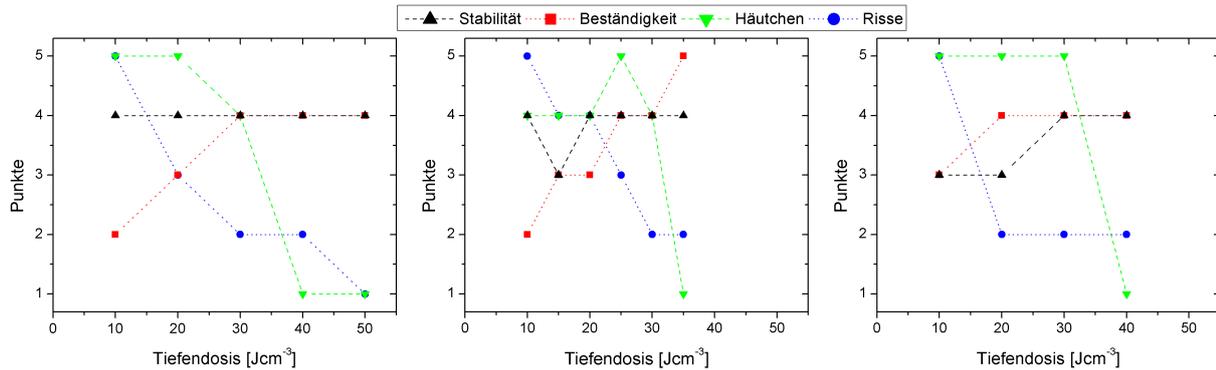


Abbildung 3.18: Optische Ergebnisse zur Untersuchung des Resistes M_1 (links), des Resistes M_2 (mitig) und des Resistes M_3 (rechts).

Die Epoxidgehalte der drei Mischungen durch Zugabe eines niedermolekularen Harzes mit hohem Epoxidgehalt variieren nach Tabelle 3.1 wie folgt:

M_3 Epoxidgehalt (0,494 mol/100 g),

M_2 Epoxidgehalt (0,486 mol/100 g),

M_1 Epoxidgehalt (0,476 mol/100 g).

Tabelle 3.11 fasst die Ergebnisse dieser Resiste zusammen. Insbesondere zeigen die Resiste eine höhere Stabilität der Strukturen im Vergleich zu H_0 .

Tabelle 3.11: Ergebnisse der Resiste aus Mischungen von Harzen zur Molekulargewichtsanpassung. Die Resiste enthalten Beimischungen von 5 % in M_1 , 13 % in M_2 und 20 % in M_3 des niedermolekularen Zusatzharzes.

Resist	Tiefendosis	Stabilität	Reste	Beständigkeit	Häutchen	Risse	Ergebnis
M_2	20 J cm ⁻³	4	2,5	3	4	4	3,30
M_1	20 J cm ⁻³	3	3	3	5	3	3,10
M_3	30 J cm ⁻³	3	2	4	5	2	2,75
H_0	15 J cm ⁻³	1	3	2	4	3	2,15

Durch Zugabe des niedermolekularen Harzes können sie in einem breiten Bereich (prozentualer Anteil des Zusatzes) optimiert werden. Im Falle von M_1 und M_2 zeigen die Resiste von 10 J cm⁻³ bis 50 J cm⁻³ eine hohe Stabilität der Stegstrukturen mit einem Aspektverhältnis von 28. Dies ergibt im Vergleich zum Resist H_0 ein breites Prozessfenster, in dem bestimmte Eigenschaften, zum Beispiel die Seitenwanddeformation, optimiert werden können. Der Resist M_2 mit 13 % Beimischung zeigt das beste Ergebnis. Aus den Untersuchungen ist ersichtlich, dass nicht der Epoxidgehalt allein die Ergebnisse beeinflusst. Die Zugabe des niedermolekularen Harzes senkt auch den Diolanteil. Das niedermolekulare Harz reagiert mit den Epoxidgruppen und den Diolen des Hauptharzes sowie untereinander. Durch die Beimischung verändern sich die physikalischen Eigenschaften des vernetzten und des unernetzten Resistes. Die sinkende Glasübergangstemperatur des unernetzten Resistes setzt der Menge an beigemischttem niedermolekularem Harz eine Obergrenze: Wie an Resist M_3 bereits zu erkennen, wird ab einem

gewissen Prozentsatz (>20 %) das Resistmaterial zu weich für die senkrechte Belichtungsanordnung, insbesondere bei hohen Schichtdicken. Die Mischung wird damit als Röntgenresist unbrauchbar.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass eine Erhöhung des Epoxidgehaltes bei gleichzeitiger Senkung des Molekulargewichtes zu einer Verbesserung der lithographischen Ergebnisse, insbesondere der Stabilität, gegenüber dem Standardresist H_0 führt.

3.6.2. Variation der Zusammensetzung und Konzentration des PAG

Das Epoxidharz aus Resist H_0 wird als Basis für die Variationen der PAG-Typen und deren Konzentrationen (siehe Tabelle 3.1) verwendet. Neben dem Standard-PAG A werden drei weitere PAG-Typen (B, C und D) in verschiedenen Konzentrationen für die Resistfertigung verwendet. PAG A, C und D liegen als Lösung in Propylencarbonat ($C_4H_6O_3$) vor, PAG B ist als Feststoff erhältlich. Die Eigenschaften der verwendeten PAG's sind in Tabelle 3.12 aufgelistet.

Tabelle 3.12: Eigenschaften der verwendeten PAG-Typen

PAG	Chemische Zusammensetzung	Besonderheit	Aggregatzustand
A	Triarylsulfoniumhexafluoroantimonat	Standard in SU-8	flüssig
B	Triarylsulfoniumsalz	antimonfrei	kristallin
C	Triarylsulfoniumsalz	antimonfrei	flüssig
D	Diaryliodoniumsalz	antimonfrei	flüssig

Eine hohe Absorption der Photonen hat den Vorteil hoher Empfindlichkeit. Die Menge und die Stärke der gebildeten Lewis-Säure steuern den Ablauf der Vernetzungsreaktion. PAG B und C enthalten nur Elemente bis zur Kernladungszahl $Z=16$, während PAG A Antimon (Sb) mit $Z=51$ und PAG D Iod (I) mit $Z=53$ enthalten. Durch die leichteren Elemente ist für PAG B und C zwar eine geringere aber dafür über die Höhe gleichmäßigere Absorption und damit Vernetzung zu erwarten. Die Absorptionseigenschaften der vier PAG-Typen werden in Unterkapitel 3.7 eingehend untersucht und diskutiert.

Der Resist C wird wegen seiner zu geringen Empfindlichkeit nach den Vortests an dünnen Schichten (50 μm) für die Belichtungen mit Dosisvariationen ausgeschlossen. Selbst bei einer Tiefendosis von 400 J cm^{-3} weist der Resist noch eine sehr raue Oberfläche auf, woraus auf eine schwache Vernetzung geschlossen werden kann. Von den Resisten mit deutlich höherer PAG-Konzentration werden 550 μm dicke Schichten für die Untersuchungen vorbereitet. In den Vortests zeigen die Resiste C^4 und C^5 (4- bzw. 5-fache Menge an PAG) nach der Belichtung über einen weiten Dosisbereich eine sehr schlechte Haftung auf den Siliziumsubstraten. Die hohe PAG-Konzentration führt bei der Vernetzungsreaktion zu hohen Spannungen in den großflächigen Strukturen, wodurch sich diese vom Substrat lösen. Die beiden Resiste werden darum aus der Bewertung in den weiteren Versuchen ausgeschlossen.

Die Resiste mit PAG B zeigen Verbesserungen der Ergebnisse im Vergleich zu H_0 , während die Ergebnisse der Resiste mit PAG D keine Verbesserungen zeigen. Die Ergebnisse aller Tie-

3. Entwicklung eines hochauflösenden und reproduzierbaren Röntgenresistes

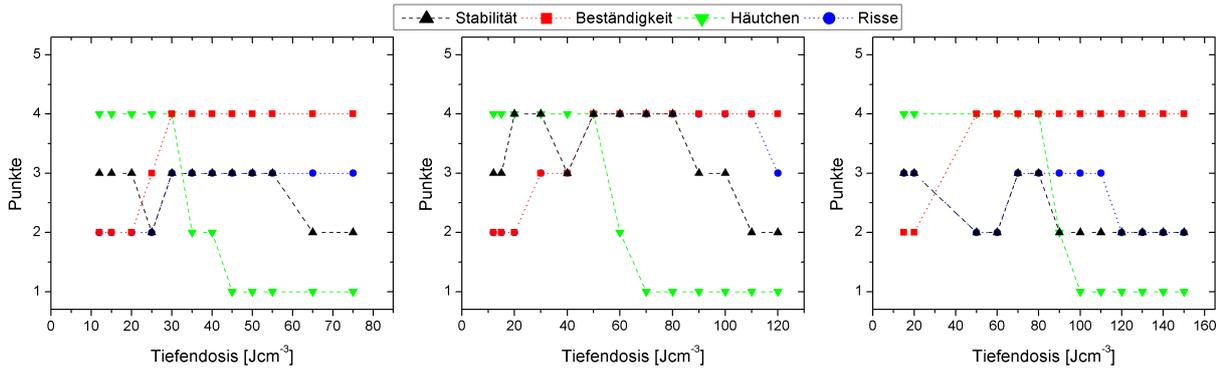


Abbildung 3.19: Optische Ergebnisse zur Untersuchung des Resistes B (links), des Resistes $B^{1/2}$ (mitig) und des Resistes $B^{1/4}$ (rechts).

fendosen dieser Resiste sind in Abbildung 3.19 und Abbildung 3.20⁵⁶ dargestellt. Daraus kann man ableiten, dass der PAG nicht nur durch Absorption des Lichtes für die Generation der nötigen Kationen für die katalytische Vernetzungsreaktion sorgt, sondern auch den Ablauf der Vernetzungsreaktion beeinflusst.

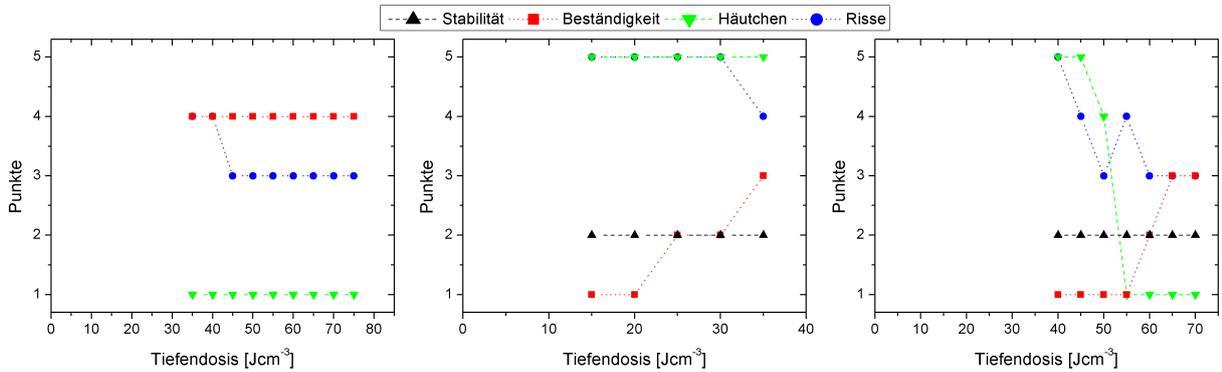


Abbildung 3.20: Optische Ergebnisse zur Untersuchung des Resistes $D^{5/2}$ (links), des Resistes D (mitig) und des Resistes $D^{1/2}$ (rechts).

Die Abhängigkeit der lithographischen Eigenschaften von dem verwendeten PAG und der PAG-Konzentration (als oberer Index angegeben), wie von Boey und Desta et al. beschrieben, wird auch in diesen Versuchen beobachtet [45, 60, 61]. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.13 aufgelistet. Die Zunahme der optimalen Tiefendosis bei Abnahme der PAG-Konzentration zeigt sich

Tabelle 3.13: Ergebnisse der Resiste mit verschiedenen PAG und PAG-Konzentrationen

Resist	Tiefendosis	Stabilität	Reste	Beständigkeit	Häutchen	Risse	Ergebnis
$B^{1/2}$	50 J cm^{-3}	5	4	4	4	4	4,40
B	30 J cm^{-3}	5	2	4	4	3	3,55
$D^{1/2}$	40 J cm^{-3}	4	1	1	5	5	2,60
$B^{1/4}$	$70\text{-}80 \text{ J cm}^{-3}$	1	3	4	4	3	2,35
D	$20\text{-}25 \text{ J cm}^{-3}$	3	1	1,5	5	5	2,25
$D^{5/2}$	35 J cm^{-3}	3,5	1	4	1	4	2,00

deutlich an den Resisten mit PAG B und bei den Resisten D und $D^{1/4}$. An Resist $D^{5/2}$ wird die

⁵⁶Die starken Reste des Resistes $D^{5/2}$ beeinflussen selbst bei geringen Tiefendosen die Stabilität der Stegstrukturen. Daher wird auf die optische Bewertung verzichtet.

von Boey beschriebene Abschwächung der Vernetzung bei höheren PAG-Konzentrationen beobachtet. Bei diesem Resist, der eine sehr hohe Empfindlichkeit hat, werden stabile Strukturen erst bei einer im Vergleich zur Standardkonzentration höheren Dosis erhalten. Die Häutchenbildung hat sich im Vergleich zu *D* stark verschlechtert. PAG *D* weist bei allen Konzentrationen starke Reste und nur bei der 2,5-fachen Konzentration eine gute Oberflächenrauheit auf. PAG *C* zeigt, dass nicht jeder PAG mit Elementen niedriger Kernladungszahl sich für die Röntgenlithographie eignet. PAG *B* weist die erwartete geringe Empfindlichkeit auf, insbesondere im Vergleich zu den Resisten *D* und *H₀*, der PAG *A* mit der Standardkonzentration enthält. Zudem erzielt PAG *B* sehr gute Ergebnisse bezüglich der Stabilität bei der Standardkonzentration des PAG und der halben Konzentration. Der Resist *B^{1/2}* zeigt das zweitbeste Gesamtergebnis aller untersuchten Resiste. Eine mögliche Ursache kann die homogene Verteilung der Dosis über die Resisthöhe durch das geringere Verhältnis von Oberflächen- zu Tiefendosis sein.

3.6.3. Verwendung eines Pufferzusatzes

Neben den Variationen der PAG-Typen und der PAG-Konzentrationen soll ein chemischer Zusatz die Empfindlichkeit und den Ablauf der Vernetzungsreaktion gezielt beeinflussen. Die Firma MRT setzte dem Resist einen neuen Zusatzstoff zu, der die lithographischen Eigenschaften verbessern soll. Die Pufferfunktion besteht im Wesentlichen in dem Abfangen von Kationen. Dadurch wird eine Reduzierung der Empfindlichkeit und eine kontrollierter ablaufende Vernetzungsreaktion erwartet. Eine geringere Empfindlichkeit mit Blick auf eine definiertere Einbringung der Tiefendosis kann vorteilhaft für die Verbesserung der lithographischen Ergebnisse und ihre Reproduzierbarkeit sein. Ein kontrollierter Ablauf der Vernetzungsreaktion sollte sich zudem positiv auf die Stabilität und die Kantensteilheit auswirken und die Diffusion der entstehenden Säure in unbelichtete Bereiche unterdrücken. Zum Test des Puffers werden die Resiste (*P*, *P_{5/2}* und *P_{1/4}*, *P_{1/4}^{5/2}*, siehe Tabelle 3.1), die das Harz des Resistes *H₀* enthalten, untersucht. Die Ergebnisse aller Tiefendosen dieser Resiste sind in den Abbildungen 3.21 bis 3.22 dargestellt. Die Ergebnisse (Tabelle 3.14) zeigen auch hier Verbesserungen im Vergleich zum Resist *H₀*.

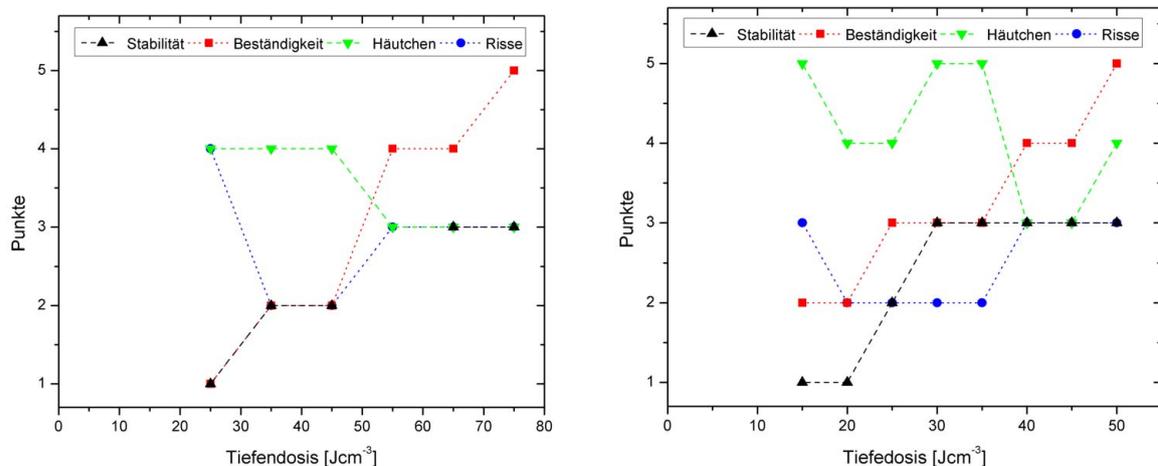


Abbildung 3.21: Optische Ergebnisse zur Untersuchung des Resistes *P* (links) und des Resistes *P^{5/2}* (rechts).

3. Entwicklung eines hochauflösenden und reproduzierbaren Röntgenresistes

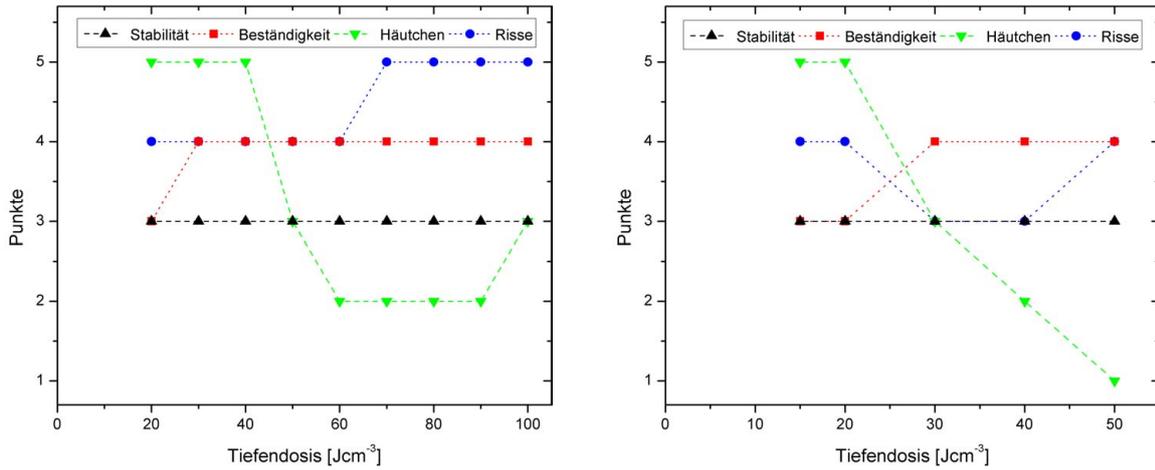


Abbildung 3.22: Optische Ergebnisse zur Untersuchung des Resistes $P_{1/4}$ (links) und des Resistes $P_{5/2}$ (rechts).

Tabelle 3.14: Ergebnisse der Resiste mit verschiedenen Pufferkonzentrationen bei jeweils zwei PAG-Konzentrationen.

Resist	Tiefendosis	Stabilität	Reste	Beständigkeit	Häutchen	Risse	Ergebnis
$P_{1/4}^{5/2}$	20-30 J cm^{-3}	3	3	3,5	4	3,5	3,30
$P_{5/2}^{5/2}$	50 J cm^{-3}	3	3	5	4	3	3,25
$P_{1/4}$	40 J cm^{-3}	2	3	4	5	4	2,85
P	65-75 J cm^{-3}	3	2	4,5	3	3	2,75

Aus Tabelle 3.14 wird ersichtlich, dass die optimale Tiefendosis sich als Funktion der Konzentration des Pufferzusatzes erhöht. Die verbesserte Stabilität und Beständigkeit lassen auf einen höheren Vernetzungsgrad bei höherer Pufferkonzentration schließen. Durch Erhöhung der PAG-Konzentration kann die Empfindlichkeit wieder gesteigert werden, ohne die Vernetzung in unbelichteten Bereichen zu verstärken.

3.6.4. Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse

Die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen zur Resistmodifikation können wie folgt zusammengefasst werden: Die starken Schwankungen in der Harzsynthese bei der Fertigung sind die Ursache für nicht reproduzierbare Ergebnisse verschiedener Resistchargen. Dies belegen die Ergebnisse der Resistgruppe H. Der Resisthersteller ist also gefordert eine Eingangskontrolle des Harzes und die Anpassung des Epoxidgehaltes vorzunehmen, um ein reproduzierbares, industriellen Ansprüchen genügendes Qualitätsprodukt zu liefern. Die vorgestellten Ergebnisse mit Harzmischungen zeigen, dass dies durch die Erhöhung der niedermolekularen Anteile im Harz und der damit verbundenen Steigerung des Epoxidgehalts bei gleichzeitiger Senkung des Diolanteils erreicht werden kann.

Die PAG-Typen sind in reproduzierbarer, hoher Qualität am Markt erhältlich. Bis auf PAG C sind die PAG-Typen für die lithographische Anwendung geeignet. Die optimale PAG-Konzentration ist vom PAG-Typ abhängig und die Konzentration hat einen starken Einfluss auf die Qualität der Strukturen. Jedoch kann aus den beiden PAG-Typen B und D kein eindeutiger Trend abgeleitet werden: Eine verbesserte Absorption durch höhere Kernladungszahlen resul-

tiert nicht unmittelbar in einer niedrigeren Mindestdosis. Die Bildung der Lewis-Säure und die chemische Reaktion sind ebenso wichtig.

Der Pufferzusatz setzt die Empfindlichkeit der Resiste und zeigt eine deutlich verbesserte Beständigkeit. Dies weist auf die Bildung eines stabileren Netzwerkes hin und deutet an, dass die Kontrolle der der Bestrahlung folgenden Vernetzungsreaktion entscheidend für die lithographische Qualität ist.

Diese Trends werden in einem weiteren Resist überprüft. Für diese Untersuchung wird ein Resist mit einer mittleren Beimischung des niedermolekularen Zusatzharzes zum Harz in H_0 , einem Pufferzusatz mit 1/2-facher Konzentration und PAG A in der Standardkonzentration hergestellt. Die Ergebnisse für alle Tiefendosen sind in Abbildung 3.23 und in Tabelle 3.15 gezeigt.

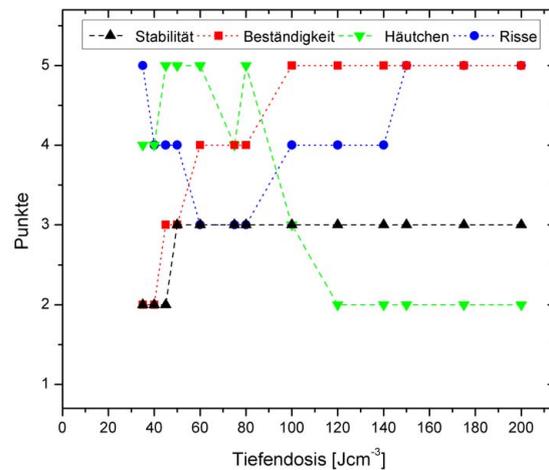


Abbildung 3.23: Optische Ergebnisse zur Untersuchung des Resistes mr-X.

Tabelle 3.15: Ergebnis des neuen Negativresistes mr-X

Resist	Tiefendosis	Stabilität	Reste	Beständigkeit	Häutchen	Risse	Ergebnis
mr-X	80 J cm ⁻³	3	2,5	4	5	3	3,00

Der Resist, der mit dem Namen mr-X bezeichnet wird, zeigt wie auch die anderen Mischungen eine gegenüber dem Resist H_0 verbesserte Stabilität. Der Pufferzusatz verbessert die Beständigkeit und die Häutchenbildung gegenüber M_2 und H_0 . Die Rissbildung bleibt im Vergleich zum Resist H_0 unverändert. Die optimale Tiefendosis betrug 80 J cm⁻³ und liegt damit höher als aus den vorherigen Versuchen erwartet. Die Ergebnisse aller untersuchten Resiste sind in Tabelle A.2 in Anhang A.3 zusammengefasst.

3.7. Absorptionseigenschaften ausgewählter Resiste

Die Absorptionseigenschaften der Resiste, insbesondere derer mit verschiedenen PAG-Typen und Konzentrationen des PAG, werden in diesem Abschnitt näher betrachtet. Es werden Messungen der Absorption für UV- und für Synchrotronstrahlung in den Abschnitten 3.7.1 und 3.7.2 vorgestellt. Die Absorptionsänderung durch den Pufferzusatz kann nicht berechnet werden, da die Zusammensetzung des Puffers (siehe Fußnote 46) nicht bekannt ist. Neben den

3. Entwicklung eines hochauflösenden und reproduzierbaren Röntgenresistes

theoretischen Betrachtungen werden in Abschnitt 3.7.3 Ergebnisse von Transmissionsmessungen vorgestellt. Die Transmission der Resiste ist zudem für Anwendungen als Röntgenoptiken für verschiedene Energiebereiche [69] interessant. Über die Empfindlichkeit und den Kontrast von ausgewählten Resisten wird in Abschnitt 3.7.4 berichtet. Die experimentelle Bestimmung der Absorption sowie die Gradationsexperimente werden auch für den kommerziell erhältlichen SU-8 als Referenz durchgeführt. Tabelle 3.16 listet die in den folgenden Experimenten verwendeten Resiste auf.

Tabelle 3.16: Zuordnung der Resiste zu den Untersuchungsmethoden der Absorptionseigenschaften

PAG	Röntgenabsorption	Transmissionsmessungen	Gradationsexperimente
A	H_0	SU-8, mr-X	$H_0, M_2, \text{SU-8}, P_{1/4}, P_{1/4}^{5/2}, \text{mr-X}$
B	$B, B^{1/2}, B^{1/4}$	B	$B^{1/2}, B^{1/4}$
C	C^5, C^4, C	C^5, C^4	C^5, C^4
D	$D^{5/2}, D, D^{1/2}$	$D^{5/2}, D, D^{1/2}$	

3.7.1. UV-Vis-Absorption der PAG-Typen

Zur Messung der UV-Absorption werden UV-Vis-Spektren aufgenommen. Darin wird über den Wellenlängenbereich von 220 nm bis 500 nm der konzentrationsabhängige Absorptionskoeffizient gemessen. In der UV-Vis-Spektroskopie wird häufig die Extinktion E , erhalten aus dem Lambert-Beerschen Gesetz (Gleichung 2.5), verwendet, da hier die Konzentration der Lösung explizit enthalten ist:

$$E = \epsilon_{mol} \cdot c \cdot d. \quad (3.1)$$

Dabei beschreibt c [mol L^{-1}] die molare Konzentration der Lösung, d [cm] die Messlänge und ϵ_{mol} [$\text{L cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$] den molaren Extinktionskoeffizienten. Um die Verdünnung zu berücksichtigen, wird die Extinktion mit dem Verhältnis der Lösungen multipliziert. Die UV-Vis-Absorptionsspektren der PAG-Typen in Abbildung 3.24 für den ultravioletten und visuellen Spektralbereich wurden von MRT zur Verfügung gestellt. Für die Aufnahme der Spektren werden die PAG-Typen in Acetonitril $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ gelöst. Im Falle dieser Spektren ist der Absorptionskoeffizient auf die Masse der PAG bezogen dargestellt.

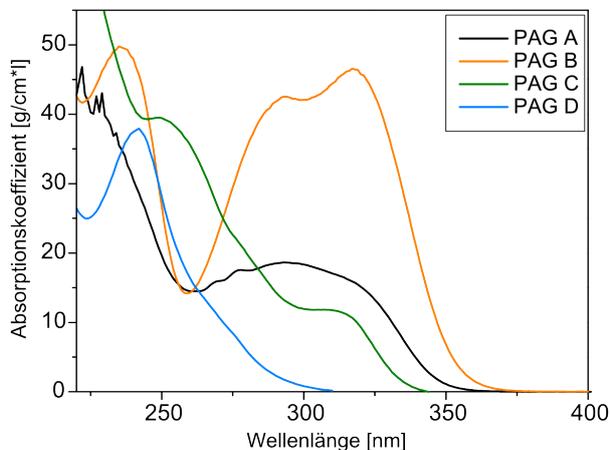


Abbildung 3.24: UV-Vis-Absorptionsspektren der PAG A, B, C und D. Im Falle der in Lösung erhältlichen PAG-Typen sind die Spektren auf den aktiven PAG-Anteil in der Lösung normiert [46].

Alle PAG-Typen zeigen eine geringe Absorption im Bereich der i- und h-Linie des Quecksilbers (365 nm / 405 nm). Die PAG A oder B enthaltenden Resiste können mit der i-Linie strukturiert

werden. PAG C bzw. D zeigen hier eine zu geringe Absorption, so dass keine Strukturierung mit Wellenlängen über 355 nm bzw. 325 nm möglich ist.

3.7.2. Röntgenabsorption der Resiste

Im Gegensatz zur UV-Lithographie lösen in der Röntgentiefenlithographie nur wenige der Primärphotonen den Zerfall des PAG direkt aus. Nach Schütz tragen stattdessen die durch Photonenabsorption entstehenden Sekundärelektronen den Großteil zur Aufspaltung der PAG-Moleküle bei [58]. Die untersuchten PAG-Typen enthalten verschiedene, zum Teil schwere, Elemente. Deren Röntgenabsorption ist gerade für hochenergetische Photonen sehr unterschiedlich und beeinträchtigt damit das Verhältnis von Oberflächen- zu Tiefendosis der verschiedenen PAG-Typen. Dieser Effekt kann anhand der Massenabsorptionskoeffizienten quantitativ erfasst und in der Dosisberechnung berücksichtigt werden.

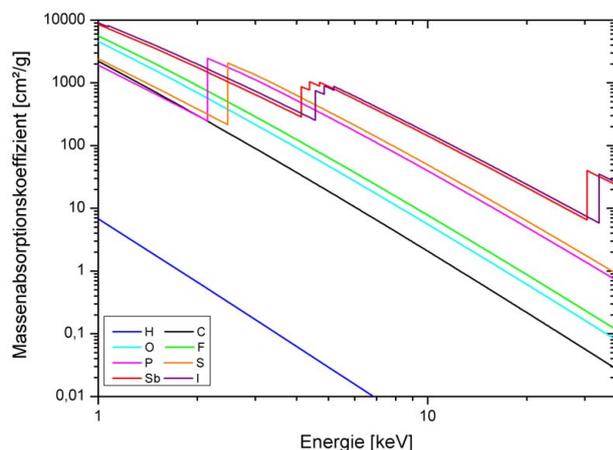
Die Massenabsorptionskoeffizienten können der Datenbank XCOM entnommen werden [78]. Diese Datenbank ermöglicht die Berechnung der Absorptionskoeffizienten sowohl von einzelnen Elementen als auch von chemischen Verbindungen, deren stöchiometrische Anteile bekannt sind. Die Elektronenbindungsenergien aller in den PAG enthaltenen Elemente listet Tabelle A.3 in Anhang A.4 nach Attwood auf, während Tabelle 3.17 die für die Belichtungen am Dipolstrahlrohr relevanten Bindungsenergien aufführt [30].

Tabelle 3.17: Elektronenbindungsenergien nach Attwood für die Elemente des PAG für den relevanten Energiebereich der Synchrotronstrahlung am Dipolstrahlrohr [30].

Element	K_1 (1s)	L_1 (2s)	L_2 ($p_{1/2}$)	L_3 ($2p_{3/2}$)
15 P	2,15 keV	(189 eV)	(136 eV)	(135 eV)
16 S	2,47 keV	(230,9 eV)	(163,6 eV)	(162,5 eV)
51 Sb	(30,49 keV)	4,70 keV	4,38 keV	4,13 keV
53 I	(33,17 keV)	5,19 keV	4,85 keV	4,56 keV

In Abbildung 3.25 sind die Massenabsorptionskoeffizienten aller in den verschiedenen PAG-Typen enthaltenen Elemente als Funktion der Photonenenergie im relevanten Spektralbereich der Röntgentiefenlithographie aufgetragen. Es fallen insbesondere die Kanten (L_3 , L_2 , L_1 und K) des Antimon und des Iod auf.

Abbildung 3.25: Massenabsorptionskoeffizienten der in den verschiedenen PAG enthaltenen Elemente.



3. Entwicklung eines hochauflösenden und reproduzierbaren Röntgenresistes

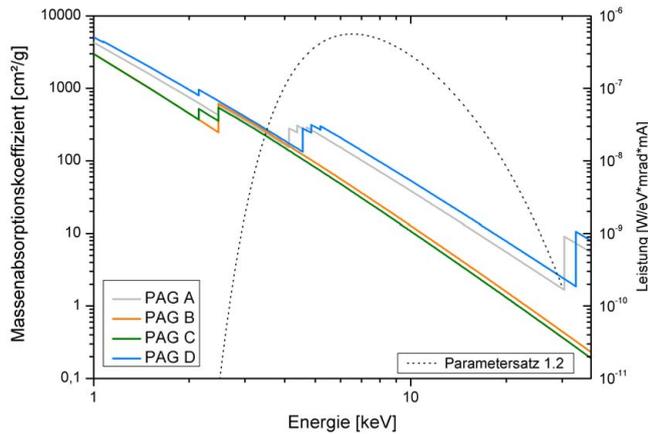


Abbildung 3.26: Massenabsorptionskoeffizienten der PAG A, B, C und D und die spektrale Leistungsverteilung des Dipolstrahlrohres mit Parametersatz 1.2.

Die Massenabsorptionskoeffizienten der PAG-Typen zeigt Abbildung 3.26. Dabei sind deutlich die Absorptionskanten der schweren Elemente zu erkennen. Das Intensitätsmaximum der Synchrotronstrahlung am Dipol- bzw. WLS-Strahlrohr liegt nach Abschnitt 2.2.1 für den Parametersatz 1.2 bei 6,25 keV bzw. 7 keV. Die spektrale Leistungsverteilung ist in Abbildung 3.26 für die Bestrahlungsbedingungen der hier durchgeführten Experimente am Dipolstrahlrohr dargestellt. Hieraus ist leicht zu erkennen, dass der Unterschied in den Empfindlichkeiten der PAG-Typen durch die Absorptionskanten zwischen 4,1 keV und 5,2 keV hervorgerufen wird.

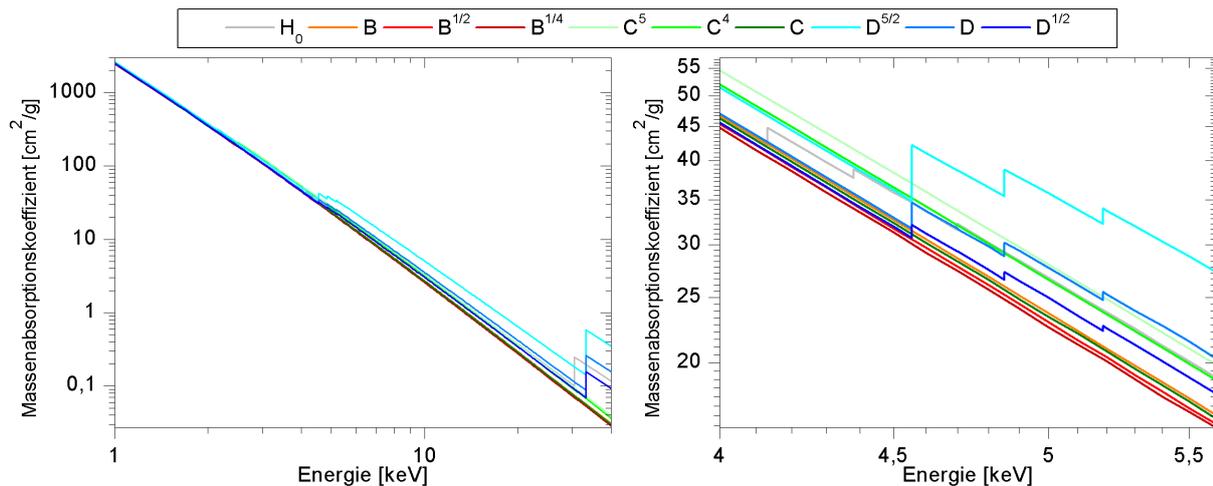


Abbildung 3.27: Massenabsorptionskoeffizienten der verschiedenen Resiste von 1 keV–40 keV Photonenenergie (links) und im Energiebereich der relevanten Absorptionskanten von 4–5,6 keV (rechts).

Die Absorptionskoeffizienten der mit den vier verschiedenen PAG-Typen hergestellten Resiste und deren untersuchten Konzentrationen sind in Abbildung 3.27 dargestellt. Der für die unterschiedlichen Absorptionskanten relevante Energiebereich von 4 keV bis 5,6 keV ist in dem rechten Graphen vergrößert dargestellt. Die höchste Absorption zeigt Resist $D^{5/2}$, während Resist $B^{1/4}$ die geringste Absorption aufweist.

Nach diesen Berechnungen weisen PAG C und PAG B eine ähnliche, im Vergleich zu PAG A bzw. D geringere Absorption auf. Wie die Versuche in Abschnitt 3.6.2 zeigen, vernetzen Resiste mit PAG C erst bei wesentlich höheren Tiefendosen und PAG-Konzentrationen als Resiste mit PAG B. Aufgrund der fast identischen Photonenabsorption des PAG C und des PAG B kommen mehrere Ursachen als Erklärung in Frage: Die Moleküle des PAG B bilden eine stärkere Lewis-Säure, die bereits bei geringer Kationenanzahl eine starke Vernetzung bewirkt. Die zweite Ursa-

che könnte eine stärkere Wechselwirkung der entstehenden Sekundärelektronen mit den PAG-Molekülen sein, die zur effektiveren Vernetzung bei gleicher Tiefendosis führen. Des Weiteren könnte der Diffusionskoeffizient der Lewis-Säure des PAG B höher sein und damit eine stärkere Vernetzung erreichen. Die Unterschiede zwischen PAG A und D in der Absorption sind ebenfalls gering, wie die benötigten Tiefendosen in Tabelle 3.8 in Abschnitt 3.6.1 und Tabelle 3.13 in Abschnitt 3.6.2 zeigen. Daraus geht zumindest hervor, dass die Summe der einzelnen Ursachen für diese beiden PAG-Typen vergleichbar ist.

3.7.3. Messung der Röntgentransmission

Die theoretisch berechneten Absorptionskoeffizienten werden mit experimentell ermittelten Daten aus Transmissionsmessungen verglichen. Abweichungen werden durch das in den Berechnungen unberücksichtigte Lösungsmittel und die dem Resist beigefügten Additive erwartet. Die Messungen werden an der mySpot-Beamline⁵⁷ am BESSY II durchgeführt. Proben der in Tabelle 3.16 aufgelisteten Resiste, die mit einer Tiefendosis von 20 J cm^{-3} bestrahlt und nach den zuvor definierten Parametern prozessiert wurden, werden für die Messungen wie folgt präpariert. In einer 30 % Kaliumhydroxidlösung (KOH) wird das Siliziumsubstrat ($525 \mu\text{m}$) bei einer Badtemperatur von $55 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgelöst. Die gespülten und getrockneten Resistproben werden zur einfacheren Handhabung in PMMA-Halterungen mit einer Öffnung von 4 mm Durchmesser eingebaut und ihre Resistdicke vermessen.

Die wellenlängenabhängigen Transmissionsmessungen erfolgen im Singlebunch-Modus (Speicherringströme bis zu 20 mA) des Speicherringes BESSY II. Die geringen Speicherringströme erlauben Messungen mit vernachlässigbarer Erwärmung der Probe und des Monochromators. Zur Messung der Intensität I_0 wird der Energiebereich ohne Resistprobe mit Luft als absorbierendes Medium durch den Monochromator abgetastet. Die Intensitäten werden durch Messung der Ströme in Ionisationskammern vor und hinter der Probe ermittelt. Aus dem Quotienten der Intensitäten $I(\lambda)$ und $I_0(\lambda)$ erhält man die Transmission $T(\lambda)$ als Funktion der Wellenlänge. Der lineare Absorptionskoeffizient ergibt sich nach Gleichung 2.5 in Unterkapitel 2.2 aus

$$\mu(\lambda) = \frac{\ln(T(\lambda))}{d}. \quad (3.2)$$

Die größte Fehlerquelle bei der Bestimmung der Absorption resultiert aus der Messung der tatsächlichen Probendicke. Durch das Ablösen vom Siliziumsubstrat weisen einige der Proben eine inhomogene Dicke auf. Für die Dickenmessung wird ein Fehler von 2 % abgeschätzt und für die Intensitätsmessung ein Fehler von 1 % übernommen [33, 79].

Abbildung 3.28 zeigt die gemessene Absorption, die aus den Intensitätsmessungen und der Dicke der Proben zurückgerechnet wird. Deutlich sind die Absorptionskanten des Iods im Resist $D^{5/2}$ und schwächer in den Resisten D und $D^{1/2}$ zu sehen. Die Absorptionskanten des Antimons in den Resisten SU-8 und mr-X sind so schwach, dass sie nur schwer im Rauschen der Messungen zu finden sind. Die Messungen spiegeln im wesentlichen die Ergebnisse der Berechnungen im vorherigen Abschnitt wieder. Der kommerziell erhältliche SU-8 zeigt eine

⁵⁷Weiterführende Informationen sind [79] zu entnehmen.

3. Entwicklung eines hochauflösenden und reproduzierbaren Röntgenresistes

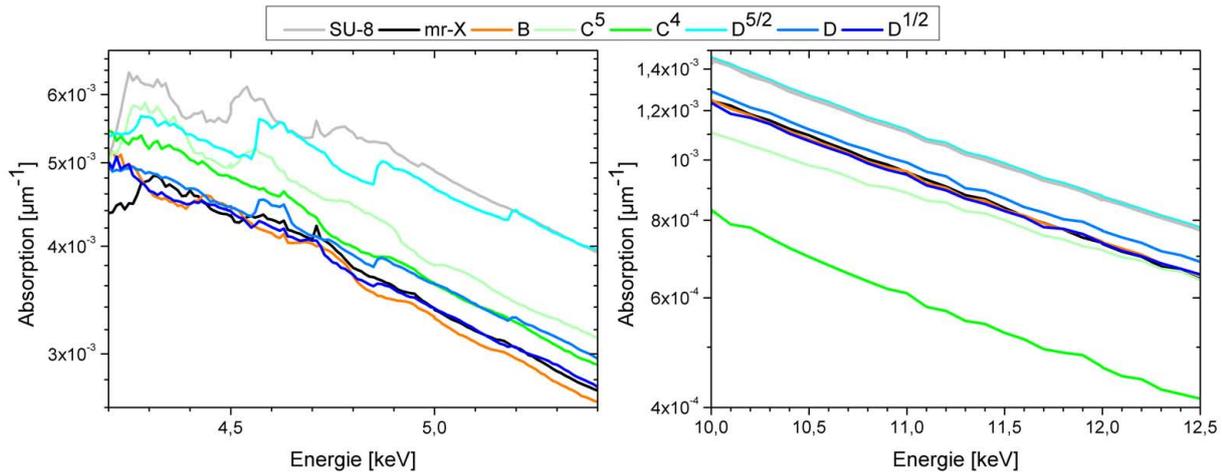


Abbildung 3.28: Absorption verschiedener Resiste erhalten aus Transmissionsmessungen im Bereich der L-Absorptionskanten des Antimons und des Iods (links) und in einem höheren Energiebereich außerhalb der Absorptionskanten (rechts).

stärkere Absorption als der Resist H_0 in den Messungen. Dies weist auf eine im Vergleich höhere PAG-Konzentration hin. Der Resist mr-X zeigt die für H_0 erwartete Absorption. Dies zeigt, dass der Pufferzusatz keine schweren Elemente enthält und seine Funktion primär auf die Beeinflussung der chemischen Vernetzungsreaktion beschränkt ist.

3.7.4. Empfindlichkeit und Kontrast ausgewählter Resiste

Die Röntgenbelichtungen zur Bestimmung der Empfindlichkeit und des Kontrastes werden auf Graphit- oder Glaskohlenstoff-Maskenmembranen als Rückseitenbelichtungen durchgeführt. Die Durchführung und Auswertung sind in Abschnitt 2.2.2 näher ausgeführt worden. Die Resistschichtdicke beträgt wie in allen bisherigen Versuchen $550 \mu\text{m}$. Die verwendete Lochmaske ermöglicht die Belichtung mit 27 verschiedenen Oberflächendosen und liefert eine hohe Dichte an Datenpunkten im Anstieg der Gradationskurve. Damit wird die Bestimmung der Steigung genauer.

Bei der zugehörigen Belichtungsanordnung wird die sogenannte Rückseitenbelichtung eingesetzt, also das Substrat zum einfallenden Synchrotronstrahl direkt hinter der Maske positioniert und die Substratkühlung des Röntgenscanners kühlt direkt die Resistoberfläche. Um die Wärmelast möglichst gering zu halten, wird ein Kohlenstoffvorfilter mit einer Dicke von $160 \mu\text{m}$ in den Strahl eingebracht. Nach Tabelle 3.18 führt eine mittlere Scangeschwindigkeit von 30 mm s^{-1} nur zu einem geringen Temperaturanstieg, verkürzt jedoch die Belichtungszeit im Vergleich zu 50 mm s^{-1} aufgrund der geringen Anzahl an Umkehrpunkten der Scanbewegungen. Die Belichtungen werden zwischen 185 mA - 160 mA Speicherringstrom durchgeführt, da in Gradationsbestimmungen mit H_0 von Seliger ein Anstieg der Empfindlichkeit und des Kontrastes bei Steigerung des Speicherringstromes beobachtet wurde [80]. Das Röntgenspektrum der Substratkonfiguration (Parametersatz 1.3) ist in Abschnitt 2.2.1 zu sehen. Die kompletten Werte der Gradationskurven sind in Anhang A.4 zusammengestellt.

Bei den ersten Gradationsmessungen wird eine hohe Inhomogenität der Resistschichten beobachtet. Diese kann auf die Porosität des Graphitsubstrates (ZEE-2 von Poco Graphite, Inc.)

Tabelle 3.18: Temperaturen im Resist hinter den Absorberstrukturen bei verschiedenen Speicherringströmen am Dipolstrahlrohr (Graphitvorfilter: 160 μm , Scangeschwindigkeit: 30 mm s^{-1}) [68].

Speicherringstrom [mA]	T_m [$^{\circ}\text{C}$]	ΔT [K]
172	21,2	0,5
217	21,4	0,5
275	21,6	0,7

zurückgeführt werden. In den weiteren Versuchen werden sie deshalb gegen Glaskohlenstoffsubstrate aufgrund der besseren Homogenität ausgetauscht. Durch die beiden Substratmaterialien werden die Empfindlichkeit und der Kontrast, wie am Beispiel des Resists M_2 gezeigt (Abbildung 3.29), nicht verändert.

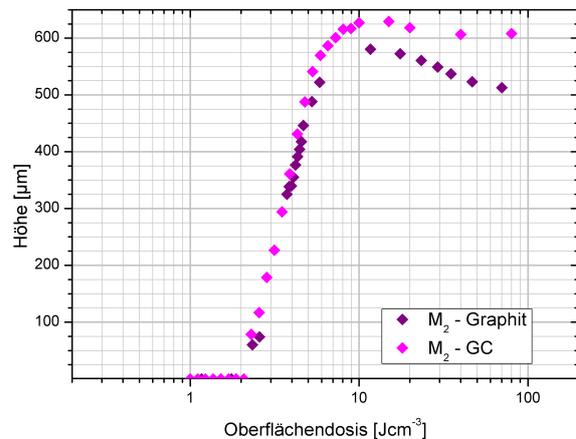


Abbildung 3.29: Gradationskurven des Resistes M_2 auf dem Substratmaterial Graphit und Glaskohlenstoff.

Tabelle 3.19 listet den Kontrast γ und die Empfindlichkeit D_0 auf. Die Gradationskurven sind im Rahmen der Messgenauigkeit gleich.

Tabelle 3.19: Variation des Substratmaterials am Beispiel des Resistes M_2

Substrat	γ [$\mu\text{m J}^{-1} \text{cm}^{-3}$]	D_0 [J cm^{-3}]
Graphit	1310 ± 50	$2,2 \pm 0,2$
Glaskohlenstoff	1330 ± 20	$2,07 \pm 0,06$

Abbildung 3.30 veranschaulicht die Gradationskurven von Resisten mit den PAG-Typen A, B und C. Tabelle 3.20 stellt die daraus erhaltenen Werte für γ und D_0 zusammen.

Der Resist H_0 zeigt einen besseren Kontrast und eine leicht höhere Empfindlichkeit als SU-8. Einen hohen Kontrast zeigen die Resiste $B^{1/2}$ und $B^{1/4}$. Dies kann auf das geringe Verhältnis von Oberflächen- zu Tiefendosis für diesen PAG zurückgeführt werden. Der Kontrast ist innerhalb der Messgenauigkeit gleich und damit unabhängig von der PAG-Konzentration. Gleiches gilt für den geringen Kontrast der beiden hohen Konzentrationen von PAG C. Bei sinkender PAG-Konzentration zeigt die Empfindlichkeit im Falle des PAG B die zu erwartende Zunahme von D_0 . PAG C hingegen zeigt keinen Unterschied der Empfindlichkeit, was mit einer Sättigung der Säuregeneration aufgrund der sehr hohen PAG-Konzentrationen erklärt werden kann. Zudem zeigen $B^{1/4}$ und die Resiste mit PAG C in den hohen Konzentrationen die gleiche Empfindlichkeit.

3. Entwicklung eines hochauflösenden und reproduzierbaren Röntgenresistes

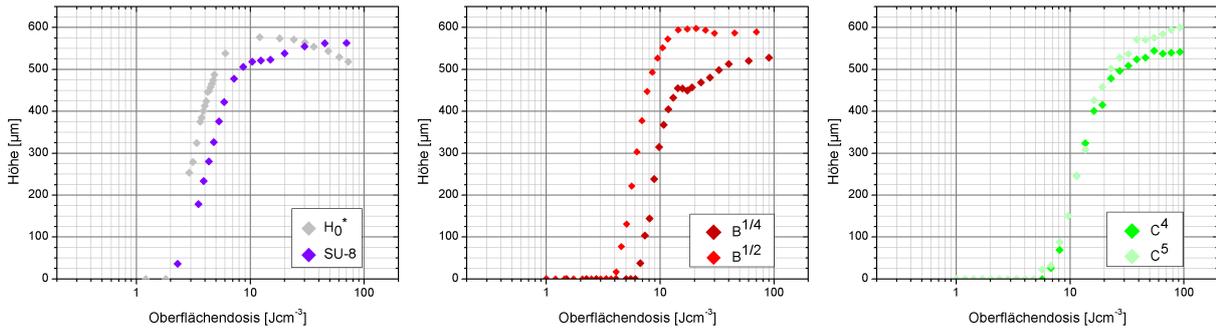


Abbildung 3.30: Gradationskurven von Resisten mit verschiedenen PAG (* im Fall von Resist H_0 auf einem Graphitsubstrat).

Tabelle 3.20: Gradationsergebnisse von Resisten mit verschiedenen PAG-Typen und PAG-Konzentrationen.

PAG	Resist	Substrat	γ [$\mu\text{m J}^{-1} \text{cm}^{-3}$]	D_0 [J cm^{-3}]
A	H_0	Graphit	1250 ± 80	$1,8 \pm 0,2$
	SU-8	Glaskohlenstoff	930 ± 30	$2,2 \pm 0,2$
B	$B^{1/2}$	Glaskohlenstoff	1580 ± 80	$4,1 \pm 0,5$
	$B^{1/4}$		1560 ± 50	6 ± 1
C	C^5	Glaskohlenstoff	890 ± 50	6 ± 1
	C^4		860 ± 50	6 ± 1

In Hinblick auf die zuvor berechnete und gemessene höhere Absorption muss die Ursache, wie in Abschnitt 3.7.2 bereits diskutiert, in der chemischen Reaktion nach der Photoinitierung zu finden sein. Die durch das Anion des PAG C gebildete Lewis-Säure ist nach Fengmei et al. deutlich schwächer als zum Beispiel die durch das Anion in PAG A freigesetzte Säure und führt daher zu einem geringeren Vernetzungsgrad [81].

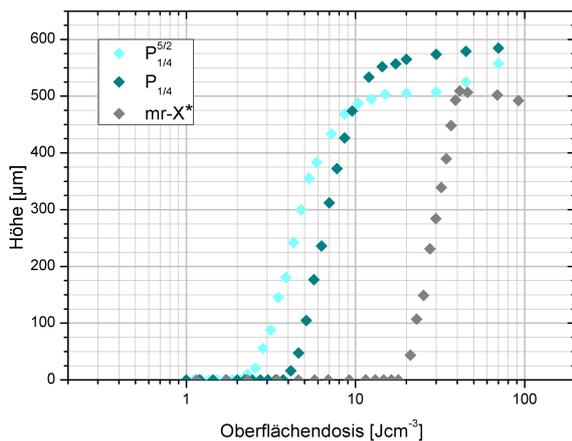


Abbildung 3.31: Gradationskurven von Resisten mit Pufferzusätzen (* im Fall von mr-X auf einem Graphitsubstrat).

In Abbildung 3.31 sind die Gradationskurven der pufferhaltigen Resiste mr-X, $P_{1/4}$ und $P_{1/4}^{5/2}$ aufgetragen. Tabelle 3.21 fasst die daraus erhaltenen Ergebnisse für γ und D_0 zusammen.

Vergleicht man die Ergebnisse von $P_{1/4}$ mit denen des pufferfreien Resistes H_0 zeigt sich eine deutliche Steigerung des Kontrastes bei der bereits in Tabelle 3.14 beobachteten Verringerung der Empfindlichkeit. Die Aussagen zum Einfluss der PAG-Konzentration bezüglich Kontrast und Empfindlichkeit sind bei Verwendung des Pufferzusatzes nicht mehr zutreffend. Die Ergebnisse von $P_{1/4}^{5/2}$ zeigen eine Verringerung des Kontrastes bei Erhöhung der PAG-Konzen-

Tabelle 3.21: Gradationskurven von Resisten mit verschiedenen PAG- und Puffer-Konzentrationen

Puffer	Resist	Substrat	γ [$\mu\text{m J}^{-1} \text{cm}^{-3}$]	D_0 [J cm^{-3}]
1/4	$P_{1/4}^{5/2}$	Glaskohlenstoff	1060 ± 30	$2,5 \pm 0,2$
1/4	$P_{1/4}$		1430 ± 20	$4,3 \pm 0,2$
1/2	mr-X	Graphit	1630 ± 50	20 ± 4

tration und gleichzeitiger Zugabe von Puffer. Die Empfindlichkeit von $P_{1/4}^{5/2}$ entspricht der des SU-8. Eine Verdoppelung der Puffer-Konzentration führt zu einer starken Reduzierung der Empfindlichkeit. Der Resist mr-X ist um ein 10-faches unempfindlicher als der Resist M_2 . Der Kontrast des mr-X ist der höchste der in diesem Abschnitt untersuchten Resiste.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen können folgendermaßen zusammengefasst werden: Die niedermolekulare Harzbeimischung erhöht leicht den Kontrast und die Empfindlichkeit.

Der PAG-Typ beeinflusst direkt den Kontrast und die Empfindlichkeit sowohl durch seine Röntgenabsorption als auch durch die darauf folgende Vernetzungsreaktion.

Die PAG-Konzentration beeinflusst die Empfindlichkeit bis eine Sättigung erreicht ist. Sie ändert nicht den Kontrast. Eine Erhöhung bei gleichzeitiger Verwendung des Puffers verbessert die Empfindlichkeit und senkt den Kontrast.

Eine Zugabe bzw. eine Konzentrationssteigerung des Puffers führt zu einer Verringerung der Empfindlichkeit und einer Steigerung des Kontrastes.

3.7.5. Einfluss des PAG und des Pufferzusatzes auf die Vernetzung in unbelichteten Bereichen

Neben der Empfindlichkeit und dem Kontrast haben der PAG und der Pufferzusatz auch einen Einfluss auf die Diffusion der bei der Belichtung entstehenden Lewis-Säure in unbelichtete Bereiche. Die PAG-Diffusion, d.h. die Diffusion der Lewis-Säure, ist in der Zeit von der Belichtung bis zum Beginn der Temperung, also bei Temperaturen von 21 °C (Diffusionskoeffizient $\approx 1 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [43]), von dem Konzentrationsunterschied der Säure an der Belichtungsgrenze gemäß dem Fickschen Diffusionsgesetz linear abhängig. Nach Start der Temperung bei hohen Temperaturen (hier 75 °C)⁵⁸ wird sich durch die fortlaufende Vernetzung eine abschwächende Diffusion der Lewis-Säure in den unbelichteten Bereich einstellen.

Abbildung 3.32 zeigt die Zunahme der Vernetzung unbelichteter Bereiche bei höherer PAG-Konzentration am Beispiel der Resiste D und $D^{5/2}$ (2,5-fache PAG-Konzentration). Bei gleicher Tiefendosis weist der Resist $D^{5/2}$ viele unlösliche Resistreste auf. Bei der optischen Begutachtung der Resiste mit PAG D in Abschnitt 3.6.2 kann die Stabilität für den Resist $D^{5/2}$ aufgrund der vielen Reste nicht bewertet werden. In den Vorversuchen zeigen sich erst ab einer Tiefendosis von über 20 J cm^{-3} stabile Strukturen. Jedoch bereits bei 35 J cm^{-3} zeigen sich deutliche Reste in den REM-Aufnahmen. Dieser Resist weist somit im Vergleich zu den anderen Resisten ein kleineres nutzbares Dosisfenster auf. Die Stabilität der Resiste D und $D^{1/2}$ bei den optisch bewerteten Stegstrukturen ist schlecht. Von den vielen Rückständen können insbesondere die

⁵⁸Becnel et al. schätzen den Diffusionskoeffizienten nach 20 min bei 96 °C zu $1 \cdot 10^{-13}$ bis $1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ab [43]. Bei 75 °C sind die Diffusionskoeffizienten kleiner.

3. Entwicklung eines hochauflösenden und reproduzierbaren Röntgenresistes

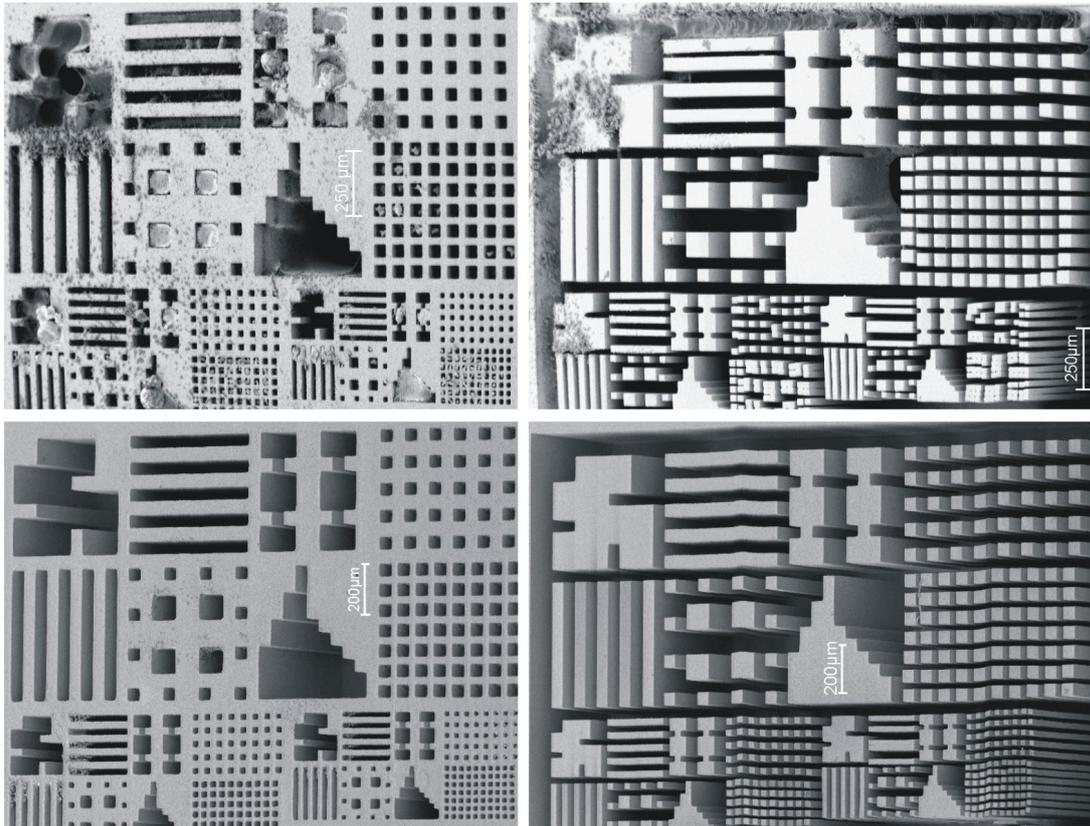


Abbildung 3.32: Vernetzung in unbelichteten Bereichen nach der Entwicklung in Abhängigkeit von der PAG-Konzentration am Beispiel von Resist $D^{5/2}$ (oben) und D (unten) bei 35 J cm^{-3} Tiefendosis (Strukturen in beiden Tonarten).

Stegstrukturen stark geschädigt werden. Die REM-Bewertung belegt eine bessere Stabilität, da auch andere Strukturen bewertet werden (Abbildung 3.11). Auch bei D und $D^{1/2}$ sind viele Reste festzustellen, sie weisen einen ebenso kleinen Arbeitsbereich bezüglich der Dosis wie $D^{5/2}$ auf.

Der Einfluss der Pufferkonzentration wird in Abbildung 3.33 und Tabelle 3.22 dokumentiert. Ohne Pufferzusatz und mit einem Viertel der maximalen Pufferkonzentration liegen deutlich

Tabelle 3.22: Ergebnisse der Resiste mit zunehmender Puffer-Konzentration bei vergleichbarer Tiefendosis.

Resist	Tiefendosis	Stabilität	Reste	Beständigkeit	Häutchen	Risse	Ergebnis
H_0	45 J cm^{-3}	3	1	2	1	1	1,90
$P_{1/4}^{5/2}$	50 J cm^{-3}	3	1	4	1	4	2,25
$P^{5/2}$	50 J cm^{-3}	3	3	5	4	3	3,25

mehr Reste in den unbelichteten Bereichen vor. Durch Zugabe des Puffers kann die stärkere Vernetzung unbelichteter Bereiche bei höherer PAG-Konzentration, wie in Abbildung 3.33 zu sehen, positiv beeinflusst werden. Bei vergleichbarer Tiefendosis wird mit Zunahme der Pufferkonzentration die Entwicklung deutlich sauberer und das Gesamtergebnis besser. Die Stabilität wird, wie Tabelle 3.22 zeigt, bei gleichem Dosiseintrag nicht von der Pufferzugabe beeinflusst.

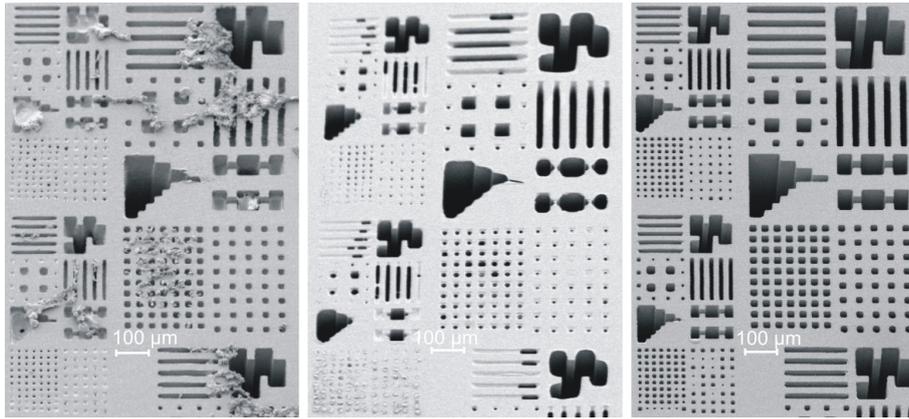


Abbildung 3.33: Teilvernetzungen der unbelichteten Bereiche der Resiste H_0 bei 45 J cm^{-3} , $P_{1/4}^{5/2}$ und $P^{5/2}$ bei 50 J cm^{-3} Tiefendosis, deutlich erkennbar an den nicht geöffneten Lochstrukturen.

3.8. Beobachtungen zur Netzwerkbildung

Alle Gradationskurven in Abschnitt 3.7.4 zeigen ab einer bestimmten Oberflächendosis ein Plateau. Ab dieser Dosis ist der Resist über die gesamte Höhe ausreichend vernetzt und damit unlöslich. Der Vernetzungsgrad des Polymeres ist bei Erreichen der vollen Höhe für spätere Fertigungsschritte jedoch noch zu gering. Die schwache Vernetzung kann anhand einer sehr hohen Rauheit der Resistoberfläche erkannt werden. Abbildung 3.34 enthält zwei Beispiele für Rauheitsmessungen mit dem Weißlichtinterferometer WYKO NT1100 und die bei der jeweiligen Oberflächendosis erhaltenen Rauheitswerte.

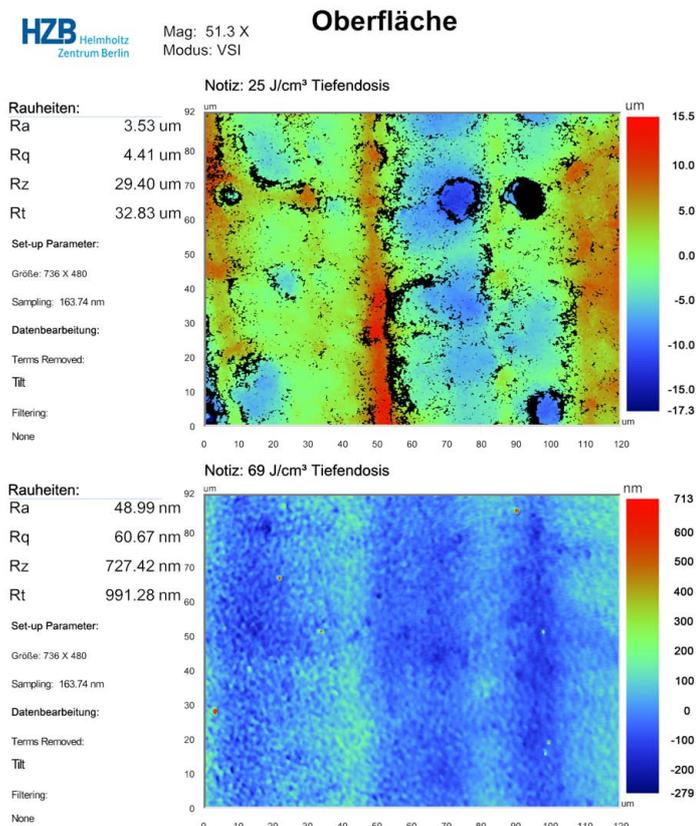


Abbildung 3.34: Rauheitsmessungen an Oberflächen von mr-X mittels Weißlichtinterferometrie. Die Oberflächendosis beträgt 25 J cm^{-3} (oben) und 69 J cm^{-3} (unten).

3. Entwicklung eines hochauflösenden und reproduzierbaren Röntgenresistes

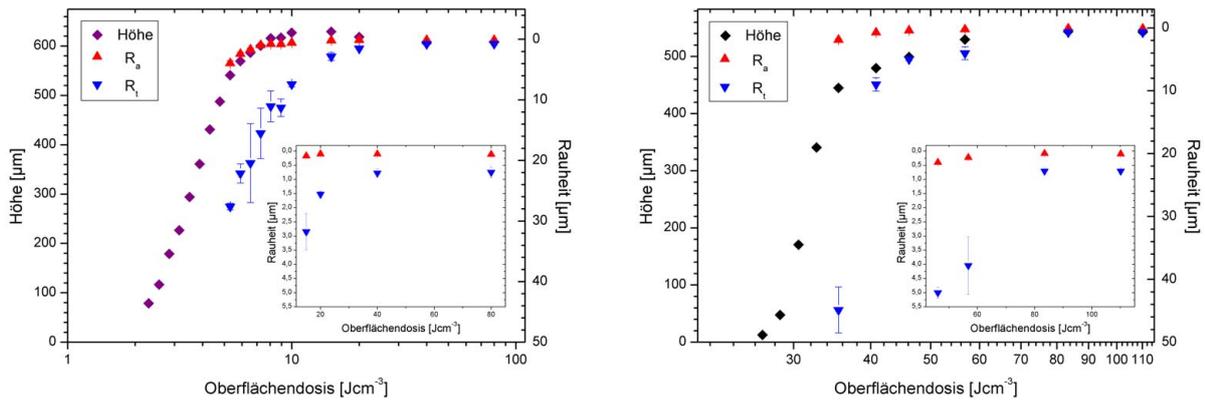


Abbildung 3.35: Höhen und Rauheiten R_a und R_t der Resistoberfläche als Funktion der Oberflächendosis der Resiste M_2 (links) und $mr-X$ (rechts).

Die Rauheit der Oberfläche der Gradationsprobe des M_2 und des $mr-X$ als Funktion der Oberflächendosis wird in Abbildung 3.35 gezeigt. Es werden Mittelwerte aus Einzelmessungen berechnet und die Rauheitsgrößen R_a und R_t aufgetragen (Abschnitt 2.3.1).

Obwohl ab einer gewissen Dosis die volle Strukturhöhe erreicht wird, nimmt die Rauheit noch weiter ab, bevor sie ebenfalls ein Plateau erreicht. Die Rauheiten werden mit geringerer Dosis größer, d.h. der Entwickler löst mehr Material aus der Oberfläche. Dies signalisiert wiederum einen geringeren Vernetzungsgrad.

Die Seitenwandrauheit ist für die Ziele des Resists, wie Hochpräzision, sehr wichtig. Durch den Dosisgradienten sollte prinzipiell der Vernetzungsgrad entlang der Seitenwand einer Struktur messbar sein. Die Rauheit der Seitenwände liegt jedoch bei der Verwendung von Röntgenmasken aus Graphitmembranen im Bereich von $R_a=100$ nm. Die Rauheitswerte der Seitenwand liegen damit um mehr als eine Größenordnung höher als die Resistoberfläche und sind für die Gradationskurve nicht nutzbar.

Um den Vernetzungsgrad von Resisten vergleichen zu können, führte das DKI Messungen an Gradationsproben der Resiste H_0 , M_2 und $mr-X$ durch (Vorderseitenbelichtungen). Als Referenz wird der unbelichtete Resist vollständig in Tetrahydrofuran (THF) C_4H_8O gelöst, filtriert, die Bestandteile mittels Größenausschlusschromatographie (GPC) [54] gemessen und die berechnete Elugrammgesamtfläche⁵⁹ als Referenzwert (100 % löslich) definiert. Aus den Resisten mit verschiedenen Tiefendosen werden in THF für eine Stunde Bestandteile gelöst und anschließend filtriert. Die herausgelösten Anteile werden ebenfalls mittels GPC analysiert und die Elugrammgesamtfläche bestimmt. Abschließend wird der prozentuale Anteil des gelösten Resistes als Funktion der Tiefendosis aufgetragen. Dies ist eine sehr wirksame Methode zur Messung des „wahren“ Kontrastes. Es wird nur die Stärke der Vernetzungsreaktion, d.h. das gebildete Netzwerk, bewertet und nicht der Dosisanteil mitgerechnet, der notwendig ist, um gerade eben die Endhöhe des Resists zu erreichen.

Als Untergrenze für eine Stabilität von 3 in der optischen Bewertung in Abschnitten 3.6.1 und 3.6.4 lässt sich aus Abbildung 3.36 eine Elugrammgesamtfläche von 40 % ableiten.

⁵⁹Ein Elugramm zeigt die Polymerkonzentration in der zu untersuchenden Lösung in Abhängigkeit des Elutionsvolumens (herausgespültes Volumen). Die Gesamtfläche ist das Flächenintegral des Elugramms und beschreibt die Gesamtmenge des herausgelösten Resistes aus einer stationären Phase, d.h. einem porösen Säulenmaterial.

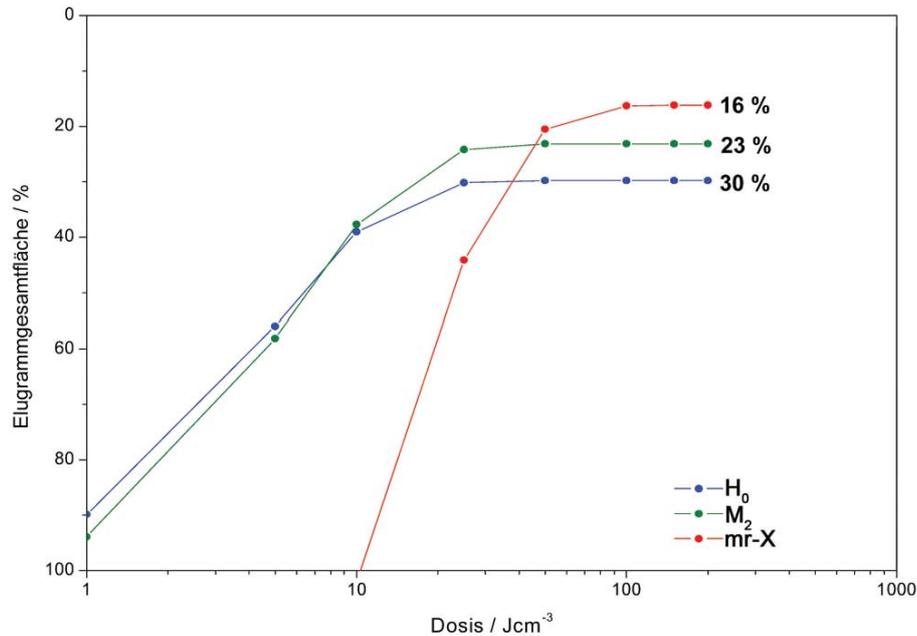


Abbildung 3.36: Lösliche Anteile der Resiste als Funktion der Tiefendosis zur Beurteilung des Vernetzungsgrades (nach [82]).

Abbildung 3.36 zeigt weiter die Verringerung der löslichen Anteile durch die Beimischung des niedermolekularen Harzes und der damit verbundenen Erhöhung des Epoxidgehaltes. Dies bestätigt die Erhöhung des Vernetzungsgrades des sich bildenden Netzwerkes in Resist M_2 im Vergleich zu H_0 . Zudem zeigt der Zusatz des Puffers eine weitere Verringerung der gelösten Anteile und somit eine stärkere Vernetzung des Resistes mr-X [82]. Zusätzlich zeigen diese Messungen, dass sich selbst bei sehr hohen Tiefendosen Anteile aus dem Resist lösen lassen. Das entspricht den Aussagen von Nordt und Johnson, dass keine 100%ige Vernetzung erreicht wird [54, 59], mit anderen Worten dass nicht alle Moleküle in dem sich bildenden dreidimensionalen Netzwerk chemisch gebunden sind.

Die Verwendung des Puffers erhöht die Dichte des sich bildenden Netzwerkes und somit den Vernetzungsgrad des Röntgenresistes.

3.9. Nachtrag zur Harzauswahl

Seit letztem Jahr steht auf dem Markt ein weiteres Harz für die Resistherstellung zur Verfügung. Der Produzent garantiert für dieses Harz engere Toleranzen mit Blick auf die Molekulargewichtsverteilung als in den in H_0 und mr-X verwendeten Harzen. In der Resistfertigung reduzieren sich damit die Schwankungen durch Harzchargenwechsel und erleichtern die Anpassung des Resistes durch Harzbeimischungen. Das neue Harz hat mit 0,475 mol/100 g einen etwas höheren Epoxidgehalt als das Harz im Resist H_0 .

Mit der Standardkonzentration an PAG A werden aus dem neuen Harz drei weitere Resiste gefertigt. Der Resist H_5 enthält das reine, neue Harz. Dem Resist M_4 wird die niedermolekulare Harzkomponente beigemischt, wobei der Resist M_4^p zusätzlich den Pufferzusatz in 1/2-facher Konzentration enthält. Der Epoxidgehalt der Mischungen wurde auf den Wert 0,486 mol/100 g

3. Entwicklung eines hochauflösenden und reproduzierbaren Röntgenresistes

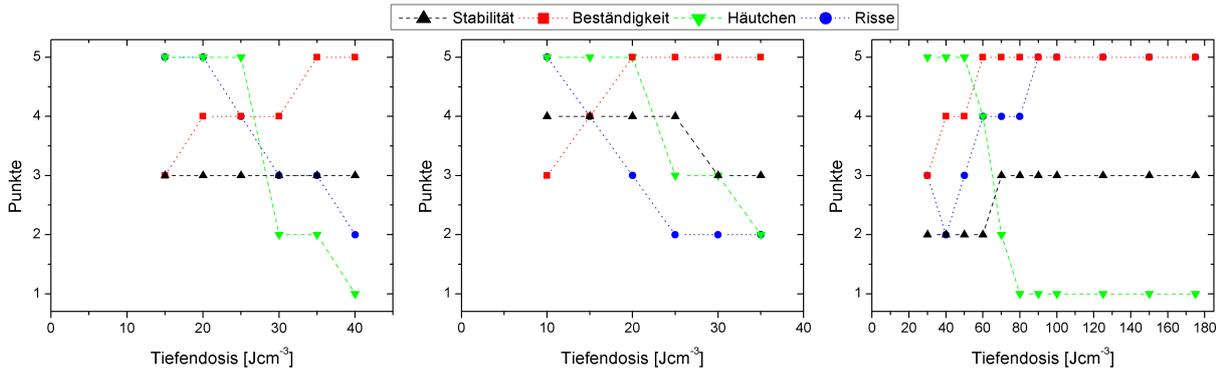


Abbildung 3.37: Optische Ergebnisse der Untersuchung der Resiste H_5 (links), M_4 (mittig) und M_4^p (rechts).

von M_2 und mr-X eingestellt. Mit dem bisher erprobten Verfahren werden Belichtungen durchgeführt und die lithographischen Ergebnisse bewertet. Die optischen Bewertungsergebnisse aller Tiefendosen sind in Abbildung 3.37 und die Gesamtergebnisse in Tabelle 3.23 zusammengefasst.

Tabelle 3.23: Gesamtergebnisse der Resiste H_5 , M_4 und M_4^p

Resist	Tiefendosis	Stabilität	Reste	Beständigkeit	Häutchen	Risse	Ergebnis
M_4	15 J cm^{-3}	4	3	4	5	4	3,65
M_4^p	70 J cm^{-3}	3	3	5	4	4	3,30
H_5	20 J cm^{-3}	3	3	4	5	5	3,30

Bereits der Resist H_5 zeigt ein sehr gutes Ergebnis. Durch die Zugabe des niedermolekularen Harzes in M_4 erhöht sich leicht die Rissbildung, was auf einen höheren Volumenschwund hindeutet. Die Pufferzugabe erhöht zusätzlich leicht die Beständigkeit und deutet auf eine weitere Steigerung des Vernetzungsgrades hin. Diese Beobachtungen entsprechen denen bei den Resisten H_0 , M_2 und mr-X.

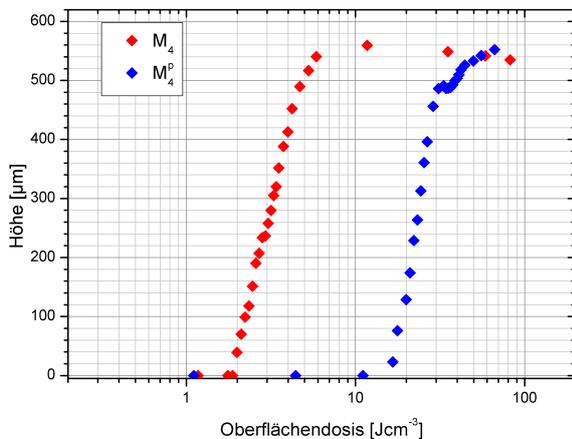


Abbildung 3.38: Gradationskurven des Resistes M_4 und M_4^p auf Graphitsubstraten.

Die von den Resisten M_4 und M_4^p aufgenommenen Gradationskurven sind in Abbildung 3.38 dargestellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.24 und die vollständigen Messdaten in Tabelle A.4 in Anhang A.4 zusammengefasst. M_4 zeigt gegenüber M_2 einen leicht geringeren Kontrast und eine leicht höhere Empfindlichkeit. M_4^p hingegen hat gegenüber mr-X einen höheren Kontrast

3.10. Zusammenfassung der Ergebnisse der Resistmodifikationen

Tabelle 3.24: Empfindlichkeit und Kontrast der Resiste M_4 und M_4^p

Resist	γ [$\mu\text{mJ}^{-1}\text{cm}^{-3}$]	D_0 [J cm^{-3}]
M_4	1240 ± 30	$1,86 \pm 0,06$
M_4^p	1820 ± 90	16 ± 5

und eine vergleichbare Empfindlichkeit. Die Pufferzugabe steigert auch bei diesen Resisten den Kontrast.

Diese vielversprechenden Ergebnisse belegen, dass die in dieser Arbeit gefundenen Erkenntnisse zur Verbesserung von Negativresisten erfolgreich zur Produktverbesserung genutzt werden können. Im Anschluss an diese Arbeit müssen nun Resistproben gefertigt und in lithographischen Experimenten untersucht werden.

3.10. Zusammenfassung der Ergebnisse der Resistmodifikationen

Die in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen zeigen eine eindeutige Abhängigkeit der lithographischen Strukturqualität eines Röntgenresistes auf Epoxidharzbasis von dem Epoxidgehalt, dem Diolanteil und der Struktur des verwendeten Epoxidharzes: Die Bisphenol-A-Struktureinheit erwies sich als besser geeignet als die des Kresol-Novolakes. Das Epoxidharz des Resistes H_3 mit dem höchsten Epoxidgehalt zeigt vielversprechende Ergebnisse, kann jedoch nicht kommerziell erworben werden und kommt somit für die Serienfertigung eines Röntgenresistes nicht in Frage. Die fraktionierten Resiste, die ebenso gute Ergebnisse lieferten, sind für die kommerzielle Resistherstellung zu hoch in den Herstellungskosten.

Bei der Beimischung eines cycloaliphatischen epoxidgruppenhaltigen Harzes zu dem des Resistes H_0 trat eine Auftrennung der beiden Materialien im Vakuum⁶⁰ auf: Material diffundierte aus der Resistschicht heraus. Die Auftrennung wird auf eine zu geringe strukturelle Ähnlichkeit mit dem Harz des Resistes H_0 zurückgeführt. Somit können nicht alle Epoxidharze beliebig gemischt werden. Dieser Resist ist nach den Voruntersuchungen nicht weiter getestet worden.

Es ist gezeigt worden, dass eine Erhöhung des Epoxidgehaltes durch Beimischung niedermolekularer Harze gleicher Struktur mit einem hohen Epoxidierungsgrad zu einer Verbesserung der lithographischen Strukturierung führt. Die Zugabe ist jedoch auf einen Gewichtsanteil von ≤ 20 % begrenzt, um eine hinreichende mechanische Stabilität und Klebfreiheit der getrockneten Resistschichten bei Raumtemperatur zu gewährleisten.

Der PAG ist auf seine Absorptionseigenschaften und seine Wirkung auf die lithographischen Ergebnisse bei verschiedenen Konzentrationen untersucht worden: Der antimonfreie PAG B in Resist $B_{1/2}$ zeigt vielversprechende Ergebnisse, wohingegen der ebenfalls antimonfreie, aber phosphorhaltige PAG C für die Strukturierung aufgrund seiner zu geringen Empfindlichkeit bzw. mangelnden Haftung ausschied. PAG A und PAG D zeigen zueinander vergleichbare

⁶⁰Die Arbeitskammer des Scanners wird vor der Belichtung evakuiert und anschließend mit dem Kühlgas Helium geflutet.

3. Entwicklung eines hochauflösenden und reproduzierbaren Röntgenresistes

Ergebnisse. Die starke Absorption durch die K-Schalenelektronen des Antimons und Iods ist unter Umständen für röntgenoptische Anwendungen ungeeignet⁶¹.

Ähnliche Absorptionswerte der Röntgenphotonen von PAG B und C lassen eine vergleichbare Empfindlichkeit erwarten. In Vorversuchen wurde die Annahme experimentell widerlegt. Der Resist C hat eine Empfindlichkeit von $49,2 \text{ J cm}^{-3} \pm 0,3 \text{ J cm}^{-3}$ und einen Kontrast von $\gamma_{50 \mu\text{m}} = 2,6 \pm 0,2$. Selbst die Resiste mit deutlich höheren PAG-Konzentrationen C⁴ und C⁵ ($D_0 = 6 \text{ J cm}^{-3}$) sind unempfindlicher als die Resiste mit PAG B (Schätzung für B: $D_0 < 4 \text{ J cm}^{-3}$, $\gamma = 1600$). Diese Ergebnisse verdeutlichen die entscheidende Rolle der Wechselwirkung der PAG-Moleküle mit den Sekundärelektronen und/oder der durch die Belichtung entstehenden Säure sowie deren Einfluss auf den Ablauf der Vernetzungsreaktion. PAG D zeigt die höchste Absorption der Synchrotronstrahlung und mit PAG A vergleichbare Strukturqualität, aber auch ein für die industrielle Fertigung inakzeptabel kleines Prozessfenster hinsichtlich der Vernetzung in unbelichteten Bereichen.

Ein neues Additiv, das die Wirkung eines Puffers in der Vernetzungsreaktion erfüllen soll, ist auf seine lithographische Wirkung untersucht worden. Es konnte durch Analysen des DKI gezeigt werden, dass der Zusatz des Puffers den Vernetzungsgrad der Resiste erhöht. Durch den Pufferzusatz sinkt die Empfindlichkeit, der Kontrast wird gesteigert und die lithographischen Ergebnisse verbessern sich deutlich. Bei Resisten ohne Pufferzusatz wird keine Änderung des Kontrastes bei Änderung der PAG-Konzentration beobachtet, was nach dem Lambert-Beer'schen-Gesetz zu erwarten ist. Der Kontrast steigert sich jedoch mit zunehmender Pufferkonzentration. Bei gleichzeitiger Pufferzugabe nimmt die Empfindlichkeit mit höherer PAG-Konzentration zu und es vermindert sich der Kontrast.

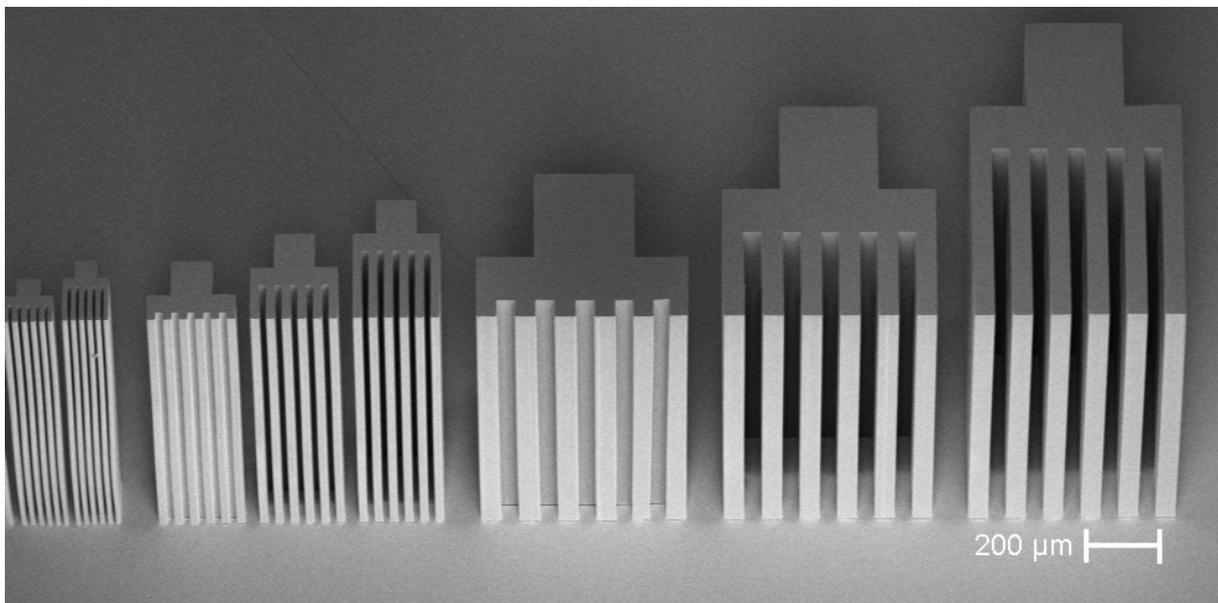


Abbildung 3.39: Fingerstrukturen aus mr-X mit einer Höhe von $1050 \mu\text{m}$ und Strukturbreiten von 10, 20 und $50 \mu\text{m}$ (v.l.n.r.).

Die Wirkung des Pufferzusatzes auf die ohnehin unempfindlicheren Resiste mit PAG B (30 bis 80 J cm^{-3} Tiefendosis, je nach PAG-Konzentration) wurde nicht untersucht. Aus den Erfah-

⁶¹Nach Mohr könnten Resiste ohne schwere Elemente bei den Transmissionsröntgenoptiken einen Intensitätsgewinn von 36 % bewirken [69].

3.10. Zusammenfassung der Ergebnisse der Resistmodifikationen

rungen der Resiste mit PAG A, bei denen die Tiefendosis von 15 J cm^{-3} für Resist H_0 auf das 5-fache (80 J cm^{-3}) für den pufferhaltigen Resist mr-X angehoben werden musste, wird auch für Resiste mit PAG B und Pufferzusatz eine vergleichbare Erhöhung der Tiefendosis erwartet (bei gleichem Faktor also 150 bis 400 J cm^{-3}). Die daraus resultierenden langen Belichtungszeiten für hohe Schichtdicken (2-3 mm) wären für die Herstellung von z.B. Transmissionsröntgenoptiken (Kleinserie) vertretbar, sind jedoch allgemein nachteilig für die Direkt-LIGA-Nutzung des Resistes.

Der Resist mr-X stellt einen guten Kompromiss in Hinblick auf einen mit kommerziell erhältlichen Komponenten reproduzierbar herzustellenden Röntgenresist mit vertretbaren Belichtungszeiten dar. Die Eigenschaften des Resistes und die Reproduzierbarkeit der lithographischen Ergebnisse für verschiedene Chargen werden in den nächsten beiden Kapiteln vorgestellt. Als Ausblick zeigt Abbildung 3.39 röntgenbelichtete Fingerstrukturen mit einer Höhe von $1050 \mu\text{m}$ und einem maximalen Aspektverhältnis von 105.

4. Untersuchung des neuen Resistes mr-X

Zunächst wird in Unterkapitel 4.1 das Prozessfenster des mr-X anhand der Empfindlichkeit und des Kontrastes bei verschiedenen Speicherringströmen untersucht. Der Einsatz des mr-X in der UV-Lithographie wird in Unterkapitel 4.2 diskutiert und mit SU-8 verglichen. Neben den lithographischen Eigenschaften ist die Kenntnis verschiedener mechanischer und physikalischer Eigenschaften für die Folgeprozesse bzw. Anwendungen notwendig. Der Elastizitätsmodul des vernetzten Resists ist ein Maß für die Stabilität der erhaltenen Mikrostrukturen und kann durch die Prozessführung variiert werden (Unterkapitel 4.3). Die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Siliziumsubstraten und Resisten um mehr als eine Größenordnung erzeugen nach Temperprozessen mechanische Spannungen, die die Haftung der Strukturen beeinträchtigen können. Die Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten von vernetztem mr-X ist in Unterkapitel 4.4 beschrieben. Zum Abschluss wird in Unterkapitel 4.6 die Beständigkeit des vernetzten Resistes im Galvanikprozess untersucht, da sich eine Änderung der Maßhaltigkeit im Elektrolyten durch Aufquellen negativ auf die Formtreue der metallischen Mikrostrukturen auswirkt.

4.1. Empfindlichkeit und Kontrast

Mit dem Resist mr-X werden Gradationsbelichtungen auf Graphitsubstraten bei verschiedenen Speicherringströmen mit den Belichtungsparametern aus Abschnitt 3.7.4 durchgeführt. Die Gradationsergebnisse sind in Abbildung 4.1 und Tabelle 4.1 zusammengefasst.

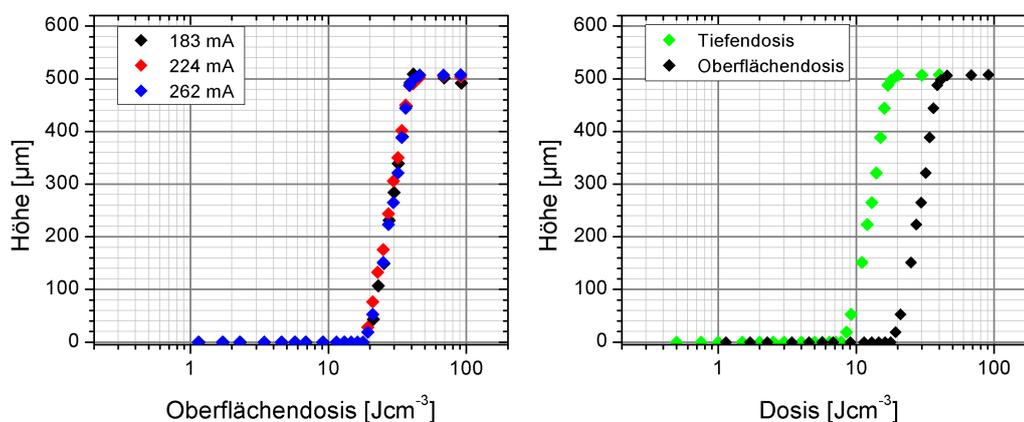


Abbildung 4.1: Links: Gradationskurven von mr-X bei niedrigen, mittleren und hohen Speicherringströmen. Rechts: Gradationskurven von mr-X mit der Oberflächen- und der Tiefendosis.

Die sehr geringe Abnahme des Kontrastes bei Zunahme des Speicherringstromes kann vernachlässigt werden. Ist die Absorption des Resists bekannt, kann die aus den Gradationskur-

4. Untersuchung des neuen Resistes mr-X

Tabelle 4.1: Gradationsergebnisse des Resistes mr-X bei drei verschiedenen Speicherringströmen mit Parametersatz 1.3.

Speicherringstrom [mA]	γ [$\mu\text{mJ}^{-1} \text{cm}^{-3}$]	D_0 [J cm^{-3}]
183	1630 ± 50	20 ± 4
224	1510 ± 40	19 ± 3
262	1480 ± 70	19 ± 5

ven bestimmte Oberflächendosis in die für die Belichtungen notwendige Tiefendosis umgerechnet werden (siehe Abbildung 4.1 rechts). Bei dieser Umrechnung ergeben sich parallel verschobene Kurven, die einen gleichen Kontrast zeigen. Damit sind Belichtungen verschiedener Resistdicken möglich. Eine interessante Anwendung des Resists mit dem verbesserten Kontrast wäre die Herstellung von Zwischenmasken. Dies ist in Anhang A.5 näher erläutert. Für die Belichtungen werden die Standardparameter Belichtung am Dipolstrahlrohr, Parametersatz 1.3 und eine Tiefendosis von 90 J cm^{-3} festgelegt.

4.2. UV-Absorption

Der Resist mr-X kann nicht nur mit Synchrotronstrahlung strukturiert werden, sondern er eignet sich auch für die Anwendung in der UV-Lithographie. Durch den Pufferzusatz weist er allerdings eine deutlich geringere Empfindlichkeit als SU-8 auf. Die UV-Absorption des mr-X wird nach der Trocknung, nach der Belichtung und nach der Temperung betrachtet. Die Transmissionsmessungen werden von MRT durchgeführt [46]. Die mittels UV-Vis-Spektroskopie gemessene Transmission ist von der Resistschichtdicke abhängig. Je dicker die gemessenen Resistschichten, umso geringer ist natürlich die Transmission aufgrund der Absorption und von Lichtstreuung. Der lineare Absorptionskoeffizient wird nach dem Lambert-Beerschen Gesetz (Gleichung 2.5) berechnet.

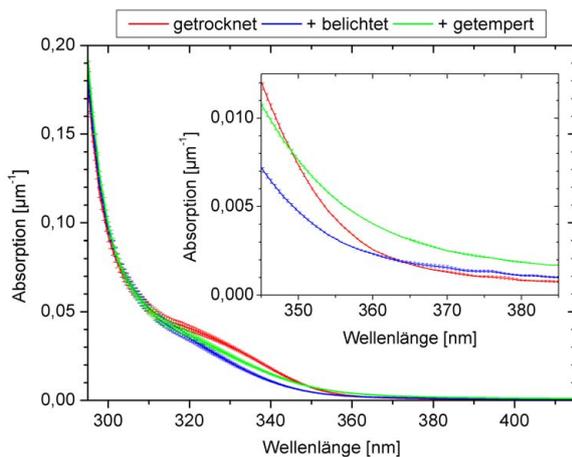


Abbildung 4.2: UV-Absorption des unbelichteten, UV-belichteten sowie UV-belichtet und getemperten mr-X.

In Abbildung 4.2 sind die Absorptionskoeffizienten der unbelichteten, UV-belichteten und getemperten Resiste im Wellenlängenbereich der i-Linie des Quecksilbers (365 nm) aus zwei Proben gemittelt dargestellt. Die gemessenen Proben werden wie folgt prozessiert: Die Trocknung wird auf einer Heizplatte bei $90 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Es wird eine Belichtungsdosis⁶² von

⁶²Es wird hier keine Volumendosis angegeben. Die Belichtungsdosis hängt zusätzlich von der Reflektivität der beteiligten Oberflächen ab.

3500 mJ cm⁻² in den Resist eingebracht. Die Temperung und damit die Vernetzung erfolgt auf einer Heizplatte für 15 min bei 95 °C.

Anstelle des Absorptionskoeffizienten wird oft die Eindringtiefe L_α als Maß für die Absorption betrachtet. $L_\alpha = 1/\alpha$ gibt die Tiefe an, in welcher die Lichtintensität auf 1/e ihrer Anfangsintensität abgefallen ist. Die Absorptionskoeffizienten und Eindringtiefen sind für ausgewählte Wellenlängen in Tabelle 4.2 aufgelistet. Die Absorptionskoeffizienten für SU-8 in unbelichtetem

Tabelle 4.2: Absorptionskoeffizienten α und Eindringtiefen L_α des unbelichteten mr-X bei ausgewählten Wellenlängen im Vergleich zu SU-8 ([†] nach Ling et al. [39], * nach Reznikova et al. [83]).

Wellenlänge [nm]	mr-X		SU-8
	α [μm^{-1}]	L_α [μm]	L_α [μm]
313	$4,71 \cdot 10^{-2}$	21	8 *
330	$3,05 \cdot 10^{-2}$	33	10 [†]
334	$2,59 \cdot 10^{-2}$	39	17 *
356	$3,88 \cdot 10^{-2}$	258	100 [†]
365	$1,76 \cdot 10^{-3}$	568	369 *

und UV-belichtetem Zustand wurden Ling et al. und Reznikova et al. entnommen [39, 83].

Die Belichtungsdosis für 15 μm SU-8 liegt im Bereich von 100 mJ cm⁻² bis 200 mJ cm⁻² [74]. Im kurzwelligen Bereich (≤ 365 nm) zeigt mr-X eine nur leicht geringere Absorption als der SU-8. Dennoch wird für eine UV-Strukturierung eine wesentlich höhere Belichtungsdosis benötigt. Der Pufferzusatz hemmt die Vernetzungsreaktion nach der Bildung der Lewis-Säure, unabhängig von der genutzten Wellenlänge. Der Puffer wirkt rein chemisch auf die Empfindlichkeit des Resistes, so wie bereits in Unterkapitel 3.7 diskutiert.

Die höhere Transmission ist für den Einsatz von dickeren Schichten vorteilhaft. Abbildung 4.3 zeigt den Einsatz von mr-X als UV-Resist für eine 300 μm hohe Schicht⁶³. Bei dieser Schichtdicke wird ein Aspektverhältnis von 15 mit sehr senkrechten Seitenwänden erreicht.

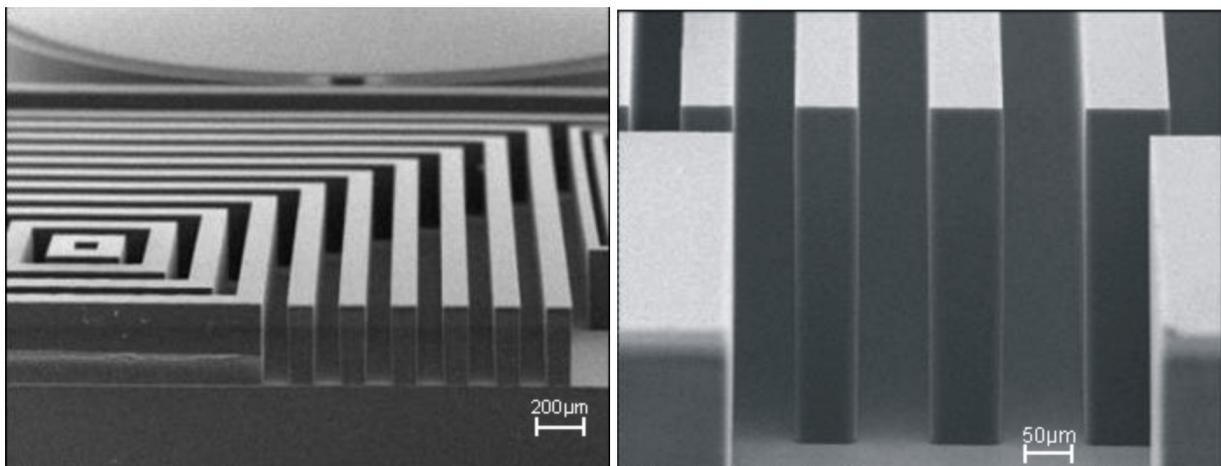


Abbildung 4.3: REM-Aufnahmen des Resistes mr-X von UV-lithographisch hergestellten Strukturen mit einer Höhe von 300 μm [46].

⁶³Die REM-Aufnahme wurde freundlicherweise von MRT zur Verfügung gestellt.

4.3. Mechanische Spannungen in Resiststrukturen

Im vorliegenden Unterkapitel wird der Elastizitätsmodul von mr-X bestimmt und die bei der Trocknung von 550 µm hohen Resistsschichten entstehenden Spannungen in Abhängigkeit von der Trocknungstemperatur untersucht. Anschließend werden der thermische Ausdehnungskoeffizient und die Vernetzungsspannung ermittelt.

In strukturierten Negativresistsschichten bilden sich abhängig von den Prozessparametern und von der Schichtdicke mechanische Spannungen aus [66]. Den größten Anteil verursacht der Volumenschwund bei der thermisch unterstützten Vernetzung und die Abkühlung auf Raumtemperatur, aber auch die anfängliche Resiststrocknung führt zu mechanischen Spannungen.

Die mechanischen Spannungen der vernetzenden Resistsschicht setzen sich aus verschiedenen Anteilen zusammen [84]:

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_{th} + \sigma_e. \quad (4.1)$$

Die intrinsischen Spannungen σ_i sind hauptsächlich dem Volumenschwund bei der Vernetzung zuzuordnen, die thermischen Spannungen σ_{th} sind von den Prozesstemperaturen und dem Substratmaterial bestimmt und die extrinsischen Spannungen σ_e werden durch äußere Kräfte (z.B. Gravitationskraft) und/oder Wechselwirkungen mit der Umgebung verursacht. Die extrinsischen Spannungen werden in den hier angestellten Betrachtungen vernachlässigt, da in den Untersuchungen der Direkt-LIGA-Strukturen keine äußeren Kräfte bis auf die vernachlässigbare Gewichtskraft einwirken. Ebenso wird die Wechselwirkung mit der Umgebung bei der Bestimmung des Elastizitätsmoduls nicht berücksichtigt. Der Beitrag der thermischen Eigenspannungen σ_{th} kann mit Gleichung 4.2 abgeschätzt werden:

$$\sigma_{th} = \frac{E_R}{1 - \nu_R} \cdot (\alpha_S - \alpha_R) \cdot \Delta T. \quad (4.2)$$

Entscheidend gehen die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Resistes α_R und des gewählten Substratmaterials α_S ein. Die Temperaturdifferenz ΔT zwischen Vernetzungs- und Raumtemperatur sowie der Elastizitätsmodul E_R und die Poissonzahl ν_R des Resistes lassen sich nur marginal, im Vergleich zur Wirkung eines Substratmaterialwechsels, ändern. Der für den Resist mr-X verwendete PAG A beginnt nach Nordt ab einer Temperatur von 120 °C bis 130 °C thermisch zu reagieren, wenn nicht belichtet worden ist [54]. Die Obergrenze der Prozesstemperaturen für mr-X wird deshalb auf 115 °C festgelegt. Die Untergrenze kann ohne weitere Untersuchungen nicht eindeutig bestimmt werden. Zum Beispiel hat die PAG-Diffusion einen bisher unbestimmten Einfluss auf die Seitenwände, die in der Belichtung durch Isodosislينien festgelegt werden. Akzeptable Prozessdauern motivieren die Trocknung auf 70 °C und die Temperung auf 65 °C nach unten zu begrenzen.

Eine Reihe von Publikationen setzt sich mit der Bestimmung der Elastizitätsmodule und der thermischen Ausdehnungskoeffizienten an Zweischichtsystemen mit Durchbiegungsmessungen auseinander und erörtern mögliche Erweiterungen der Stoney-Formel [85–92]. Mit der Substratdicke d_S , der Resistdicke d_R , dem zu messenden Krümmungsradius R und dem Elastizitätsmodul E_S sowie der Poissonzahl ν_S des Substrates in $M_S = \frac{E_S}{1 - \nu_S}$ (u.a. auch für di-

cke Filmschichten diskutiert) berechnet sich die Gesamtspannung σ mit der Stoney-Formel⁶⁴ nach:

$$\sigma = \frac{d_S^2}{6 \cdot R \cdot d_R} \cdot M_S. \quad (4.3)$$

Die Gesamtspannung σ enthält dabei alle einzelnen Beiträge nach Gleichung 4.1, auch die intrinsische Vernetzungsspannung σ_V .

Mit der Bestimmung des Elastizitätsmoduls von SU-8 haben sich unter anderem Lorenz et al., Yu et al. und Bachmann et al. befasst [87, 93–95]. Während Yu et al. [93, 94] den Elastizitätsmodul von UV-belichtetem SU-8 mit Hilfe von laserbasierter Überschalltechnik bestimmten, verwendeten Bachmann et al. [95] die Biegung eines SU-8-Cantilevers. Die von Lorenz et al. [87] verwendete Methode bedarf der Messung der Substratdurchbiegung während der Temperung als Funktion der Temperatur. In diesem Fall kann aus den rein thermisch bedingten Durchbiegungen beim Abkühlen auf den Elastizitätsmodul und den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zurückgerechnet werden. Der von Lorenz et al. für SU-8 veröffentlichte Wert des Elastizitätsmoduls ist 4,02 GPa. Dellmann et al. bestimmten einen Elastizitätsmodul von 4,95 GPa \pm 0,40 GPa und Bachmann et al. einen Wert von 2,5 GPa \pm 0,6 GPa [95, 96]. Yu et al. erhielten von der Strukturhöhe (100–205 μm) abhängige Ergebnisse von 3,8 GPa bis 5,4 GPa [93, 94].

4.3.1. Bestimmung des Elastizitätsmoduls

Für die Bestimmung des Elastizitätsmoduls kommen standardmäßig Zug- und Biegeversuche zum Einsatz. In der Arbeitsgruppe steht ein Versuchsaufbau für mikrostrukturierte Biegebalken zur Verfügung, der für sehr geringe Kräfte bei hoher Wegauflösung konzipiert ist [97]. Eine Messspitze wird dabei kontrolliert gegen den eingespannten Biegebalken gefahren und die der Verformung entgegengebrachte Kraft gemessen. Nach einem Weg von 210 μm wird die Messspitze wieder zurückgefahren. Aus den erhaltenen Kraft-Weg-Diagrammen kann der Elastizitätsmodul der Probe berechnet werden. Die für die Herstellung der Biegebalken verwendete Röntgenmaske und das Layout samt Dimensionierung der Biegebalken zeigt Abbildung 4.4.

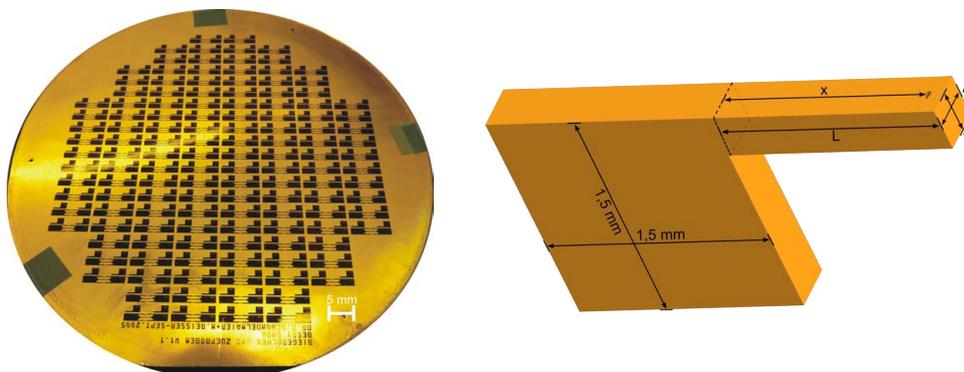


Abbildung 4.4: Die in der Arbeitsgruppe vorhandene Röntgenmaske (links) und das Layout der Biegebalken (rechts). Die für die Berechnung notwendigen Balkenmaße sind die Balkenlänge $L = 1500 \mu\text{m}$, die Balkenhöhe $d = 300 \mu\text{m}$, die Länge bis zur angreifenden Punktlast $x = 1400 \mu\text{m}$ sowie die Balkenbreite b .

⁶⁴In dieser Gleichung stecken mehrere Annahmen, welche ausführlich beispielsweise von Huang und Zhang aufgelistet und diskutiert werden [91].

4. Untersuchung des neuen Resistes mr-X

Die Biegebalken aus mr-X werden nach dem Entwicklungsschritt von einer Zwischenschicht gelöst und auf ihre Geometrie vermessen. Die Funktion und der Aufbau des Biegeversuchs sind in der Arbeit von Petermann näher beschrieben [97]. Ein Bild der Probenaufnahme mit einer eingebauten Probe zeigt Abbildung 4.5.

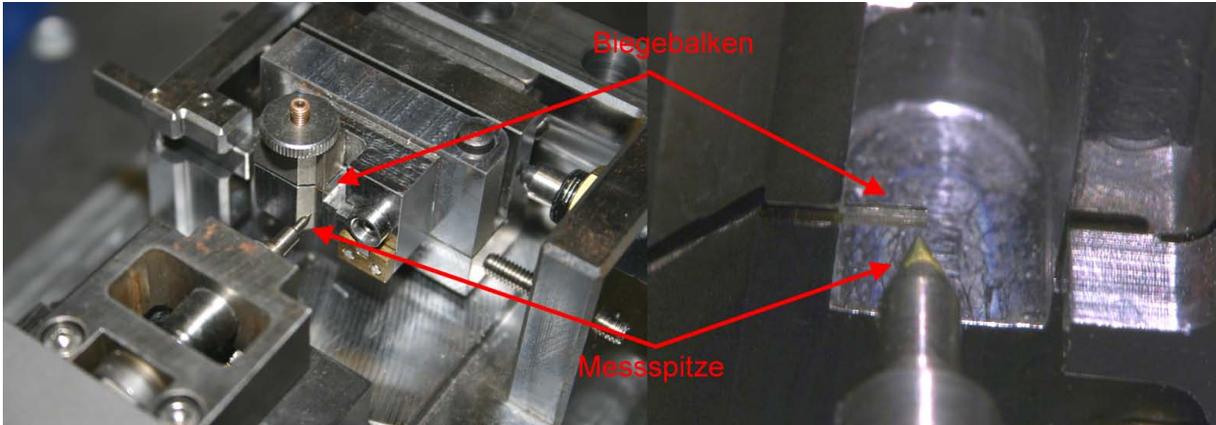


Abbildung 4.5: Details der Biegevorrichtung (Aufnahme der Kraft-Weg-Kurven) mit Messspitze und eingebauter mr-X-Biegebalkenprobe.

Die mr-X-Proben mit verschiedenen Breiten b werden mit unterschiedlichen Tiefendosen be-
lichtet und eine Stunde bei 65 °C vernetzt. Die aufgenommenen Kraft-Weg-Kurven verschie-
dener Biegebalkenproben⁶⁵ sind in Abbildung 4.6 gezeigt. Für größere Durchbiegungen tritt
das für Kunststoffe typische viskoelastische Verhalten auf.

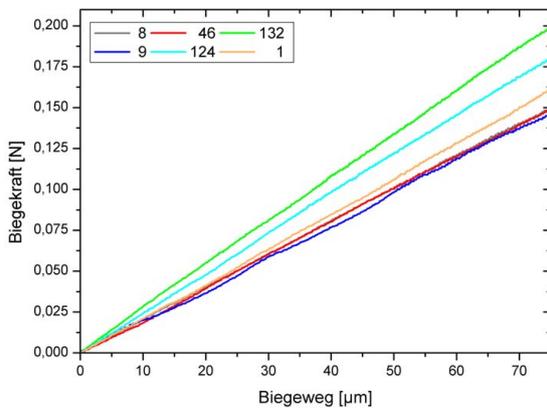


Abbildung 4.6: Kraft-Weg-Diagramme von sechs Biegebalkenproben aus mr-X nach einer einstündigen Temperung bei 65 °C.

Der Elastizitätsmodul E des einseitig eingespannten Biegebalkens wird aus der Steigung $m = F/s$ des linearen Bereichs des Kraft-Weg-Diagramms sowie aus den Maßen des Biegebalkens (L - Länge, d - Balkenhöhe, b - Breite, s - Biegeweg) und dem Ort x der angreifenden Punktlast F bestimmt:

$$E = \frac{m \cdot (6 \cdot L \cdot x^2 - 2 \cdot x^3)}{d^3 \cdot b}. \quad (4.4)$$

Die aus den Kurven bestimmten Anstiege sind in Tabelle A.7 in Anhang A.6 aufgelistet. Die berechneten Elastizitätsmodule für Proben mit Höhen von 327 µm bis 358 µm und einer Tiefendosis von 90 J cm⁻³ zeigt Tabelle 4.3.

⁶⁵Auf der Röntgenmaske sind die Biegebalken mit Nummern versehen, die hier zur Unterscheidung verwendet werden.

Tabelle 4.3: Berechneter Elastizitätsmodul E des Resists mr-X (Trocknung bei 95 °C, Tiefendosis 90 J cm⁻³, einstündige Temperung bei 65 °C).

Probe	Balkenbreite [μm]	E [GPa]	E_{FEM} [GPa]
9	327	2,27	2,59
124	355	2,82	2,93
1	358	2,40	2,54

Die Vernachlässigung der Schubkräfte in Gleichung 4.4 ist nur für Biegelängen mit $x/d \geq 5$ zulässig. Die erhaltenen Ergebnisse geben somit eine Untergrenze für den Elastizitätsmodul des Resistes an. Zudem wird in Gleichung 4.4 angenommen, dass die Punktlast mittig auf der Balkenoberseite angreift. Die Genauigkeit der Probenplatzierung ist mit Blick auf die Antaststelle nicht befriedigend und daher kann eine Torsion des Balkens nicht ausgeschlossen werden. Deshalb wird der Antastpunkt nach der Messung mikroskopisch ermittelt und der Biegeversuch für ein Kraft-Weg-Wertepaar mittels FEM simuliert. Die in Tabelle 4.3 ebenfalls aufgeführten Elastizitätsmodule E_{FEM} werden mit der „ANSYS Workbench 12.1“ und dem Response-Surface-Verfahren ermittelt. Der Materialdatenbank wird dazu die Poissonzahl ν von SU-8 mit 0,22 und eine Dichte von 1200 kg m⁻³ vorgegeben [98]. Abbildung 4.7 zeigt ein Beispiel einer solchen Simulation. Der Simulation wird ein Kraft-Weg-Wertepaar aus dem linearen Bereich vorgegeben und der Elastizitätsmodul ermittelt.

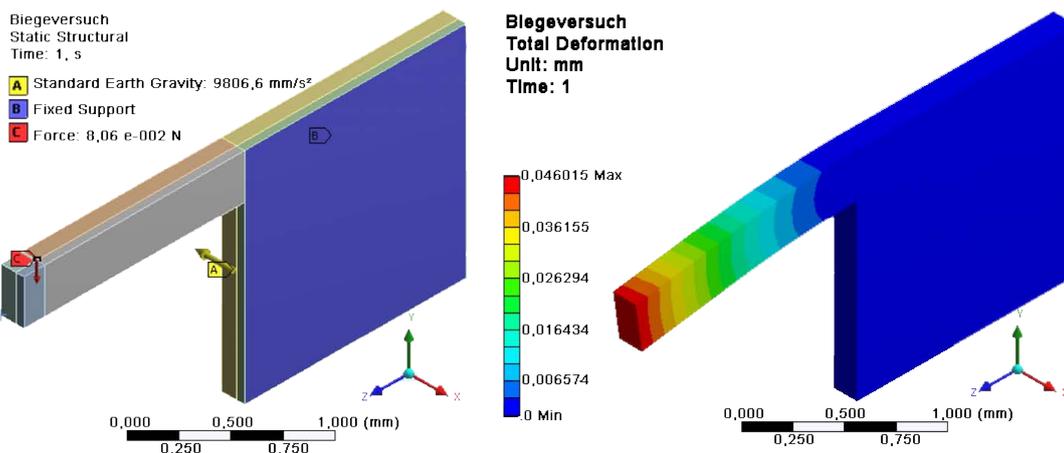


Abbildung 4.7: Links sind die bei der Simulation des Biegeversuchs verwendeten Randbedingungen, wie die Einspannung der Probe und die angreifende Kraft (hier $8,06 \cdot 10^{-2}$ N), dargestellt. Rechts ist die resultierende Deformation des Balkens dargestellt.

Dass der statistische Fehler der Antastung⁶⁶ nicht vernachlässigt werden kann, zeigt sich an den schwankenden Differenzen der nach Gleichung 4.4 und FEM-berechneten Elastizitätsmodule. Die Torsion der Biegebalken wird mit einem Beitrag von $\approx 0,3$ GPa abgeschätzt.

Für einen RLM-Gehalt von 3,5 % bis 4,0 % und eine Tiefendosis von 90 J cm⁻³ liegt der Elastizitätsmodul von mr-X zwischen 2,5 und 2,9 GPa. Dieser Wert liegt unter den von Lorenz et al. und Dellmann et al. für SU-8 veröffentlichten Werten, aber im Bereich des von Bachmann et al. publizierten Wertes. Dabei ist zu beachten, dass sowohl bei Lorenz et al. als auch Bachmann et al. die Temperung bei 95 °C durchgeführt wurde. Ein mittels Zugversuch gemessener

⁶⁶Jede Probe wird nur einmalig angetastet, da die Balken nach der ersten Messung bereits verformt sind.

4. Untersuchung des neuen Resistes mr-X

Wert einer UV-belichteten Probe mr-X ergab nach Grimm et al. einen Elastizitätsmodul von $3,4 \text{ GPa} \pm 0,2 \text{ GPa}$ im Vergleich zu $3,0 \text{ GPa} \pm 0,4 \text{ GPa}$ für SU-8 [99].

In Tabelle 4.4 sind die Ergebnisse von Proben mit einer Schichtdicken- und Tiefendosisvariation zusammengefasst. Der Trocknungsprozess wurde nicht verändert, so dass eine geringere Schichtdicke auch einen geringeren RLM-Gehalt bedeutet. Diese Ergebnisse unterstreichen die

Tabelle 4.4: Berechneter Elastizitätsmodul des Resists mr-X (Trocknung bei $95 \text{ }^\circ\text{C}$, variabler Breite und Tiefendosis, einstündige Temperung bei $65 \text{ }^\circ\text{C}$).

Probe	Balkenbreite [μm]	Tiefendosis [J cm^{-3}]	E [GPa]	E_{FEM} [GPa]
8	157	123	5,10	5,03
46	166	121	4,71	4,51
132	227	110	4,303	4,37

Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls von der Prozessierung. Tabelle 4.4 zeigt einen Trend zu einem höheren Elastizitätsmodul bei höherer Tiefendosis und geringerer Schichtdicke.

Der Elastizitätsmodul von Negativresisten ist prozessabhängig und liegt für mr-X im Bereich der für SU-8 veröffentlichten Werte. Er kann über den Bereich von $2,5 \text{ GPa}$ bis $5,5 \text{ GPa}$ durch den Vernetzungsgrad für spezielle Anwendungen eingestellt werden (Tabellen 4.3 und 4.4). Die Tiefendosis und die Vernetzungstemperatur sind die für die Einstellung des Elastizitätsmodul kritischen Parameter.

4.3.2. Intrinsische Spannungen im unvernetzten Resist

Der Resist wird je nach geforderter Schichtdicke aufgeschleudert oder gegossen. Das Austreiben des Lösungsmittels während der Trocknung und der damit einhergehende Volumenverlust führt zur Ausbildung einer Zugspannung. Bei dicken Resistschichten ist die durch den Verlust von Lösungsmittel verursachte Durchbiegung des Substrates als Folge der Prozessierung leicht zu vermessen. Eine zu hohe Substratdurchbiegung kann durch die Klemmung während der Belichtung, durch welche das Substrat flach gedrückt wird, nicht mehr ausgeglichen werden. Beispiele für die Durchbiegung von bei verschiedenen Temperaturen getrockneten $550 \mu\text{m}$ hohen Resistschichten (4 % RLM-Gehalt) zeigt Abbildung 4.8. Die Kurven zeigen das Höhenprofil von Vermessungen der Substratrückseiten.

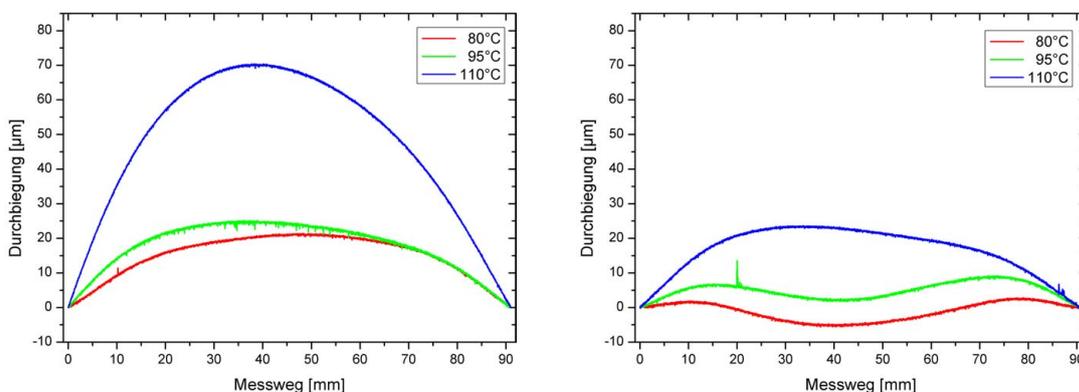


Abbildung 4.8: Substratdurchbiegung nach der Trocknung von $550 \mu\text{m}$ hohen Schichten mit 4 % RLM-Gehalt mit drei verschiedenen Trocknungstemperaturen ($80 \text{ }^\circ\text{C}$, $95 \text{ }^\circ\text{C}$ und $110 \text{ }^\circ\text{C}$) bei einer Abkühlung von $60 \text{ }^\circ\text{C}$ auf Raumtemperatur in 30 min (links) und 8 h (rechts).

4.4. Experimentelle Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten

Eine Trocknungstemperatur von 110 °C erzeugt höhere Spannungen als Trocknungstemperaturen von 80 °C und 95 °C. Die maximale Spannung beträgt 0,8 MPa für die Trocknung mit 110 °C. Zudem zeigen sich für alle Temperaturen geringere Durchbiegungen bei langsamer Abkühlung (<25 µm). Die bei der Prozessierung entstehenden Spannungen sind größtenteils reversibel und können durch Lagerung bei leicht erhöhten Temperaturen (30 °C bis 40 °C) minimiert, allerdings nicht vollständig eliminiert werden.

4.4. Experimentelle Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten

Die Ausdehnung einer dünnen, vernetzten mr-X-Folie als Funktion ihrer Temperatur wird zur Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten gemessen. Die thermische Ausdehnung durch eine Erwärmung um ΔT bewirkt eine Längenänderung ΔL von der ursprünglichen Länge L_0 :

$$\alpha = \frac{\Delta L / L_0}{\Delta T} = \frac{L - L_0}{L_0 \cdot \Delta T}. \quad (4.5)$$

Durch Aufschleudern wird mr-X mit 35 % Lösungsmittelanteil auf ein Substrat aufgebracht, die $\approx 50 \mu\text{m}$ dicke Schicht wird bei 95 °C für 2 min getrocknet und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach der Belichtung mit den Standardparametern (Graphitmembran ohne Absorberstrukturen), der Temperung (70 °C für 40 min) und der Entwicklung wird die Resistfolie vom Substrat gelöst. Zur Längenmessung wird sie an einer Seite eingespannt und Messmarkierungen angebracht. Die gleichmäßige Erwärmung der Folie wird durch ein Ölbad sichergestellt. Die Messung der Längenänderung als Funktion der Temperatur des Ölbad erfolgt optisch mit einem 10-fach Messobjektiv und einer CCD-Kamera. Die Temperatur wird zwischen 25 °C bis 57 °C mit einem Messfehler von $\pm 0,5 \text{ K}$ variiert. Die vollständigen Messergebnisse sind in Tabelle A.8 in Anhang A.6 zusammengefasst und in Abbildung 4.9 mitsamt einer Ausgleichsgeraden dargestellt.

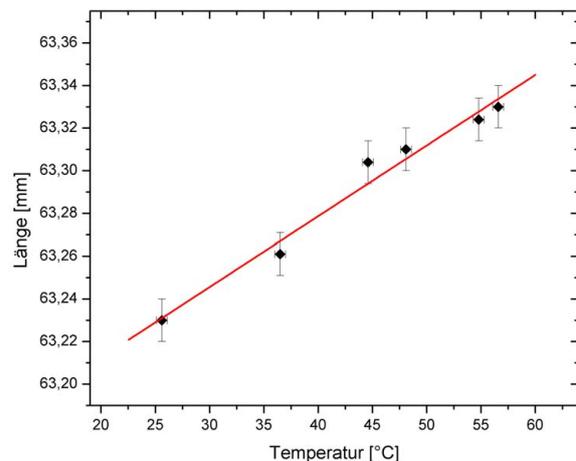


Abbildung 4.9: Längenmessung einer definierten Strecke L bei verschiedenen Temperaturen zur Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten von mr-X (Ausgleichsgerade, direkte Gewichtung der Fehler).

Aus dem Quotienten des Anstieges $\frac{\Delta L}{\Delta T} = 0,0033 \text{ mm } ^\circ\text{C}^{-1} \pm 0,0003 \text{ mm } ^\circ\text{C}^{-1}$ und dem Achsenabschnitt $L_0 = 63,15 \text{ mm} \pm 0,01 \text{ mm}$ der Ausgleichsgeraden berechnet sich der mittlere thermische Ausdehnungskoeffizient zu $\alpha = 52,2 \text{ ppm K}^{-1} \pm 0,5 \text{ ppm K}^{-1}$. Der für mr-X bestimmte Ausdehnungskoeffizient stimmt mit dem von Lorenz et al. für SU-8 bestimmten Wert

4. Untersuchung des neuen Resistes mr-X

52 ppm K⁻¹ ± 5 ppm K⁻¹ überein. Die unterschiedliche Zusammensetzung des mr-X (im Vergleich zu SU-8) wirkt sich demnach nicht auf den thermischen Ausdehnungskoeffizienten aus.

4.5. Abschätzung der Vernetzungsspannung

Die Vernetzungsspannung wird aus der gemessenen Durchbiegung von vernetzten Resist-schichten mit Hilfe des gemessenen Elastizitätsmoduls und des thermischen Ausdehnungskoeffizienten berechnet. Die Vernetzungsreaktion während der Temperung baut eine starke Zugspannung auf. Sie kann mit Hilfe der Stoney-Formel (Gleichung 4.3) berechnet werden. Experimente von Schütz an 50 µm Schichten SU-8 mit verschiedenen Bestrahlungsdosen (20, 40 und 100 J cm⁻³) und einer Vernetzungstemperatur von 70 °C in 20 min ergaben einen Spannungsbereich von $\sigma_V = 11$ MPa bis 16 MPa unter Annahme der von Lorenz et al. veröffentlichten Materialdaten von SU-8 [58, 87].

Zur experimentellen Bestimmung der Vernetzungsspannung von mr-X werden Schichten mit $d_R \approx 45$ µm Höhe auf 4'' Borofloat-Substraten der Dicke d_S ⁶⁷ aufgebracht, bei 80 °C für 10 min auf 3,2 % ± 0,6 % RLM-Gehalt getrocknet, mit den Standardparametern belichtet und bei 70 °C für 40 min getempert. Die mittlere Durchbiegung wird direkt nach der Temperung (schnelle Abkühlung) mittels eines Profilometers aus 3 Einzelmessungen mit 60° Versatz zueinander bestimmt. Damit wird der Einfluss der Relaxation des Resist-Substrat-Systems minimiert. Um Einflüsse der Schichthomogenität auf die Messungen ausschließen zu können, wird die Substratrückseite des auf 3 Punkten gelagerten Substrates abgetastet. Die Bestimmung des Krümmungsradius R aus der gemessenen Höhe der Durchbiegung ist in Anhang A.6 beschrieben.

Für die Berechnung werden die folgenden Materialkonstanten verwendet: der thermische Ausdehnungskoeffizient $\alpha_R = 52,2$ ppm K⁻¹, ein mittlerer Elastizitätsmodul von $E_R = 2,8$ GPa⁶⁸ sowie eine Poissonzahl von SU-8 $\nu_R = 0,22$. Borofloat hat nach Herstellerangaben⁶⁹ einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_S = 3,25$ ppm K⁻¹, ein Elastizitätsmodul von $E_S = 63$ GPa sowie eine Poissonzahl $\nu_S = 0,2$. Mit diesen Werten ergibt sich eine thermische Eigenspannung von $\sigma_{th} = 9$ MPa ± 2 MPa⁷⁰. Die aus den Messungen erhaltenen Krümmungsradien und die berechneten Spannungen sind in Tabelle 4.5 aufgelistet.

Die mittlere Vernetzungsspannung beträgt 6 MPa mit einem mittleren Fehler von 3 MPa. Das Ergebnis stimmt mit den von Lorenz et al. und Hammacher et al. gemachten Beobachtungen einer geringen Vernetzungsspannung überein und deutet darauf hin, dass die thermische Eigenspannung den größeren Anteil im Vergleich zur Vernetzungsreaktion liefert [87, 100]. Der bei der Netzbildung entstehende Volumenschwund und die daraus resultierende Spannung des mr-X ist deutlich geringer als bei SU-8. Das zeigt der Vergleich zu den Ergebnissen von Schütz [58] und deutete sich bereits durch die geringere Rissbildung in Abschnitt 3.6.4 an.

⁶⁷Es werden 670 µm und 1020 µm dicke Substrate verwendet.

⁶⁸Der Elastizitätsmodul wird aufgrund der leicht höheren Vernetzungstemperatur gegenüber den Ergebnissen in Abschnitt 4.3.1 leicht höher angenommen.

⁶⁹Si-Mat (Silicon Materials)

⁷⁰Für α_S , M_S , ν_R wird ein Fehler von 1 % und für ΔT ein Fehler von 1 °C angenommen.

Tabelle 4.5: Gesamt- und Vernetzungsspannung des Resistes mr-X (Trocknung: 95 °C, Tiefendosis: 90 J cm⁻³, Temperung: 70 °C ohne Abkühlrampe).

Probe	d_S [μm]	d_R [μm]	R [mm]	σ [MPa]	σ_V [MPa]
1	669 ± 6	47 ± 5	(8,4 ± 0,1) · 10 ³	15 ± 2	6 ± 4
2	656 ± 2	43 ± 2	(8,3 ± 0,2) · 10 ³	16 ± 1	7 ± 3
3	670 ± 5	42 ± 1	(9,1 ± 0,2) · 10 ³	15 ± 1	7 ± 3
4	651 ± 2	45 ± 2	(8,9 ± 0,1) · 10 ³	14 ± 1	5 ± 3
5	1018 ± 3	47 ± 1	(19,7 ± 0,2) · 10 ³	14,7 ± 0,7	6 ± 2

4.6. Quellverhalten in Elektrolyten

Die bisherigen Untersuchungen konzentrierten sich auf die Qualitätsbeurteilung des Resists nach dem Entwicklungsschritt. Der letzte Prozessschritt zum Endprodukt ist in vielen Fällen die galvanische Abscheidung von Nickel, Kupfer, Gold und einigen Legierungen. Der Resist bleibt bis zu einigen Tagen in sauren Elektrolytbädern. Daher ist die Beständigkeit des Resists gegenüber einem Aufquellen enorm wichtig.

Das Problem des Quellens von Polymeren durch Wasseraufnahme in Elektrolytbädern ist seit langem bekannt und wurde bereits mehrfach untersucht. Yi et al. untersuchten mit UV-Lithographie strukturierte SU-8-Stege und berichteten, dass der Keilfehler von Mikrokanälen von der Galvanikdauer abhängt: nach 108 min waren die Stegbreiten um 10 %, nach 160 min um 18 % angestiegen [101]. Nach Wouters und Puers ist das Quellen von SU-8 in Wasser umso stärker, je höher der Vernetzungsgrad des SU-8 ist. Bei einem höheren Vernetzungsgrad liegen mehr Hydroxylgruppen im Netzwerk vor, mit denen zum Beispiel Wassermoleküle starke Wasserstoffbrückenbindungen eingehen können [102, 103].

Zu Beginn deformiert die thermische Ausdehnung die Mikrostrukturen durch Erreichen der meist erhöhten Galvaniktemperatur. Nach einigen Stunden dominiert die Wasseraufnahme die Formabweichung, da das Quellen von SU-8 ein Diffusionsprozess und somit zeit- und temperaturabhängig ist. Absenken der Galvaniktemperatur ist potenziell eine Möglichkeit, sowohl die thermische Ausdehnung als auch das Aufquellen zu reduzieren. Galvanische Abscheidungen sind jedoch optimierte Prozesse. Änderungen können z.B. höheren Stress in den Metallschichten induzieren und eventuell zu unbrauchbaren Strukturen führen. Du et al. veränderten das Quellverhalten von vernetztem SU-8 durch Anwendung von Ultraschall vor der Galvanik. Die gemessene Verringerung des Quellens von 50 % führten Du et al. auf ein Aufbrechen der Hydroxylgruppen durch die Ultraschallbehandlung (20 kHz, 125 W für 10 min) zurück.

Eine weitere Möglichkeit zur Kompensation der Maßverluste stellen Designregeln⁷¹ für die Absorberstrukturen auf den Röntgenmasken dar. Durch die Verwendung von Hilfsstrukturen wird das Volumen an quellendem Resist verringert und so der Maßverlust reduziert [104]. Nach Griffith et al. kann der Keilfehler von linearen Strukturen in PMMA durch die Verwendung von unterbrechenden Grabenstrukturen stark reduziert werden. Bei Innenradien kann der Keilfehler durch geeignete Wahl von Strukturbreite und -höhe auf Null korrigiert werden.

⁷¹In Unterkapitel 5.1 sind die Designregeln auf den Röntgenmasken verletzt worden.

4. Untersuchung des neuen Resistes mr-X

Deformationen der Seitenwand werden jedoch auch in diesem Fall vorliegen. Bei Resiststrukturen mit Außenradien, wie die Säulen zur Abformung von Zahnradnaben, können diese Fehler nur minimiert aber nicht vollständig kompensiert werden [105].

Das Quellverhalten des Resistes mr-X wird für unterschiedliche Lagerzeiten im Elektrolytenbad untersucht. Der Einfluss auf die Maßhaltigkeit wird mikroskopisch bestimmt, die Seitenwandrauheit des Resists und einer Nickelabformung werden verglichen.

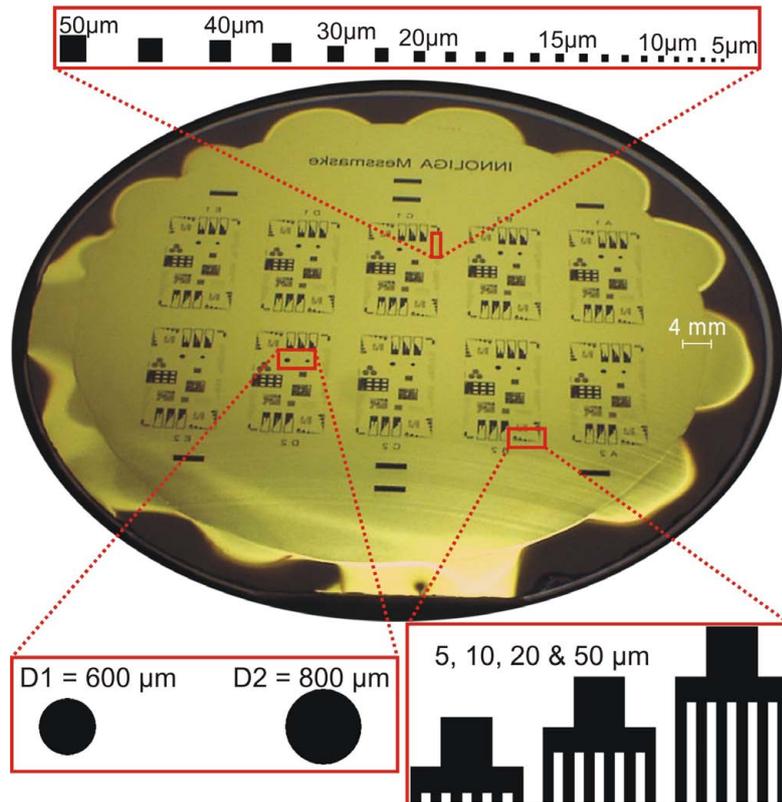


Abbildung 4.10: Röntgenmaske mit Teststrukturen, speziell hergestellt für Untersuchungen des Resistes. Ausgewählte Teststrukturen zur Bewertung der Maßhaltigkeit (Zylinder- und Fingerstrukturen) und der Aspektverhältnisse (quadratische Säulen) sind vergrößert abgebildet.

Die Röntgenmaske⁷² (Abbildung 4.10) mit 10 identischen Testfeldern erlaubt die Untersuchung mit verschiedenen Tiefendosen oder mit statistischer Auswertung bei gleicher Tiefendosis. Eine mr-X-Resistschicht von 1300 µm Höhe wird mit den Standardparametern und einem zusätzlichen Aluminiumfilter von 60 µm belichtet. Die Temperung erfolgt bei 85 °C für 20 min⁷³. Es werden jeweils fünf über die Substratfläche verteilte Zylinderstrukturen $D1$ mit 600,0 µm und $D2$ mit 800,0 µm Soll-Durchmesser sowie sechs Fingerstrukturen mit 20 µm Sollstegbreite und -abstand mit dem Digital-Mikroskop gemessen und dokumentiert.

Die Maße der 1300 µm hohen Zylinderstrukturen sind nach der Entwicklung $607,8 \pm 2,0$ bzw. $801,4 \mu\text{m} \pm 0,9 \mu\text{m}$ und die Stegbreiten $23,9 \mu\text{m} \pm 1,0 \mu\text{m}$ groß. Für die spätere Bewertung des Aspektverhältnisses können quadratische Säulen mit variierender Kantenlänge an vier ver-

⁷²Die Röntgenmaske (160 µm dicke Graphitmembran mit 30 µm Goldabsorbern) weicht bereits vom Sollmaß ab: Die Zylinder $D1$ haben im Mittel einen Durchmesser von $603,2 \mu\text{m} \pm 1,0 \mu\text{m}$ und die Zylinder $D2$ von $796,6 \mu\text{m} \pm 0,3 \mu\text{m}$. Die Fingerstrukturen haben eine Periodizität von $40,0 \mu\text{m} \pm 0,3 \mu\text{m}$ mit Stegbreiten von $21,4 \mu\text{m} \pm 0,4 \mu\text{m}$.

⁷³Für einen hohen Elastizitätsmodul wird hier eine höhere Temperatur für die Temperung gewählt.

schiedenen Positionen aus seitlicher Perspektive beurteilt werden, die kleinste stabil stehende Säule definiert das maximal erreichbare Aspektverhältnis (Unterkapitel 4.8).

Die Probe wird in einem auf 55 °C erwärmten Nickelelektrolyten (pH-Wert: $3,7 \pm 0,1$) nach jeweils 8, 14 und 22 Tagen aus dem Elektrolyten entnommen, über Nacht an Luft getrocknet, vermessen und wieder in den Elektrolyten eingebracht.

In Tabelle 4.6 sind der mittlere Durchmesser der beiden Zylinderstrukturen, die mittlere Periodizität und die Stegbreiten der Fingerstrukturen aufgelistet. Während die Periodizität nicht variiert, nimmt die Stegbreite leicht zu. Die Ergebnisse der Säulen D1 und D2 zeigen eine Erhöhung des Durchmessers um 0,33 % und 0,74 %. Dabei spielen längere Zeiten im Bad keine große Rolle, bereits nach 8 Tagen zeigt die Probe eine vergleichbare Vergrößerung.

Tabelle 4.6: Mittlere Durchmesser von Zylinderstrukturen und Ergebnisse der Fingerstrukturen mit 1300 µm Höhe nach Lagerung in einer Nickelgalvanik bei 55 °C und anschließender Trocknung.

Dauer der Lagerung [d]	D1 [µm]	D2 [µm]	Fingerstrukturen	
			Periodizität [µm]	Stegbreite [µm]
Ausgangsmaß	$607,8 \pm 2,0$	$801,4 \pm 0,9$	$40,2 \pm 0,5$	$23,9 \pm 1,0$
8	$610,1 \pm 0,9$	807 ± 2	$40,1 \pm 0,4$	$24,1 \pm 1,0$
14	$609,6 \pm 0,9$	807 ± 1	$40,2 \pm 0,4$	$24,0 \pm 1,0$
22	$609,8 \pm 0,9$	808 ± 3	$40,1 \pm 0,4$	$24,5 \pm 1,0$

Neben der Maßhaltigkeit im Elektrolyten spielt auch die Übertragung der Seitenwandrauheit des Resistes in die galvanisch abgeformten Strukturen eine große Rolle. In die elektrochemisch aufgebaute Metallstruktur werden Details im nm-Bereich übertragen. Dies ist sehr gut anhand der Rauheit messbar. Die Rauheit der Seitenwand hat zum Beispiel einen direkten Einfluss auf die Reibung von Zahnradflanken aneinander und somit auf den Verschleiß von Zahnrädern im Betrieb.

Zur Bestimmung der Seitenwandrauheiten werden mit dem Weißlichtinterferometer Zahnradflanken und -spitzen gemessen. Mit der 50-fachen Vergrößerung wird die Seitenwand der Resist- und Metallstrukturen über die Höhe abgerastert⁷⁴, anschließend wird die Verkippung und die Krümmung der Struktur aus den Messdaten gefiltert. Dadurch können die Rauheiten ohne Einfluss der jeweiligen Oberflächenform verglichen werden.

Für einen direkten Vergleich der Rauheit vom Resist und der galvanischen Abformung wird das Substrat (Probe mit Standardparametern belichtet, Temperung bei 65 °C) nach der Entwicklung geteilt. Die Resiststrukturen der einen Hälfte und die in Nickel abgeformten Strukturen der anderen Hälfte werden vermessen. Aus den Rohdaten werden die Oberflächenformen, jedoch nicht die LIGA-Riefen⁷⁵ gefiltert. Die Messergebnisse sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst.

Der direkte Vergleich von Resist- und Nickelstrukturen zeigt eine Erhöhung der Rauheit um ca. Faktor 2. Dies kann auf eine unvollständige Entfernung des Resistes und auf einen systematischen Fehler durch die verschieden starke Reflektivität von Resist und Nickel zurückgeführt werden.

⁷⁴Es wird somit eine Fläche von 92 µm multipliziert mit der Höhe der Struktur als Messfläche genutzt.

⁷⁵Abhängig von der Qualität der Absorberkanten auf der Röntgenmaske.

4. Untersuchung des neuen Resistes mr-X

Tabelle 4.7: Seitenwandrauheiten verschiedener Zahnräder mit 550 µm Höhe aus Resist und Nickel

Messung	Resiststrukturen		Nickel-Abformung	
	R_a [nm]	R_t [µm]	R_a [nm]	R_t [µm]
1	125	9,2	229	6,8
2	119	2,9	192	7,9
3	132	12,4	257	5,1
4	96	2,0	205	7,8
5	96	2,1	133	4,4
6	121	6,3	232	13,3
Mittelwert	$114,8 \pm 15,0$	$5,8 \pm 4,0$	$207,9 \pm 40,0$	$7,5 \pm 3,0$

4.7. Reproduzierbare Herstellung von mr-X-Resisten und lithographische Kontrolle

Als Eingangskontrolle durch den Resisthersteller wird die Qualität der verschiedenen Resistbestandteile, selbst die bereits in hoher Qualität erworbenen Bestandteile PAG und Lösungsmittel, durch Standardverfahren gesichert. Die Molekulargewichtsverteilung des Epoxidharzes wird mittels Größenausschlusschromatographie durch den Resisthersteller MRT bestimmt und daraus die Menge des niedermolekularen Harzes für die Beimischung zur Einstellung des Epoxidgehalts berechnet.

Nach der Herstellung des Resists wird die dynamische Viskosität und der Brechungsindex gemessen. In Tabelle 4.8 sind die Ergebnisse für drei Chargen mr-X mit größeren Fertigungsmengen aufgelistet. Die Schwankungen der Chargen 1 bis 3 liegen innerhalb der Fertigungstoleranzen.

Tabelle 4.8: Kontrollmessungen an gefertigten Chargen des Resistes mr-X [46]

Charge	Menge [g]	Dynamische Viskosität [mPas]	Brechungsindex $n_D^{25^\circ C}$
1	900	20 036	1,5530
2	3600	20 617	1,5535
3	3600	19 794	1,5528
Mittelwert		$20 150 \pm 300$	$1,5531 \pm 0,0003$

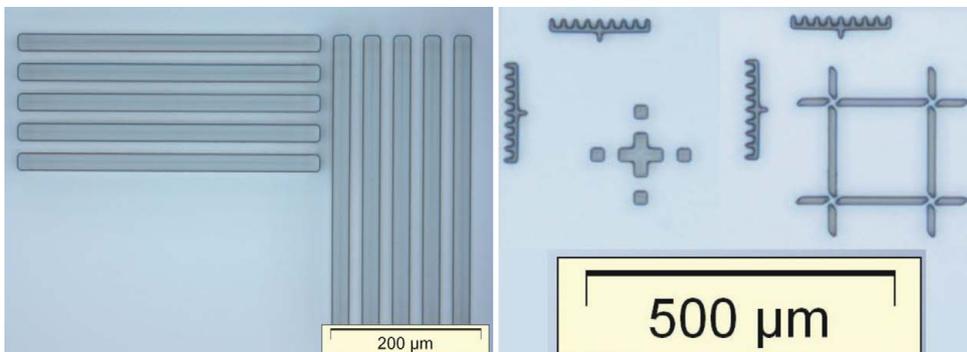


Abbildung 4.11: UV-Lithographie zur Fertigungskontrolle an 100 µm dicken Schichten von mr-X-Chargen. Diese Strukturen werden zur Bewertung der Reproduzierbarkeit der lithographischen Strukturierung von verschiedenen Chargen herangezogen: Stege mit einem Aspektverhältnis von 5 (links), Kreuzstrukturen mit einem Aspektverhältnis von 8 (rechts) und Kammstrukturen mit einem Aspektverhältnis von 13 (rechts oben).

Die UV-Lithographie von 100 μm dicken Schichten nach einem festgelegten Standardprozess dient zur weiteren Überprüfung der Qualität. Repräsentativ sind in Abbildung 4.11 zwei Mikroskopaufnahmen von Teststrukturen abgebildet. Die Strukturen, zum Beispiel die Kammstrukturen mit einem Aspektverhältnis von 13, wurden alle mit den in Tabelle 4.8 vorgestellten Resistchargen mit in den Grenzen der Messgenauigkeit identischen Maßen reproduzierbar hergestellt.

4.8. Messungen an Teststrukturen

An Röntgenbelichtungen von 1050 μm hohen mr-X-Schichten⁷⁶ wird das Prozessfenster im Bereich der optimalen Tiefendosis aus Abschnitt 3.6.4, mit Blick auf die Maßhaltigkeit und das Aspektverhältnis von Teststrukturen, überprüft.

Die Temperung wird in den Kombinationen (70 °C, 40 min), (75 °C, 40 min), (85 °C, 15 min) und (95 °C, 15 min) bei einer konstanten Tiefendosis von 70 J cm^{-3} variiert und bei einer konstanten Temperung (70 °C, 40 min) werden variable Tiefendosen von 70, 80 und 90 J cm^{-3} in den Resist eingebracht. Die Proben werden zwei Tage nach der Temperung entwickelt und an Luft getrocknet. Mit dem Digital-Mikroskop werden die gleichen Strukturen wie in Unterkapitel 4.6 gemessen⁷⁷ und dokumentiert. Die Grenzen der Messgenauigkeit sind bereits in Unterkapitel 2.3 vorgestellt worden. Das Maß der verwendeten Röntgenmaske (siehe Unterkapitel 4.6) und die gemittelten Ergebnisse von fünf SU-8-Proben mit 550 μm Schichtdicke werden für die Einordnung der Messergebnisse herangezogen.

In Tabelle 4.9 sind die Vermessungen der Zylinderstrukturen aufgelistet. In den Grenzen der

Tabelle 4.9: Maskenmaße (Unterkapitel 4.6) und die Vermessung der Zylinderstrukturen aus mr-X mit 1050 μm Höhe und aus SU-8 mit 550 μm Höhe.

Resist	Dosis [J cm^{-3}]	Temperatur [°C]	Temperungsdauer [min]	Zylinderstrukturen [μm]	
				D_1	D_2
Maskenmaße				603,2 \pm 1,0	796,6 \pm 0,3
mr-X	70	70	40	607,1 \pm 2,0	801,8 \pm 0,2
	70	75	40	606,6 \pm 1,0	804,0 \pm 3,0
	70	85	15	606,4 \pm 1,0	801,6 \pm 0,4
	70	95	15	607,4 \pm 2,0	803,2 \pm 3,0
	70	70	40	606,5 \pm 1,0	802,4 \pm 2,0
	80	70	40	606,3 \pm 2,0	802,1 \pm 0,5
	90	70	40	608,6 \pm 0,7	804,4 \pm 2,0
SU-8	20	85	20	606,9 \pm 0,8	802,8 \pm 1,0

Messgenauigkeit wird keine systematische Abhängigkeit von den variierten Parametern beobachtet. Die Ergebnisse stimmen mit denen der SU-8-Proben überein.

Die gleichen Ergebnisse zeigen sich bei den Fingerstrukturen (Tabelle 4.10). Die SU-8-Struktu-

⁷⁶Es werden Siliziumsubstraten mit einer Titan-Gold-Galvanikstartschicht und die Teststruktur-Röntgenmaske (Unterkapitel 4.6) verwendet.

⁷⁷Aufnahmen der Zylinderstrukturen D_1 mit 400-facher, D_2 mit 300-facher und der Fingerstrukturen mit 500-facher Vergrößerung.

4. Untersuchung des neuen Resistes mr-X

Tabelle 4.10: Maskenmaße (Unterkapitel 4.6) und die Vermessung der Fingerstrukturen aus mr-X mit 1050 μm Höhe und aus SU-8 mit 550 μm Höhe.

Resist	Dosis [J cm^{-3}]	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	Temperaturdauer [min]	Fingerstrukturen [μm]	
				Periodizität	Stegbreiten
Maskenmaße				40,0 \pm 0,3	21,4 \pm 0,4
mr-X	70	70	40	40,0 \pm 0,1	23,6 \pm 0,9
	70	75	40	39,9 \pm 0,3	23,6 \pm 0,6
	70	85	15	40,0 \pm 0,1	22,9 \pm 0,5
	70	95	15	39,9 \pm 0,2	23,5 \pm 0,5
	70	70	40	39,9 \pm 0,1	23,5 \pm 0,7
	80	70	40	40,0 \pm 0,2	23,6 \pm 0,5
	90	70	40	39,9 \pm 0,1	23,6 \pm 0,7
SU-8	20	85	20	40,0 \pm 4,0	22,9 \pm 0,5

ren zeigen bei der Periodizität höhere Schwankungen⁷⁸. Dies weist auf Stabilitätsprobleme des SU-8 hin, obwohl dieser mit einer höher als normal gewählten Tiefendosis und einer hohen Temperatur bei der Temperung prozessiert wurde.

Abbildung 4.12 zeigt REM-Aufnahmen quadratischer Säulen aus SU-8 und mr-X, die für die Bewertung der Stabilität herangezogen werden. Quadratischen Säulen mit variablen Kantenlängen eignen sich sehr gut zur Beurteilung des Aspektverhältnisses, falls die Haftung ausreichend.

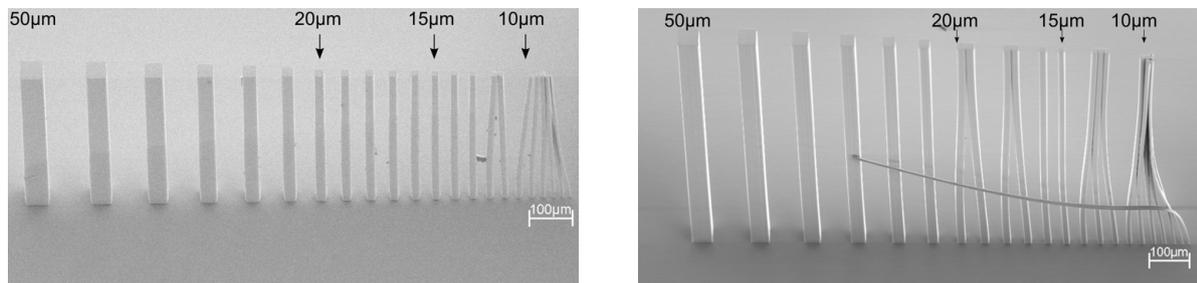


Abbildung 4.12: Quadratische Säulenstrukturen aus SU-8 (links) mit 570 μm Höhe und 20 J cm^{-3} Tiefendosis und aus mr-X (rechts) mit 1060 μm Höhe und 70 J cm^{-3} Dosis. Die Säulen ganz links haben eine Kantenlänge von 50 μm und nehmen bis 20 μm in 5 μm Schritten, von 20 μm bis 5 μm in 1 μm Schritten ab.

Bei der SU-8-Probe bleiben alle Säulen bis hinunter zu 13 μm Kantenlänge stehen, entsprechend einem Aspektverhältnis von 44. Die kleineren Säulen sind kollabiert. Im Falle der mr-X-Probe stehen alle Säulen sicher bis zu einer Kantenlänge von 25 μm . Das Aspektverhältnis ist gleich dem der SU-8-Probe. Ab einem gewissen Aspektverhältnis sind die Kapillarkräfte, die bei der Trocknung auftreten, größer als die Rückstellkräfte⁷⁹ und wirken schädigend auf die Säulen. Einige Säulen kleben nach der Trocknung aneinander, andere stehen stabil wie die 16 μm und 15 μm Säulen mit den Aspektverhältnissen 66 und 71 im Beispiel. Dieser Effekt verursacht die hohen Standardabweichungen der Mittelwerte von 4 Säulenreihen pro Probe (Tabelle 4.11).

⁷⁸Es werden die Periodizitäten von sechs Fingerstrukturen, verteilt über die Probe, gemessen (Abschnitt 2.3.2 und Unterkapitel 4.6). Im Falle der SU-8-Proben wird der Mittelwert der 5 Proben angegeben.

⁷⁹Berechnungen zu möglichen Aspektverhältnissen von LIGA-Strukturen finden sich bei Mappes [12].

Tabelle 4.11: Mittleres Aspektverhältnis quadratischer mr-X-Säulen mit 1050 μm Höhe. Die Ergebnisse von SU-8 an 550 μm hohen Säulen sind bei gleicher Vernetzungstemperatur deutlich niedriger.

Resist	Dosis [J cm^{-3}]	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	Temperaturdauer [min]	Aspektverhältnis
mr-X	70	70	40	47 ± 11
	70	75	40	64 ± 5
	70	85	15	66 ± 18
	70	95	15	56 ± 9
	70	70	40	46 ± 12
	80	70	40	49 ± 19
	90	70	40	61 ± 2
SU-8	20	85	20	39 ± 6

Bei konstanter Tiefendosis nimmt das Aspektverhältnis mit der Vernetzungstemperatur bis 85 $^{\circ}\text{C}$ zu und dann wieder etwas ab. Ein stärkerer Zusammenhang zeigt sich bei der Dosisvariation: das Aspektverhältnis nimmt mit steigender Dosis zu. Dieses Verhalten entspricht den Vorstellungen eines höheren Elastizitätsmoduls bei höherer Tiefendosis (Abschnitt 4.3.1). Im Vergleich zu SU-8 werden, insbesondere bei gleicher Temperatur, deutlich höhere Aspektverhältnisse erreicht.

In diesem Unterkapitel wurde die Variation der Maßhaltigkeit und des Aspektverhältnisses von Teststrukturen bei verschiedenen Tiefendosen und Vernetzungstemperaturen untersucht. In den Grenzen der Messgenauigkeit wird keine Änderung der Maßhaltigkeit festgestellt. Der Resist zeigt bei einer Tiefendosis von 90 J cm^{-3} bzw. einer Vernetzungstemperatur von 75 $^{\circ}\text{C}$ bis 85 $^{\circ}\text{C}$ eine Steigerung des Aspektverhältnisses von einzeln stehenden Resistsäulen von 45 auf über 60. Bei der Messung von Fingerstrukturen zeigt der mr-X bei allen Parametervarianten deutlich geringere Schwankungen der Periodizität als die Vergleichsproben aus SU-8.

4.9. Abschließende Bewertung des mr-X

Die Untersuchungen des mr-X zeigen, dass es sich bei diesem Resist um ein stabiles, dem SU-8 sehr ähnliches Material handelt. Die modifizierte Zusammensetzung wirkt sich wie gewünscht positiv auf die mechanischen Eigenschaften aus.

Die Empfindlichkeit und der Kontrast des mr-X verhalten sich mit Standardbelichtungsparametern unabhängig vom Speicherringstrom. Damit kann der angebotene Bereich völlig ausgeschöpft und Belichtungen bei für BESSY II typischen Speicherringströmen durchgeführt werden. Durch Abschätzungen ist gezeigt worden, dass der hohe Kontrast des mr-X die Herstellung von Zwischenmasken mit geringeren Absorberhöhen und somit höherer Präzision ermöglicht. Dies muss in folgenden Arbeiten experimentell verifiziert werden.

Im UV-Wellenlängenbereich zeigt der Resist mr-X eine höhere Eindringtiefe und geringere Empfindlichkeit (bis 35-fach) als SU-8. Der Resist mr-X eignet sich daher sehr gut für die UV-lithographische Strukturierung dicker Resistschichten (bis einige hundert Mikrometer).

Der Elastizitätsmodul des mr-X kann durch die Prozessführung in dem weiten Bereich von 2,5 GPa bis 5 GPa eingestellt werden. Der thermische Ausdehnungskoeffizient beläuft sich auf

4. Untersuchung des neuen Resistes mr-X

52,2 ppm K⁻¹. Für Anwendungen mit großen vernetzenden Flächen bietet sich eine Tiefendosis von 90 J cm⁻³ und eine niedrige Temperatur (65 °C) für die Temperung an, da hier der Elastizitätsmodul ca. 2,7 GPa beträgt und die thermische Eigenspannung mit $\sigma_{th} \approx 9$ MPa gering ist. Die Vernetzungsspannung des mr-X ist mit 6 MPa deutlich kleiner als die von SU-8. Dies begünstigt die Haftung der Strukturen auf den Substraten und vermindert gleichfalls die Rissbildung der hergestellten Mikrostrukturen. Durch den einstellbaren Elastizitätsmodul können auch sehr filigrane Strukturen mit hohen Aspektverhältnissen realisiert werden.

In Abhängigkeit von Design und Strukturgrößen können die Tiefendosis und die Vernetzungstemperatur in einem weiten Bereich variiert und so für spezifische Anwendungen optimiert werden. Beispielsweise sollte die Vernetzungstemperatur bei großflächig vernetzenden Strukturen zur Minderung der thermischen Eigenspannungen und Verbesserung der Haftung niedrig gewählt werden. Dagegen weisen freistehende einzelne Strukturen bei höherer Dosis und Vernetzungstemperatur eine bessere mechanische Stabilität auf.

Die Tiefendosis und der Temperungsprozess müssen für jedes Design neu optimiert werden. Positiv zu vermerken ist, dass einerseits bei moderaten Aspektverhältnissen von <30 ein breites Prozessfenster möglich ist, andererseits mit einem optimierten Prozessfenster sehr filigrane und variable Designs bzw. hochpräzise Strukturen realisiert werden können.

Der Resist zeigt ein Aufquellen in wässrigen Elektrolyten. Eine Abhängigkeit der Maßhaltigkeit von der Luftfeuchtigkeit muss daher erwartet werden. Die Auswirkungen auf Maßhaltigkeit und Formabweichung der Seitenwände sowie das erreichbare Aspektverhältnis an Anwendungsbeispielen sind Gegenstand der Untersuchungen des nächsten Kapitels.

5. Röntgenlithographische Anwendungen

Dieses Kapitel widmet sich der röntgenlithographischen Strukturierung und Analyse der hergestellten Mikrostrukturen. Einer kurzen Betrachtung zur Reproduzierbarkeit der Resistfertigung schließt sich eine Untersuchung der Variation von Tiefendosis und Vernetzungstemperatur auf die Maßhaltigkeit und das Aspektverhältnis von Teststrukturen an. In Unterkapitel 5.1 werden Maßhaltigkeit und Formabweichung von mikromechanischen Komponenten bestimmt. Abschließend wird in Unterkapitel 5.2 mit einigen optischen Mikrokomponenten das vielfältige Anwendungspotenzial des Resists mr-X unterstrichen.

5.1. Reproduzierbare Herstellung von Mikrostrukturen für den Maschinenbau

Das Direkt-LIGA-Verfahren wird zur Herstellung von hochpräzisen Mikrostrukturen aus Polymeren und Metallen verwendet. Mit der Einsparung der Kunststoffabformung erhöht sich die Präzision und Designvariation enorm, das Verfahren ist aber eher auf Kleinserien beschränkt. Die durch die Röntgentiefenlithographie strukturierten Resistformen werden gegebenenfalls galvanisch aufgefüllt. Neben Nickel, Kupfer oder Gold werden bei hohen mechanischen Ansprüchen auch Nickel-Eisen-Legierungen oder Hartgold abgeschieden. Meist, wie bei den in Abschnitt 5.1.2 untersuchten Getriebezahnrädern, können die Strukturen aufgrund ihrer Formen und geforderten Präzision nicht oder nur eingeschränkt mit feinwerktechnischen Verfahren hergestellt werden. Beispielsweise enthalten die Planetenräder und Flexsplines von Mikrogetrieben Strukturdetails im Mikrometerbereich, zum Teil mit Hinterschnitt, bei Durchmessern von bis zu 7 mm oder auch größer.

Die ersten Untersuchungen konzentrieren sich auf die Maßhaltigkeit und die Seitenwanddeformation von Uhrenzahnradern. Diese werden im Allgemeinen mit Höhen zwischen 150 μm und 1500 μm aus Hartgold oder Nickel (je nach Design) hergestellt. Als zweites Anwendungsbeispiel werden Zahnräder eines Mikrogetriebes mit einer Nickel-Eisen-Legierung abgeformt und charakterisiert.

Die verwendeten Maskendesigns weisen in beiden Untersuchungen großflächig zu vernetzende Bereiche auf. Um eine gute Haftung auf der Galvanikstartschicht zu gewährleisten, wird die sehr niedrige Vernetzungstemperatur von 65 °C gewählt. Zur Abschätzung der Temperungsdauer wird die Arrhenius-Gleichung verwendet. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k hängt nach Arrhenius von der Aktivierungsenergie E_A , der universellen Gaskonstanten R , der

5. Röntgenlithographische Anwendungen

Temperatur T und einem Frequenzfaktor C ab:

$$k = C \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right). \quad (5.1)$$

Für die Abschätzung der Temperungsdauer wird die Vernetzungsreaktionsgeschwindigkeit (bei konstanter Temperatur) und der Frequenzfaktor als konstant angenommen. Die Aktivierungsenergie wird bestimmt über:

$$E_A = \frac{R \cdot \ln\left(\frac{t_2}{t_1}\right)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}. \quad (5.2)$$

Für die Berechnung der Temperungsdauer werden die Referenzen [$T_1=95\text{ °C}$, $t_1=5\text{ min}$]⁸⁰ und [$T_2=70\text{ °C}$, $t_2=40\text{ min}$] verwendet. Durch Umstellen der Gleichung und unter Eingabe der Temperatur T_1 zur Zeit t_1 erhält man die Zeit t_x bei der Temperatur T_x :

$$t_x = t_1 \cdot \exp\left(\frac{E_A}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_x}\right)\right). \quad (5.3)$$

Daraus ergibt sich eine Temperungsdauer von 63 min bei einer Temperatur von 65 °C.

5.1.1. Untersuchungen an Uhrenzahnrädern

Die Zahnräder werden nach einem Design der Uhrenmanufaktur Lang & Heyne GmbH⁸¹ gefertigt. Die beiden Resistproben haben eine Schichtdicke von 530 µm. Während Probe 1 mit den Standardparametern und einem Dosisverhältnis von 2,3 bestrahlt wird, kommt bei Probe 2 ein zusätzlicher Aluminiumfilter (60 µm Al) zum Einsatz. Das Dosisverhältnis bei Probe 2 beträgt daher 1,6. Die Temperung beider Proben wird bei 65 °C durchgeführt (geringe thermische Spannungen). Die Verteilung der für die Messungen der Reproduzierbarkeit ausgewählten Resistsäulen auf dem Substrat, den späteren Nabenbohrungen in den metallischen Uhrenzahnrädern, zeigt Abbildung A.9 in Anhang A.7. Die Messungen der Resistsäulendurchmesser beziehungsweise der galvanisierten Nabenbohrungen werden taktil mit einem Fasertaster der Werth-Koordinatenmessmaschine am IMT des KIT in Karlsruhe durchgeführt. Die Durchmesser in Höhen von 50, 60, 70, 80 und 90 µm unterhalb der Oberfläche der Strukturen werden gemessen. Aus den Messungen werden die Mittelwerte, die Standardabweichungen und die Formtoleranzen⁸² FT bestimmt. Die Tastkugel des Fasertasters ermöglicht eine korrekte Vermessung ohne die Beeinträchtigung eines eventuellen Grats an den durch Polieren eingebneten metallischen Zahnrädern.

In Abbildung 5.1 sind die Mittelwerte der verschiedenen Messhöhen pro Durchmesser für zwei Proben aufgetragen. Die Formtoleranzen FT von Probe 2 sind in dem rechten Diagramm dargestellt⁸³. Die Anteile der Durchmesserzunahme (links in Abbildung 5.1), resultierend aus der thermischen Ausdehnung und dem Quellen des Resists, sind angedeutet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

⁸⁰Empfehlung für SU-8-artige Resiste von Don Johnson [59].

⁸¹Uhrenmanufaktur Lang & Heyne GmbH, Weißenberger Straße 10, 01324 Dresden.

⁸²Definition Abschnitt 2.3.2.

⁸³Leider liegen keine Zahlenwerte vor bzw. fehlen. Die Ergebnisse der Formtoleranz für Probe 1 liegen nach Aussage von Dr. Lothar Hahn vom IMT in der gleichen Größenordnung.

5.1. Reproduzierbare Herstellung von Mikrostrukturen für den Maschinenbau

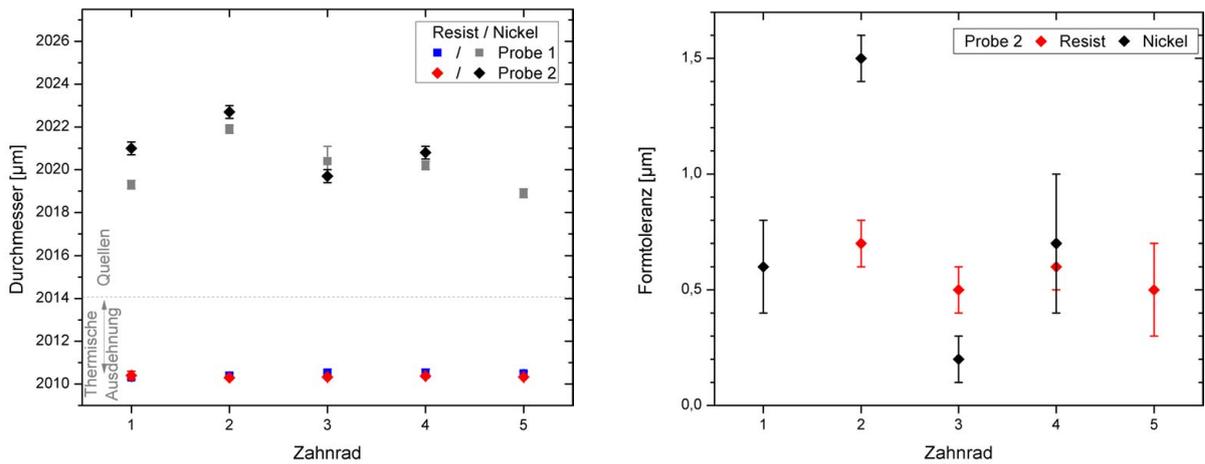


Abbildung 5.1: Durchmesser von fünf Resistssäulen und der zugehörigen Nabenbohrungen in Nickelzahnradern von zwei Proben (links) sowie die Formtoleranzen der fünf Resistssäulen und Bohrungen von Probe 2 (rechts).

Tabelle 5.1: Mittlere Durchmesser und Formtoleranzen von fünf Uhrzahnradern (je Probe als Resistssäule und Nickelbohrung).

Probe	1 - Resist	1 - Nickel	2 - Resist	2 - Nickel
Durchmesser d_N [μm]	$2010,43 \pm 0,08$	$2020,16 \pm 1,20$	$2010,35 \pm 0,04$	$2021,08 \pm 1,20$
Formtoleranz FT [μm]	-	-	$0,58 \pm 0,07$	$0,76 \pm 0,50$

Die Durchmesser der Resistssäulen beider Proben zeigen eine hervorragende Maßhaltigkeit über die gemessene Probenhöhe (50 μm bis 90 μm) und bezüglich der Reproduzierbarkeit zwischen den einzelnen Zahnradern. Ein Unterschied durch das variierte Dosisverhältnis wird in den Grenzen der Messgenauigkeit nicht festgestellt. Daraus lässt sich folgern, dass die höhere Oberflächendosis in Probe 1 zu keiner messbaren Vergrößerung der Resistssäulen an der Oberfläche führt. Die galvanisierten Nickelzahnradern weisen vor allem eine Zunahme des Durchmessers von 0,5 % (10 μm) mit größeren Schwankungen auf. Die Durchmesserzunahme kann durch die thermische Ausdehnung (3,7 μm) und das Quellen des mr-X-Resists erklärt werden. Das entspricht in etwa den Ergebnissen des SU-8-Resists und ist in Unterkapitel 4.6 bereits diskutiert worden. Messungen von Meyer et al. an Uhrzahnradern, hergestellt in 180 μm PMMA, zeigen Formtoleranzen von 0,9 μm bei einem Durchmesser von $302,9 \mu\text{m} \pm 0,2 \mu\text{m}$. Die Formtoleranz von 0,2 μm des mr-X-Resists liegt unter den Ergebnissen mit PMMA, wohingegen die Formtoleranz von 3 μm in Nickel etwas höher liegt als die von Meyer et al. berichteten 2 μm [106].

Die bisherigen Vermessungen der Resistssäulen und Nabenbohrungen sind in der näheren Umgebung der Oberfläche durchgeführt worden. Die folgenden Messungen werden an Resistsschichten mit einer Höhe von 1050 μm durchgeführt. Die Belichtung erfolgt mit den Standardparametern und einem 60 μm Aluminiumfilter⁸⁴. Für die Vermessung der Seitenwanddeformation werden einige Strukturen vor und nach der Galvanik vom Substrat gelöst und jeweils drei Wiederholungsmessungen an Fuß- und Kopfkreis der Zahnradern (Abbildung A.8 in Anhang A.7) mit dem Weißlichtinterferometer durchgeführt.

⁸⁴Damit ist das Verhältnis von Oberflächen- zu Tiefendosis (2,3 anstelle von 4 ohne Al-Filter) mit den Belichtungen der 550 μm Schichten vergleichbar.

5. Röntgenlithographische Anwendungen

In Abbildung 5.2 sind die Oberflächenprofile der Seitenwände am Fußkreis der Resist- und der Nickelzahnwäder dargestellt. Die Deformation am Kopfkreis der Zahnwäder zeigt Abbildung 5.3.

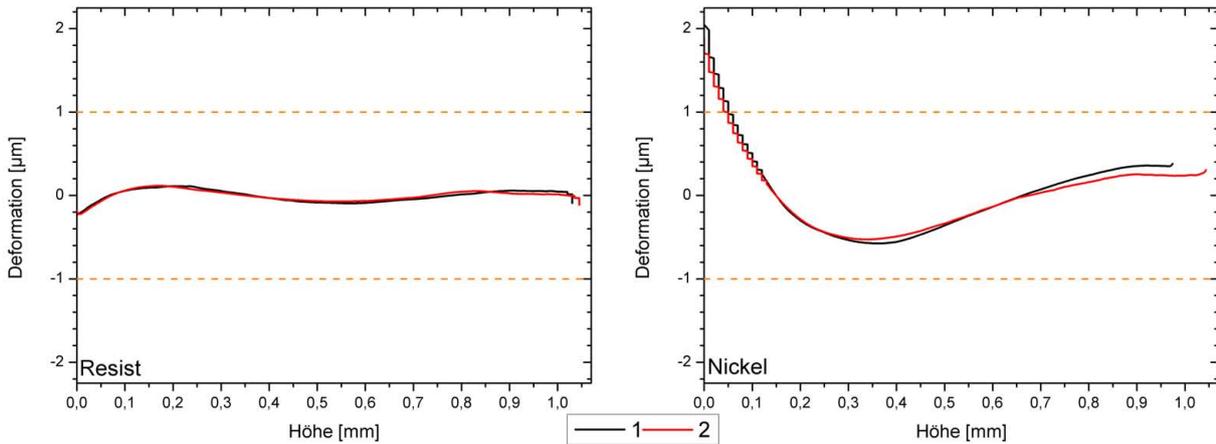


Abbildung 5.2: Seitenwanddeformation am Fußkreis der Uhrzahnwäder des mr-X-Resists (links) und der Nickelabformung (rechts) mit 1050 µm Höhe (Substratseite bei 0 mm).

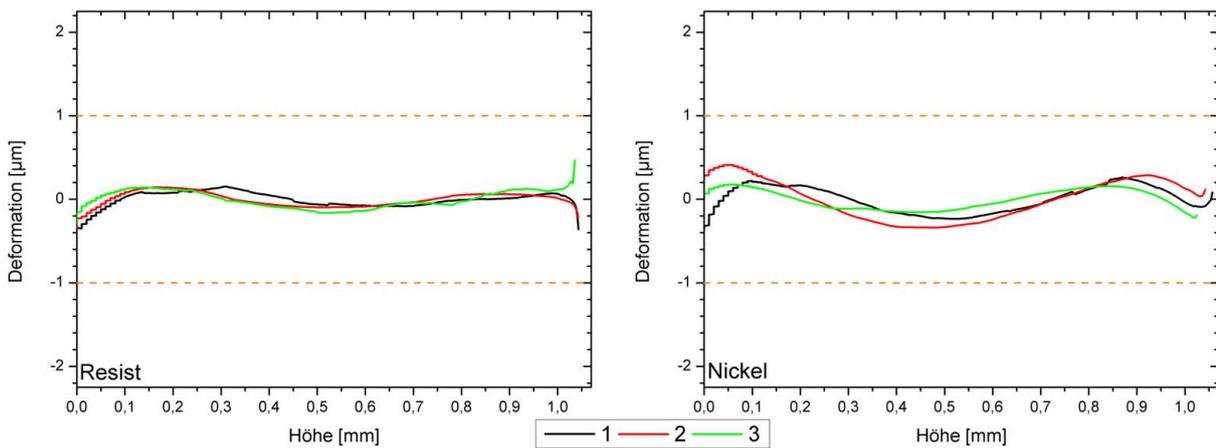


Abbildung 5.3: Seitenwanddeformation am Kopfkreis der Uhrzahnwäder des mr-X-Resists (links) und der Nickelabformung (rechts) mit 1050 µm Höhe (Substratseite bei 0 mm).

Die Resistseitenwäde zeigen an beiden Messpositionen einen vergleichbaren Verlauf. Die Seitenwäde der Nickelzahnwäder zeigen im Vergleich zum Resist h6here Formtoleranzen am Kopfkreis und einen deutlich anderen Verlauf mit erh6ohter Formtoleranz am Fu6ßkreis. Dies kann auf einen Volumeneffekt bedingt durch die Geometrie der Zahnwäder zur6ckgef6hrt werden (siehe auch Abbildung 5.9). Die Ergebnisse der Seitenwandmessungen sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Tabelle 5.2: Mittlere Formtoleranzen der Seitenwandmessungen an Fu6ß- und Kopfkreis von 1050 µm hohen Zahnwäderstrukturen des Resistes und der Nickelabformung.

	Fu6ßkreis	Kopfkreis
Resist	0,35 µm ± 0,20 µm	0,59 µm ± 0,20 µm
Nickel	2,24 µm ± 0,40 µm	1,11 µm ± 0,60 µm

F6ur die Funktion der Zahnwäder ist die Deformation der Zahnflanken in der Nickelabformung entscheidend. Mit 1,11 µm ± 0,60 µm liegen die Formtoleranzen der Nickelzahnwäder (ohne

Keilfehler) hergestellt aus einer mr-X-Resistform innerhalb einer Toleranz von 2 µm.

5.1.2. Untersuchungen an mikromechanischen Getriebezahnrädern

Mikrogetriebe zur Drehzahlübersetzung werden aufgrund ihrer Größe in feinwerktechnischen Kleingeräten benötigt. Zusätzlich verlangt man vor allem in Positioniersystemen präzise, spiel-freie Bewegungsabläufe. Die Getriebe bestehen aus mehreren Zahnrädern und das reibungslose, spielfreie Arbeiten kann direkt mit der Maß- und Formhaltigkeit der Komponenten korreliert und getestet werden.

Ein sehr gutes Beispiel ist das spielfreie Mikrogetriebe bestehend aus fünf verschiedenen Zahnrädern (Abbildung 5.4), das Micro Harmonic Drive[®] der Firma Micromotion GmbH⁸⁵, das mit dem Direkt-LIGA-Verfahren hergestellt wird (in Kooperation mit dem HZB) [6, 107]. Das Sonnenrad, der Dynamic Spline und der Circular Spline haben eine Endhöhe von 500 µm. Die Planetenräder und der Flexspline haben eine Endhöhe von 1000 µm (Abbildung 5.4).

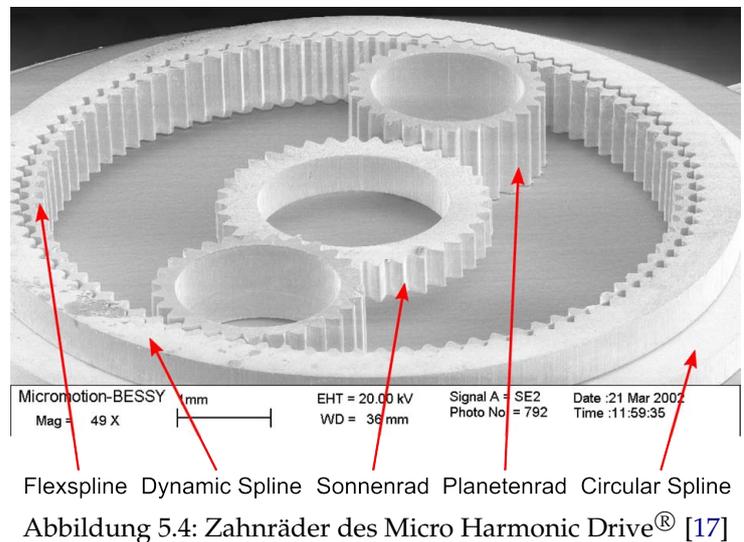


Abbildung 5.4: Zahnräder des Micro Harmonic Drive[®] [17]

Die geometrischen Toleranzen für die Mikrobauteile listet Tabelle 5.3 auf.

Tabelle 5.3: Geforderte geometrische Toleranzen für die Getriebekomponenten nach Kouba et al. [17] bei 1000 µm Höhe.

Fehler der Linienbreite	±1 µm
Vertikale Toleranz pro Seitenwand	±1 µm
Mittlere Rauheit der Seitenwand	100 nm

Für das Mikrogetriebe mit den Einzelkomponenten besteht das Ziel, den neuen Röntgenresist mr-X anstelle des SU-8 zu qualifizieren. Für die Planetenräder und den Flexspline wird eine Resistschicht mit 1050 µm, für die restlichen Zahnräder eine 550 µm hohe Resistschicht benötigt. Für die Belichtungen der 1050 µm Schichten wird zusätzlich ein Aluminiumfilter von 60 µm zur Reduzierung des Dosisverhältnisses verwendet.

In Vortests wird die Haftung auf Titanoxid- und Titan-Gold-Schichten geprüft. Zusätzlich werden die Tiefendosis und die Vernetzungstemperatur variiert. Eine hinreichende Haftung für

⁸⁵Micromotion GmbH, An der Fahrt 13, 55124 Mainz-Gonsenheim.

5. Röntgenlithographische Anwendungen

die abschließende galvanische Prozessierung erzielen Proben mit einer Temperatur bei 65 °C. Eine hervorragende Haftung zeigen die Proben mit Titan-Gold-Startschicht im Dosisbereich von 60 J cm^{-3} bis 120 J cm^{-3} . Die Haftung auf Titanoxid ist von der Tiefendosis abhängig. Bei 60 J cm^{-3} ist die Haftung als unzureichend zu bewerten, eine ausreichende Vernetzung am Substratboden wird nicht erzielt. Bei einer Dosis von 120 J cm^{-3} tritt eine stärkere Häutchenbildung an der Oberfläche auf, die die Entwicklung der Strukturen behindert. Die höhere Anzahl an Sekundärelektronen aus der Goldschicht fördert im Vergleich zu Substraten ohne Galvanikstartschicht oder mit Titanoxid-Startschicht die Haftung auch bei geringer Tiefendosis. Sie führt jedoch auch zur Vernetzung des Resistes auf der Startschicht in unbelichteten Bereichen. Dieser dünne, ca. $1 \text{ }\mu\text{m}$ dicke mr-X-Film kann durch eine Reinigung mit Sauerstoffplasma entfernt werden (Abbildung A.4 in Anhang A.4).

Anhand der Testergebnisse werden die Prozessparameter wie folgt festgelegt: Titan-Gold-Startschicht, Belichtung mit Standardparametern und Vernetzungstemperatur 65 °C. Die Resiststrukturen werden über die Resisthöhe hinaus mit der Standard-Nickel-Eisen-Legierung galvanisiert und ohne mechanische Nachbearbeitung durch nasschemisches Ätzen vom Substrat gelöst.

Wie im vorigen Abschnitt ausführlich gezeigt, quillt der Resist 0,5 % auf. An der Substratseite ist die Maßänderung in der Galvanik durch die Einspannung des Resists sehr gering. Der Einfluss des Quellens und der thermischen Ausdehnung ist im Gegensatz zur Oberseite vernachlässigbar. Die Zahnräder sind an der Oberseite stark überwachsen, wodurch dort keine optischen Messungen möglich sind. Die Messung der Zahnräder wird daher an der Substratseite durchgeführt.

Die Messung der Seitenwanddeformation muss durch die Messung der Winkelabweichung (Keilfehler) ergänzt werden. Die Messungen der Nabenbohrungsdurchmesser und des Kippfehlers erfolgen mit dem telezentrischen Objektiv mit 20-facher Vergrößerung der Koordinatenmessmaschine. Aus den Maskenlayouts werden repräsentative Strukturen (Sonnen- und Planetenräder) ausgewählt. Die Verteilung der Messstellen ist Abbildung A.10 in Anhang A.7 zu entnehmen. Die Solldurchmesser der Sonnen- und Planetenräder liegen bei $2000 \text{ }\mu\text{m}$ und $1550 \text{ }\mu\text{m}$ [108]. Die Maskenmaße sowie die gemessenen Durchmesser und zugehörigen Formtoleranzen der Zahnräder fasst Tabelle 5.4 zusammen, die Messergebnisse werden in Abbildung 5.5 gezeigt.

Tabelle 5.4: Mittlere Durchmesser und deren Formtoleranzen auf den Röntgenmasken und von 20 Sonnen- und Planetenrädern.

	Sonnenrad		Planetenrad	
	Maske	Metallstruktur	Maske	Metallstruktur
Durchmesser d_N [μm]	$2002,7 \pm 0,2$	$2003,3 \pm 0,8$	$1549,5 \pm 0,2$	$1551,0 \pm 1,0$
Formtoleranz FT [μm]	$1,6 \pm 1,0$	$1,2 \pm 0,6$	$1,3 \pm 1,0$	$2,2 \pm 1,0$

Die jeweils 20 gemessenen Zahnräder zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Maskenmaß und eine Standardabweichung der Durchmesser von $\leq 1 \text{ }\mu\text{m}$. Vergleichsmessungen zweier NiFe-Sonnenräder S1 und S2, die mit dem optimierten Verfahren in SU-8-Resist hergestellt wurden, ergeben $d_{S1} = 1990,4 \text{ }\mu\text{m}$ und $d_{S2} = 1992,6 \text{ }\mu\text{m}$ an der Unterseite (vormalige

5.1. Reproduzierbare Herstellung von Mikrostrukturen für den Maschinenbau

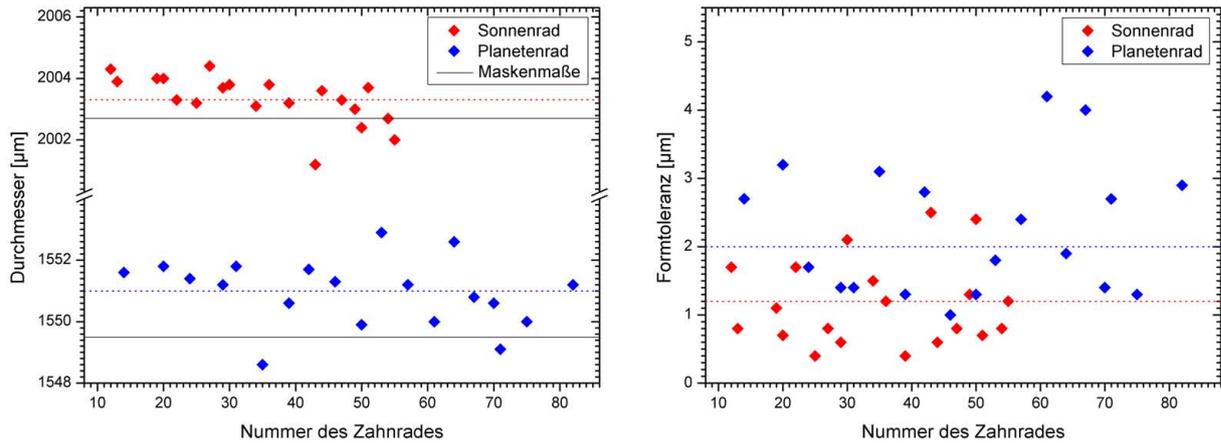
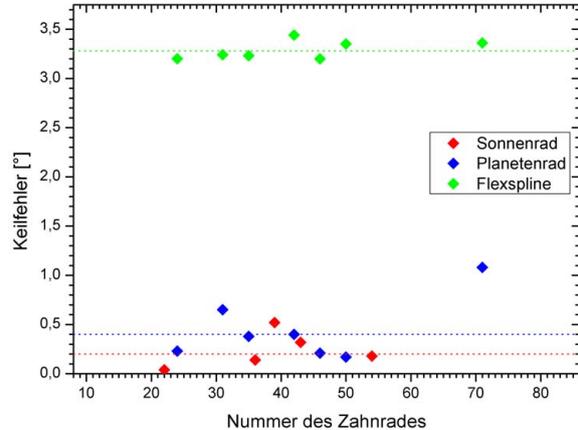


Abbildung 5.5: Durchmesser (links) und Formtoleranz (rechts) von je zwanzig Sonnen- und Planetenrädern aus der Nickel-Eisen-Legierung (mr-X-Prozess).

Substratseite) und zeigen damit eine deutlich höhere Abweichung vom Maskenmaß auf. Die Nabenbohrungsdurchmesser der Sonnen- und Planetenräder liegen sowohl von den Maskenmaßen als auch in Bezug auf die Schwankungen untereinander innerhalb der geforderten Toleranz von $\pm 1 \mu\text{m}$ (Tabellen 5.3 und 5.4). Die Abweichung vom Maskenmaß ist von dem jeweils verwendeten Resist und der Prozessführung abhängig und muss gegebenenfalls durch einen Maßvorhalt angepasst werden. Ein leichter Grat von der Galvanikstartschicht kann nicht ausgeschlossen werden und die individuelle Messung verfälschen. Daraus resultiert die im Vergleich zu den Fasertastermessungen an den Uhrzahnradern erhöhte Formtoleranz.

Abbildung 5.6: Keilfehler von außenverzahnnten Sonnen- und Planetenrädern sowie von Flexsplines der Nickel-Eisen-Legierung (mr-X-Prozess).



Der Keilfehler, also die Winkelabweichung der Seitenwand vom Sollwinkel 90° , wird an außenverzahnnten Zahnrädern optisch gemessen. Das Messverfahren ist in Abschnitt 2.3.2 beschrieben worden. Die Keilfehler der außenverzahnnten Sonnen- und Planetenräder sowie der Flexsplines zeigt Abbildung 5.6. Die mittleren Keilfehler sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst.

Tabelle 5.5: Mittlerer Keilfehler von gefertigten außenverzahnnten Sonnen- und Planetenrädern sowie von Flexsplines. Die Winkel sind sowohl in der Einheit Grad als auch in Radiant angegeben.

Sonnenrad	Planetenrad	Flexspline
$0,2^\circ \pm 0,2^\circ$	$0,4^\circ \pm 0,3^\circ$	$3,28^\circ \pm 0,09^\circ$
$4 \text{ mrad} \pm 3 \text{ mrad}$	$8 \text{ mrad} \pm 6 \text{ mrad}$	$57 \text{ mrad} \pm 2 \text{ mrad}$

Der Keilfehler wird neben den in Abschnitt 2.2.1 genannten Einflüssen auf die Übertragungs-

5. Röntgenlithographische Anwendungen

genauigkeit durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Resist und Substrat und durch das Quellen des Resistes in der Galvanik bestimmt. Die Keilfehler von $<0,5^\circ$ der Sonnen- und Planetenräder liegen im Bereich der Übertragungsgenauigkeit der Belichtungseinrichtung. Der Keilfehler des federartigen Flexsplines ist mit über 3° deutlich größer. Die Ursache liegt in der Geometrie des Zahnrades und den daraus resultierenden inneren Spannungen. Der innen- und außenverzahnte Flexspline hat einen Gesamtdurchmesser von über 7 mm bei einem Abstand der beiden Fußkreise kleiner $50 \mu\text{m}$. Der Flexspline ist innen und außen von stark unterschiedlich viel Resist umgeben, woraus ein asymmetrisches und relativ starkes Quellen resultiert (Abbildung 5.9).

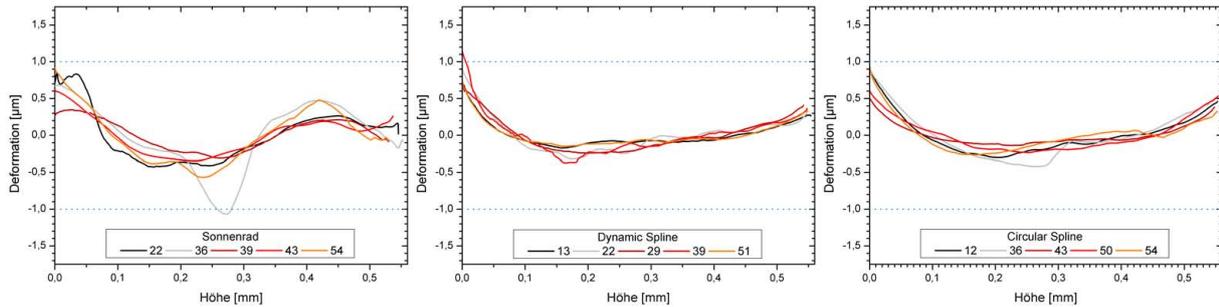


Abbildung 5.7: Seitenwanddeformation der verschiedenen NiFe-Zahnräder mit $550 \mu\text{m}$ Höhe (Substratseite bei 0 mm).

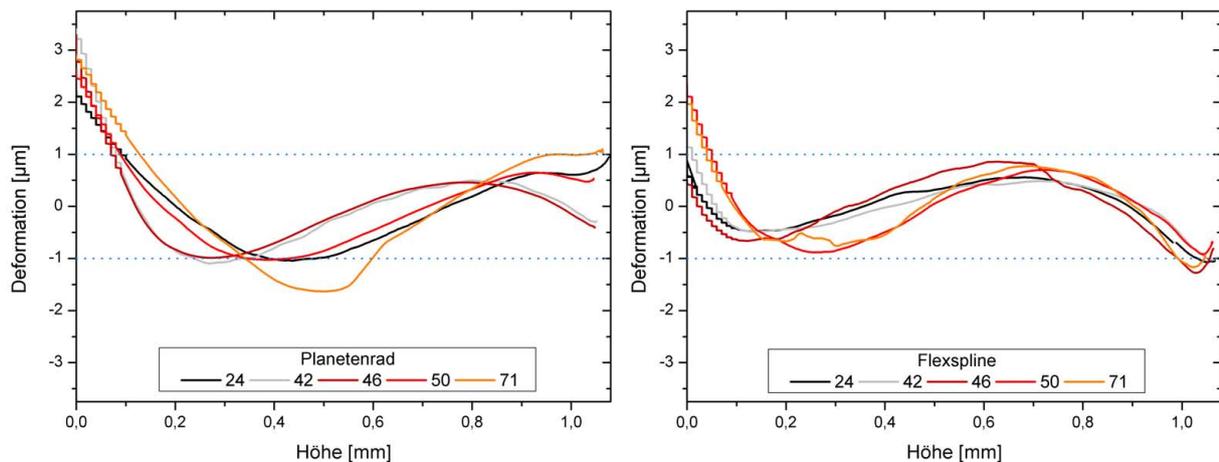


Abbildung 5.8: Seitenwanddeformation der in NiFe abgeformten Planetenräder und der Flexsplines mit $1050 \mu\text{m}$ Höhe (Substratseite bei 0 mm).

Die Seitenwanddeformation von je fünf NiFe-Zahnrädern zeigen Abbildung 5.7 und Abbildung 5.8. Alle Messungen werden am Kopfkreis der Zahnräder durchgeführt. Aus je drei Messungen pro Zahnrad wird die mittlere Formtoleranz bestimmt und in Tabelle 5.6 zusammengefasst.

Tabelle 5.6: Mittlere Formtoleranzen der Seitenwanddeformationen von jeweils fünf gefertigten Getriebezahnrädern.

Sonnenrad	Circular Spline	Dynamic Spline	Planetenrad	Flexspline
$1,0 \mu\text{m} \pm 0,3 \mu\text{m}$	$1,0 \mu\text{m} \pm 0,3 \mu\text{m}$	$1,0 \mu\text{m} \pm 0,3 \mu\text{m}$	$3,6 \mu\text{m} \pm 0,6 \mu\text{m}$	$2,5 \mu\text{m} \pm 0,6 \mu\text{m}$

Wie erwartet zeigen sich die größten Abweichungen vom Isodosislängen-Verlauf⁸⁶ in den ers-

⁸⁶Abbildung 2.8 in Abschnitt 2.2.1

5.1. Reproduzierbare Herstellung von Mikrostrukturen für den Maschinenbau

ten 100 μm bis 250 μm auf der Substratseite. Hierin spiegelt sich der Unterschied in der thermischen Ausdehnung von Resist und Substrat⁸⁷ und das Quellen des Resistes wider: Während sich das Siliziumsubstrat über eine Strecke von 1 mm um nur 0,09 μm ausdehnt, nimmt der Resist an Länge um 1,8 μm zu. Nach Du et al. nimmt der thermische Ausdehnungskoeffizient von SU-8 bei der Absorption von Wasser ab [109]. Dieser variablen Ausdehnung überlagert sich zeitabhängig der Effekt des Quellens des Resistes⁸⁸. Dies wird auch für mr-X angenommen und erklärt die höheren Formtoleranzen der ≈ 1 mm hohen Flexsplines und Planetenräder, die deutlich länger im Elektrolyten verbleiben. Die unterschiedliche Einbettung im Resist, vorgegeben durch das Layout, ist schematisch in Abbildung 5.9 dargestellt. Die innenverzahnten Dynamic

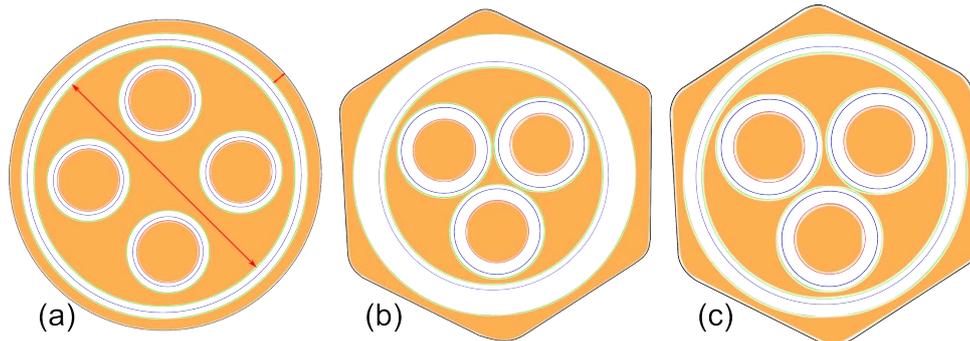


Abbildung 5.9: Skizze des Layouts der Zahnradstrukturen: (a) des Flexsplines mit Planetenrädern, (b) des Circular Splines und (c) des Dynamic Splines jeweils mit Sonnenrädern. Die unterschiedliche Einbettung im Resist (orange) führt zu unterschiedlichen Formabweichungen, insbesondere der Seitenwände.

Spline und Circular Spline zeigen unbeeinflusst von den Zahngeometrien die reine Deformation durch thermische Ausdehnung und Quellen des Resistes während der Galvanik. Daraus resultiert der unterschiedliche Verlauf der Deformationen dieser beiden Zahnradtypen.

Das Quellverhalten des Resistes SU-8 entspricht dem des neuen Resists mr-X. Über die Höhe von 500 μm nimmt auch der Durchmesser der beiden Sonnenräder S_1 und S_2 zu: $d_{S_1} = 2006,7 \mu\text{m}$ und $d_{S_2} = 2010,0 \mu\text{m}$ an der Oberseite.

Die Messung der Seitenwandrauheit⁸⁹ der innenverzahnten Getriebekomponenten wird nach dem in Abschnitt 2.3.1 und Unterkapitel 4.6 beschriebenen Verfahren durchgeführt. Die Ergebnisse listet Tabelle 5.7 auf. Die Flächenrauheit R_a liegt im Toleranzbereich (Tabelle 5.3).

Tabelle 5.7: Seitenwandrauheiten von innenverzahnten Zahnrädern (Dynamic Spline und Circular Spline) mit 550 μm Höhe aus Nickel-Eisen.

Messung	R_a [nm]	R_t [μm]	Messung	R_a [nm]	R_t [μm]
1	81	6,2	4	97	3,3
2	112	3,1	5	130	6,0
3	118	2,0	6	82	2,5
Mittelwert			103 ± 20 $3,8 \pm 2,0$		

⁸⁷Für die Berechnung wird eine Temperatur des Galvanikbades von 55 °C angenommen.

⁸⁸Das Quellen ist besonders an der Strukturoberfläche kritisch, da diese dem Elektrolyten von allen Seiten für die längste Zeit ausgesetzt ist.

⁸⁹Röntgenmaske aus Beryllium

5. Röntgenlithographische Anwendungen

Durch die Micromotion GmbH wurden zwei Testgetriebe aufgebaut (Abbildung 5.10). Das erste Getriebe enthält einen kompletten Satz der neu hergestellten Zahnräder. Das Zweite besteht aus den neuen Zahnrädern mit 500 µm Höhe und 1000 µm hohen Zahnrädern, die in PMMA abgeformt wurden. Während die Nabenbohrung sich durch den Resistwechsel vergrößert hat, ist durch die gleichen Effekte eine Abnahme der Kopf- und Fußkreisdurchmesser, also eine negative Profilverschiebung, und damit weniger Vorspannung im Getriebe zu erwarten.

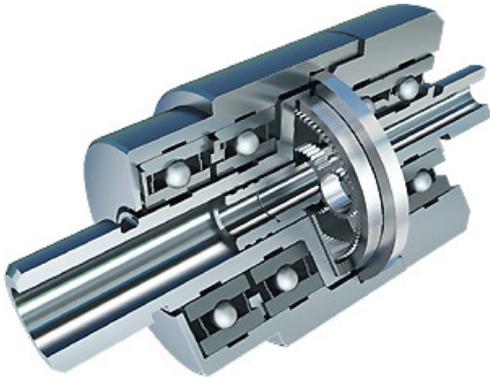


Abbildung 5.10: Montiertes Micro Harmonic Drive[®] in Getriebebox [6]

Beide Getriebe konnten in Betrieb genommen werden. Zur Charakterisierung der Getriebe werden so genannte „Lost Motion“-Messungen, ein Test der Übertragungsgenauigkeit in beide Drehrichtungen, durchgeführt. Sie werden bei der Micromotion GmbH durchgeführt und die Ergebnisse für diese Arbeit zur Verfügung gestellt. Die Abbildungen sind zur besseren Vergleichbarkeit farblich nachbearbeitet worden (Abbildung 5.11), die Originale sind in Abbildung A.13 in Anhang A.7 zu finden.

Gemessen wird die Abweichung der eingestellten Position von der Sollposition innerhalb eines Rotationsbereichs des Getriebes von 20°. Zur Messung des „Lost Motion“-Wertes⁹⁰ wird die Drehrichtung des Getriebes nach Erreichen der Endposition umgekehrt und in die Anfangsposition zurückgefahren, anschließend wird dieser Ablauf noch einmal wiederholt. Für die Messung der zweiseitigen Wiederholungsgenauigkeit⁹¹ wird das Getriebe ohne Last gemessen. Die Zacken in den Graphen zeigen die Übertragungsgenauigkeit und stammen von Rundlauf Fehlern der Zahnräder zueinander. Die wiederholten Messstrecken zeigen eine gute Übereinstimmung. Die hochfrequenten Zacken stammen von Geometriefehlern der Zahnprofile.

Die Messergebnisse beider Getriebe sind in Tabelle 5.8 zusammengestellt. Das erste Getriebe zeigt ein Verzahnungsspiel, das sich in dem höheren Lost-Motion-Wert widerspiegelt. Dies kann man eindeutig auf die veränderte Maßhaltigkeit zurückführen. Verwendet man, wie im zweiten Testgetriebe, nur die Circular Spline, die Dynamic Spline und die Sonnenräder die mittels mr-X-Strukturen gefertigt wurden, wirkt sich die Änderung der Maßhaltigkeit nicht auf

⁹⁰[6, Genauigkeitsdefinitionen]: „Der Begriff Lost Motion wird zur Charakterisierung der Hystereseurve im Bereich kleiner Drehmomente verwendet. Der Wert des Winkelversatzes B-B' wird als Lost Motion definiert.“ Bei der Messung wirkt eine Last von 10 % des Nenn Drehmomentes, das heißt, die Getriebesteifigkeit wird mit berücksichtigt.

⁹¹[6, Genauigkeitsdefinitionen]: „Die Wiederholungsgenauigkeit des Getriebes beschreibt die Positionsgenauigkeit, die beim wiederholten Anfahren eines Sollwertes aus jeweils der gleichen Drehrichtung auftritt. Die Wiederholungsgenauigkeit ist definiert als die Hälfte der maximalen Abweichung, versehen mit einem ± Zeichen.“ Die Positionsgenauigkeit beschreibt die mittlere Schwankung der Abweichung von der Sollposition.

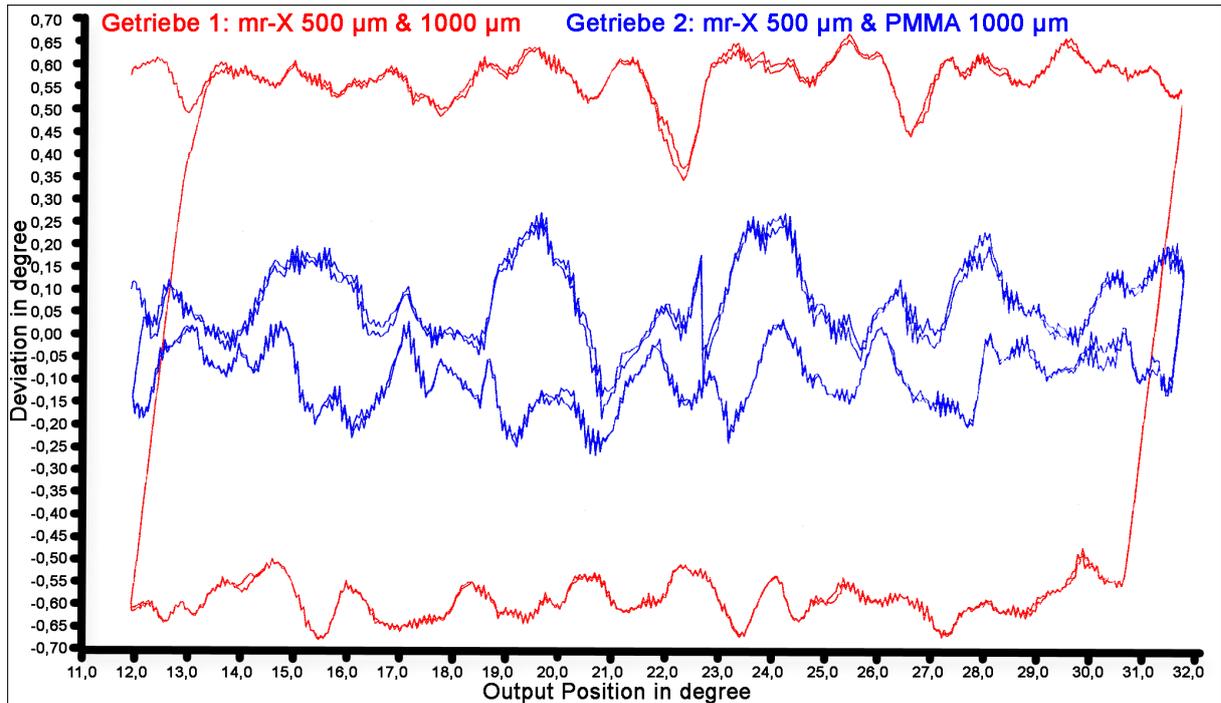


Abbildung 5.11: Übertragungsgenauigkeit mit Drehrichtungswechsel der beiden Testgetriebe. Die Graphen wurden von der Micromotion GmbH zur Verfügung gestellt und nachbearbeitet [110].

Tabelle 5.8: Ergebnisse der Übertragungsgenauigkeit mit Drehrichtungswechsel der beiden Getriebe [110]

Eigenschaft	Getriebe 1	Getriebe 2
Lost-Motion	$\pm 1,0770^\circ$	$\pm 0,1579^\circ$
Wiederholgenauigkeit	$\pm 0,0070^\circ$	$\pm 0,0038^\circ$
Positionsgenauigkeit	$\pm 25,2''$	$\pm 13,7''$
	$\pm 0,2571^\circ$	$\pm 0,3250^\circ$

die Nutzbarkeit des Getriebes aus. Das zweite Testgetriebe zeigt mit den bisherigen Direkt-LIGA-Getrieben vergleichbare Ergebnisse in der „Lost-Motion“-Messung. Die Wiederholgenauigkeit der kommerziell erhältlichen Direkt-LIGA-Getriebe wird von der Micromotion GmbH mit durchschnittlich $\pm 10''$ angegeben [6]. Das Ergebnis des zweiten Getriebes liegt innerhalb der Fertigungsschwankungen [108]. Die Positionsgenauigkeit der beiden Getriebe ist hingegen vergleichbar.

Von Kouba et al. wurden 2007 Ergebnisse eines für die Fertigung von Flexsplines optimierten SU-8-Prozesses veröffentlicht [17]. Die Gegenüberstellung der Ergebnisse dieses SU-8-Prozesses und der hier erzielten ersten Ergebnisse mit dem mr-X-Prozess ist der Tabelle 5.9 zu entnehmen. Die Keilfehler und die Formtoleranzen der Seitenwanddeformation des mr-X-Prozesses liegen unterhalb der von Kouba et al. mit SU-8 erreichten Werte. Ergebnisse zur Reproduzierbarkeit mittels SU-8-Resistformen gefertigter Zahnräder sind leider nicht bekannt.

Für die Produktion der Getriebezahnräder zeigt der neue mr-X-Resist eine sehr gute Reproduzierbarkeit bei höchster Präzision. Nachteilig sind die starken Maßänderungen in der galvanischen Abformung durch das Aufquellen des Resists. Bisher gibt es weder einen Positiv- noch Negativresist, der in der Galvanik geringer oder gar nicht quillt. Den Abweichungen kann

5. Röntgenlithographische Anwendungen

Tabelle 5.9: Ergebnisse der Flexsplines eines optimierten SU-8-Prozesses von Kouba et al. [17] und erste Ergebnisse mit dem mr-X-Resist.

	Optimierter SU-8-Prozess	mr-X-Prozess
Keilfehler	$< 3,5^\circ$	$3,28^\circ \pm 0,09^\circ$
Seitenwanddeformation	$< 4 \mu\text{m}$	$2,5 \mu\text{m} \pm 0,6 \mu\text{m}$

mit der Verwendung von Designregeln, wie sie zum Beispiel von Griffith et al. [105] für PM-MA vorgeschlagen und diskutiert wurden, entgegengewirkt werden. Die hohe Stabilität und Maßhaltigkeit der Resiststrukturen ermöglicht eine hohe Freiheit in der Umsetzung von Designregeln: Die Maßänderung der Nabenbohrung könnte durch die Verwendung eines schmalen Hohlzylinders reduziert werden. Durch die Verwendung von Unterbrecherstrukturen wird das Resistvolumen verringert und das Quellen reduziert. Damit könnte der Keilfehler deutlich reduziert werden⁹².

In diesem Unterkapitel ist die hervorragende Maßhaltigkeit des neuen Resistes über die Prozessfläche an Uhrenzahnradern nachgewiesen worden. Die Standardabweichungen von jeweils fünf Resistzylindern liegen bereits an der Grenze der Genauigkeit von $0,2 \mu\text{m}$ des verwendeten taktilen Messverfahrens. Gleichzeitig zeigen die Proben nach der Galvanik eine Zunahme der Durchmesser von $0,5 \%$ und bestätigen das beobachtete Quellen des Resistes im Galvanikelektrolyten. Zukünftige Entwicklungen sollten diesen Nachteil, insbesondere durch die Anwendung von Designregeln, vermindern.

Die Messungen an Mikrotriebezahlrädern bestätigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Maßen der Röntgenmasken ($0,6 \mu\text{m}$ bei der $550 \mu\text{m}$ und $1,5 \mu\text{m}$ bei der $1050 \mu\text{m}$ hohen Probe). Zwei Mikrotriebe sind erfolgreich in Betrieb genommen worden. Während der Prozess für die $1050 \mu\text{m}$ hohen Schichten einer Röntgenmaske mit neuem Maßvorhalt und gegebenenfalls weiterer Optimierung bedarf, liefert der verwendete Prozess für die $550 \mu\text{m}$ hohen Resistschichten bereits serienreife Zahnräder.

5.2. Mikrostrukturen für optische Anwendungen

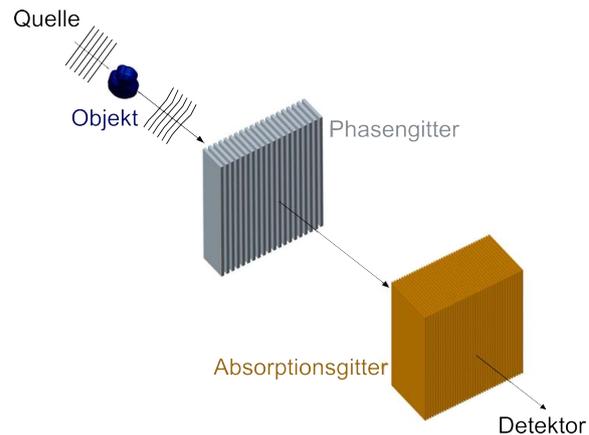
Die ersten Beispiele dokumentieren die hervorragende Eignung des Direkt-LIGA-Verfahrens für höchst präzise metallische Komponenten, die mit anderen Verfahren nicht gefertigt werden können. Drei Beispiele aus der Optik belegen den Bedarf an filigranen Strukturen: ein Absorptionsgitter für die Anwendung in einem Röntgen-Talbot-Interferometer, eine Laminargitterstruktur für die Herstellung eines Spektrometers und als drittes Beispiel Ergebnisse von Mehrfachbelichtungen bei der Herstellung von dreidimensionalen Strukturen, die als „photomische Kristalle“ von Interesse sein könnten. Denn werden Kunststoffkomponenten benötigt, kann die elektrochemische Abscheidung von Metallen wegfallen.

⁹²Das bisher verwendete Layout weist unterschiedliche Resistvolumina verteilt über den Umfang auf der Innenseite des Flexpline auf (Abbildung 5.9).

5.2.1. Laminare Gitterstrukturen mit hohen Aspektverhältnissen

Laminare Gitterstrukturen für die Anwendung in der Talbot-Interferometrie, zum Beispiel für Phasenkontrastabbildungen, sind in den letzten Jahren stark in den Fokus der Forschung gerückt [8, 42, 111]. Je nach der für die Abbildung verwendeten Wellenlänge werden verschiedene Aspektverhältnisse benötigt, die zum Teil nur mittels des Direkt-LIGA-Verfahrens gefertigt werden können. Den prinzipiellen Aufbau eines Röntgen-Talbot-Interferometers zeigt Abbildung 5.12.

Abbildung 5.12: Schematischer Aufbau eines Röntgen-Talbot-Interferometers. Die Lichtwellen einer kohärenten Quelle werden durch ein Objekt verändert. Das Phasengitter absorbiert die Strahlung nur partiell und moduliert die Wellenfronten um π . Das Absorptionsgitter demoduliert das entstehende Bild und erzeugt eine Interferenzstruktur auf dem Detektor aus dem sich die dreidimensionalen Objektdaten rekonstruieren lassen.



Um den Talbot-Effekt der Selbstabbildung auszunutzen, müssen das Phasen- und das Absorptionsgitter in den sogenannten Talbot-Abständen d zur Quelle und zueinander positioniert sein:

$$d = \frac{2 \cdot g^2}{\lambda}. \quad (5.4)$$

Bei Anwendung des Effektes für Röntgen- und Synchrotronstrahlung ergibt diese Bedingung entweder sehr große Abstände oder sehr kleine Gitterkonstanten g ⁹³. In der Medizintechnik werden zur Nachrüstung bestehender Computertomographen Abstände von $d < 10$ cm benötigt.

In einem Aufbau zur Phasenkontrasttomographie werden die Talbotabstände über die Gitterkonstanten der Phasen- und Absorptionsgitter und die Strahlungsenergie E bestimmt. Das Absorptionsgitter muss die Strahlung hinreichend absorbieren, wofür eine Höhe, die der dreifachen Eindringtiefe in den Goldabsorber entspricht, ausreichend ist. Die Höhe des Phasengitters hängt von dem verwendeten Material, der Energie und dem angestrebten Phasenhub (π , $\pi/2$) ab. Insbesondere für die medizinische Anwendung in Computertomographen ist das Interesse an Gittern mit kleinen Perioden (1–2 μm) und ausreichender Absorberhöhe (>100 μm bei 80 keV) groß.

Reznikova et al. zeigten im Jahr 2008 Gitterstrukturen aus SU-8-Resist mit einer Gitterkonstanten von 2 μm bei 60 μm Resisthöhe [42]. Auf der HARMST 2009 wurden erste galvanische Abformungen dieser Strukturen vorgestellt [8, 111]. Mohr et al. stellten 2010 erste Ergebnisse eines Absorptionsgitters mit dem mr-X-Prozess vor: Die Gitter hatten eine Periode von 3,57 μm

⁹³Bei Synchrotronstrahlung mit einer Energie von 15 keV (0,07 nm) für ein Gitter mit 10 μm Periode ergibt einen Talbot-Abstand von 2,4 m oder für einen Abstand von 1 m eine Gitterkonstante von 6,4 μm .

5. Röntgenlithographische Anwendungen

bei einer Resisthöhe von 50 μm , die Goldhöhe betrug 30 μm [69]. Bei diesen Gitterkonstanten werden Stützstrukturen verwendet, um einem Kollaps der Resiststrukturen nach der Entwicklung entgegenzuwirken.

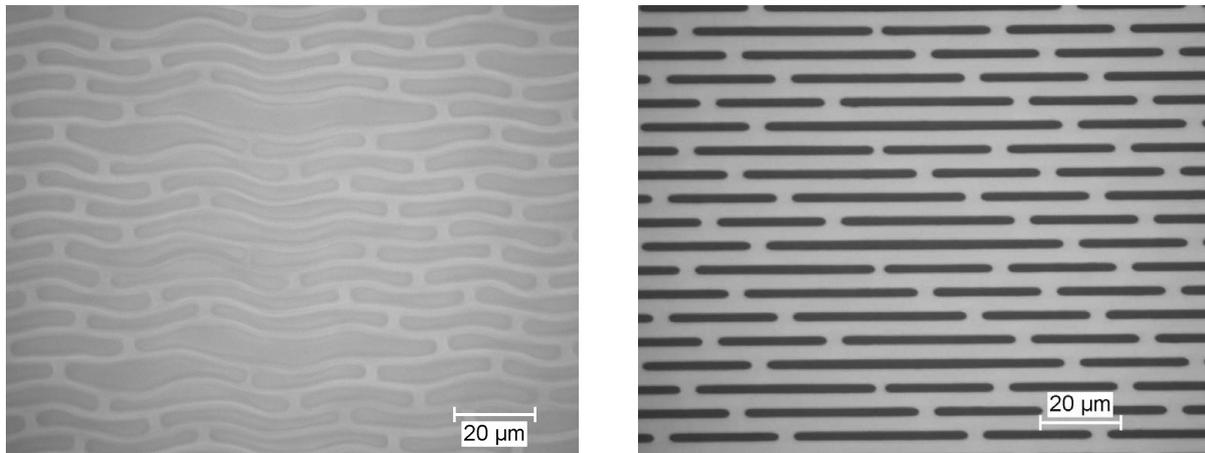


Abbildung 5.13: Mikroskopaufnahmen der Gitterfertigung mit SU-8 (Schichtdicke 55 μm , links) und mit mr-X (Schichtdicke 90 μm , rechts). Die Gitterkonstante ist 5,8 μm mit Stegbreiten von 3,7 μm .

In der vorliegenden Arbeit wird ein Vergleich zwischen SU-8- und mr-X-Resist anhand eines Gitters mit der Periode von 5,8 μm durchgeführt⁹⁴. Die Stabilität des Resistes ist bei diesem Layout entscheidend.

Im Gegensatz zu der Arbeit von Reznikova et al. wird kein speziell auf diese Strukturen angepasstes Strahlungsspektrum, sondern das der Standardparameter verwendet. Die Temperung erfolgt bei einer Temperatur von 65 $^{\circ}\text{C}$. In Abbildung 5.13 sind Mikroskopaufnahmen einer 55 μm hohen SU-8-Schicht und einer 90 μm mr-X-Schicht abgebildet. Während die Strukturen des mr-X ohne Prozessoptimierung mit den Standardbedingungen in guter Qualität hergestellt werden können, müsste im Falle des SU-8 erst eine weitere Prozessoptimierung erfolgen.

Für ein Absorptionsgitter in einem Röntgentomographie-Aufbau an BESSY II [112, 113] werden laminare Strukturen ohne Stützstrukturen mit 10 μm Gitterperiode gefertigt. Nach der Goldgalvanik wird der Resist mit einem Trockenätzverfahren entfernt [114]. Die REM-Aufnahmen der 1 cm langen Goldstege mit 4,5 μm Breite und 90 μm Höhe sowie ein Radiogramm des Absorptionsgitters werden in Abbildung 5.14 präsentiert.

Das Radiogramm ist ein Selbstabbild des Absorptionsgitters, aufgenommen bei einer Photonenenergie von 15 keV. Es verdeutlicht, dass das Gitter ein defektfreies Bild auf dem Detektor erzeugt. Die Gitterkonstante liegt in der gleichen Größenordnung wie die der von Noda et al. vorgestellten Absorptionsgitter [115]. Noda et al. erreichten ein Aspektverhältnis von 7,5. Das mit mr-X gefertigte Gitter hat ein Aspektverhältnis von 20.

Heussler et al. schlugen die Anwendung von Laminargittern auf gestuften Substraten zur Herstellung von dreidimensionalen diffraktiven optischen Elementen vor [116]. In dem Beitrag stellten sie Gitter aus SU-8 mit 700 μm Höhe, einer Gitterkonstanten von 125 μm und einem Aspektverhältnis von 12 vor.

⁹⁴Die elektronenstrahlgeschriebene Röntgenmaske mit der Teststruktur wurde freundlicherweise von Dr. Joachim Schulz ($\mu\text{works GmbH}$, <http://www.micro-works.de/>) zur Verfügung gestellt.

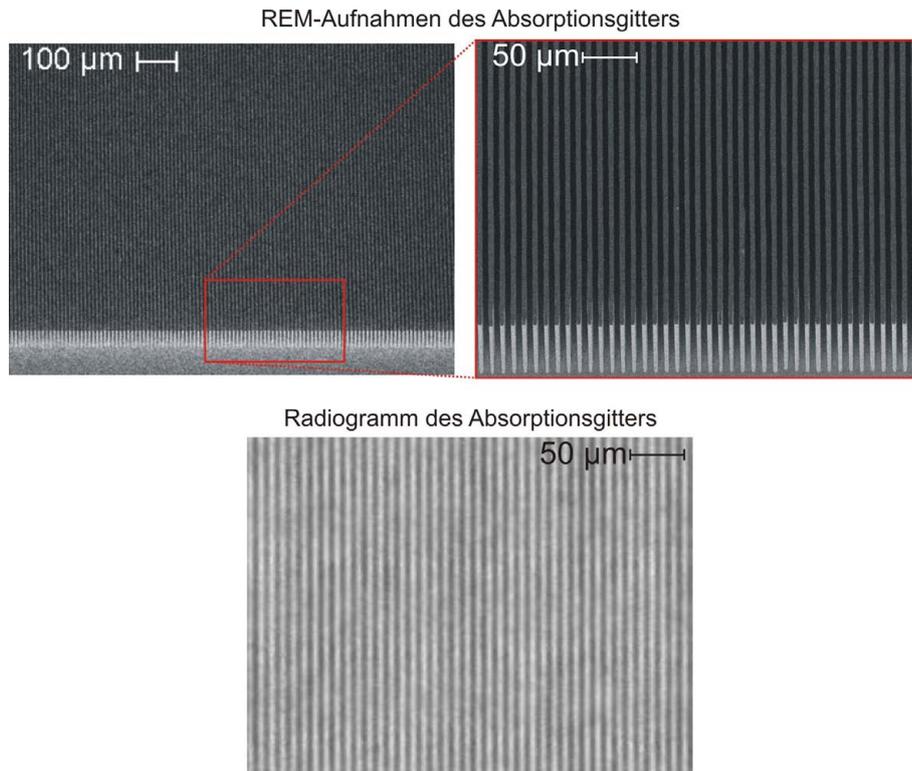


Abbildung 5.14: Aufnahmen der Gitter mit $90\ \mu\text{m}$ Schichtdicke und $10\ \mu\text{m}$ Gitterkonstante. Oben: REM-Aufnahmen des in Gold abgeformten Absorptionsgitters, unten: Radiogramm des Absorptionsgitters.

In Abbildung 5.15 wird ein für die Heussler Anwendung relevantes Testgitter zum Vergleich von SU-8 und mr-X herangezogen. Das Gitter hat eine Gitterkonstante von $60\ \mu\text{m}$ bei $6\ \mu\text{m}$ Stegbreiten. Die SU-8-Probe zeigt bei $400\ \mu\text{m}$ Höhe kollabierte Strukturen. Die mr-X-Probe weist sogar bei einer Höhe von $550\ \mu\text{m}$ durch die bessere Stabilität des Resistes noch im großen und ganzen akzeptable Strukturen auf.

Mit diesem Design wird bei der untersuchten Resisthöhe jedoch bereits nach der Temperung eine Welligkeit der Linien beobachtet, die auch nach der Entwicklung noch vorhanden ist. Für die untersuchten Schichtdicken mit dem hohen Aspektverhältnis von 92 bedarf es daher einer weiteren Optimierung des Prozesses. Zum Beispiel könnte eine Erhöhung der Tiefendosis

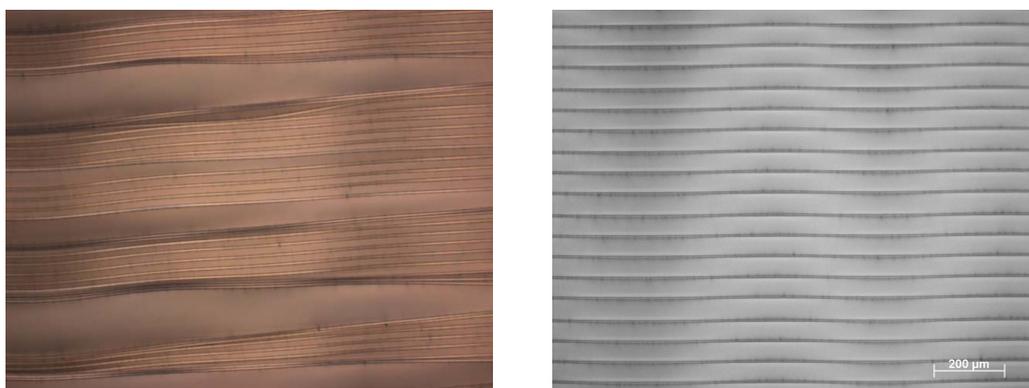


Abbildung 5.15: Gitterfertigung mit SU-8 bei $400\ \mu\text{m}$ Schichtdicke (links) und mit mr-X bei $550\ \mu\text{m}$ Schichtdicke (rechts), Gitterkonstante $60\ \mu\text{m}$ mit $6\ \mu\text{m}$ Stegbreite.

5. Röntgenlithographische Anwendungen

und/oder der Vernetzungstemperatur die Stabilität der Stege hinreichend verbessern.

5.2.2. Dreidimensionale Strukturierung

Ein weiteres Anwendungsgebiet von LIGA-Strukturen sind Optiken für Infrarot- [3, 117, 118], Terahertz- [119] und Mikrowellenstrahlung⁹⁵ [120, 121]. Der Übergang von den bisher zweidimensionalen auf dreidimensionale Strukturen eröffnet dabei neue Perspektiven. Die Herstellung der dreidimensionalen Strukturen ist durch eine Schrägbelichtung am DEX02 möglich. Die Masken-Substrat-Einheit kann definiert relativ zum ortsfesten Synchrotronstrahl rotiert und gekippt werden, wodurch es möglich ist, dreidimensionale Strukturen zu belichten. Das Schema dieser Belichtungsabfolge zeigt Abbildung 5.16 (in Anlehnung an Feiertag et al. [122]).

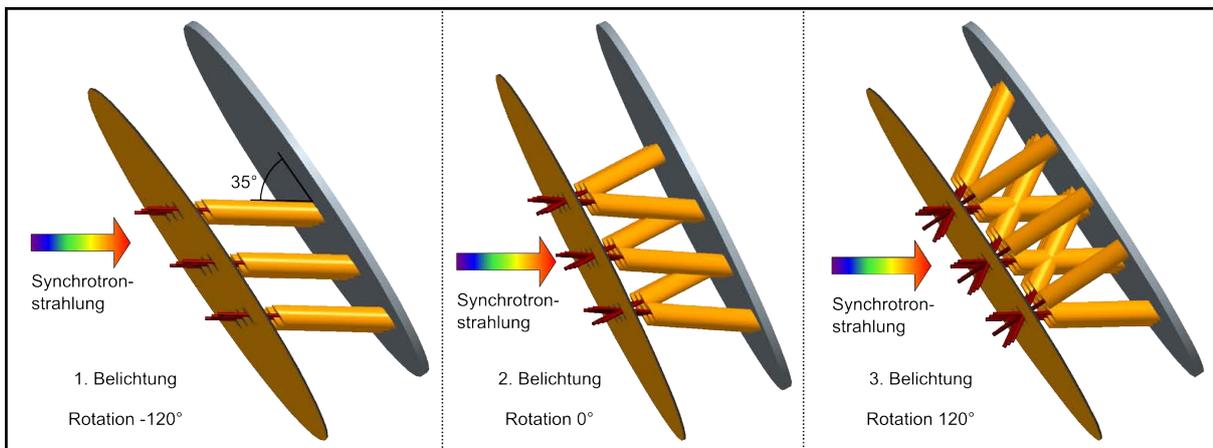


Abbildung 5.16: Schematische Darstellung der Belichtung dreidimensionaler Strukturnetzwerke mit einer Kippung von 35° der Masken-Substrat-Einheit gegenüber der Strahlausbreitungsrichtung: Links ist die erste Belichtung mit -120° , mittig die zweite Belichtung mit 0° und rechts die dritte Belichtung mit 120° Rotation der Masken-Substrat-Einheit mit den resultierenden Strukturen dargestellt.

Die Maske⁹⁶ und das Substrat werden um 35° zur Strahlungsrichtung gekippt. Jeweils nach der ersten und der zweiten Belichtung werden Röntgenmaske und Substrat 120° um die Belichtungsachse gedreht. Die Röntgenmaske enthält verschiedene Felder mit kreisrunden Absorberfenstern (120 , 30 und $20\ \mu\text{m}$) verschiedener Abstände, die in den Resist projiziert werden. Es werden in $1250\ \mu\text{m}$ hohen Resistschichten auf Siliziumsubstraten dreidimensionale Strukturen, die die periodischen Eigenschaften von Kristallen aufweisen, erzeugt. Die Säulen haben aufgrund der Kippung eine effektive Strukturlänge von $1526\ \mu\text{m}$.

In Abbildung 5.17 sind die gekreuzten Zylinder aus mr-X mit einem Aspektverhältnis von 13 (oben), von 50 (links unten) und von 76 (rechts unten) zu sehen. Die Strukturen können zur Herstellung von photonischen Kristallen genutzt werden, wie zum Beispiel von Feiertag et al. gezeigt wurde [122]. Der Einsatz dreidimensionaler photonischer Kristalle als Wellenleiter, Filter oder Antennen wird angestrebt und diskutiert. Feiertag et al. stellten die Struktur eines photonischen Kristalls aus einem experimentellen Negativresist auf Novolakbasis her und nutzten in PMMA belichtete inverse Strukturen als Gussform für ein präkeramisches Polymer

⁹⁵Infrarot- ($\lambda \approx 780\ \text{nm}$ bis $1\ \mu\text{m}$), Terahertz- ($\lambda \approx 100\ \mu\text{m}$ bis $1\ \text{mm}$), Mikrowellenstrahlung ($\lambda \approx 1\ \text{mm}$ bis $1\ \text{m}$).

⁹⁶Die verwendete Röntgenmaske wurde freundlicherweise von Prof. Dr. Martin Schmidt, TU Berlin, zur Verfügung gestellt.

mit hohem Brechungsindex. Die Gitterkonstante der photonischen Kristall bestimmt den nutzbaren Wellenlängenbereich in den optischen Anwendungen. Die erheblichen Verbesserungen der letzten Jahre erlauben inzwischen wesentlich höhere Aspektverhältnisse.

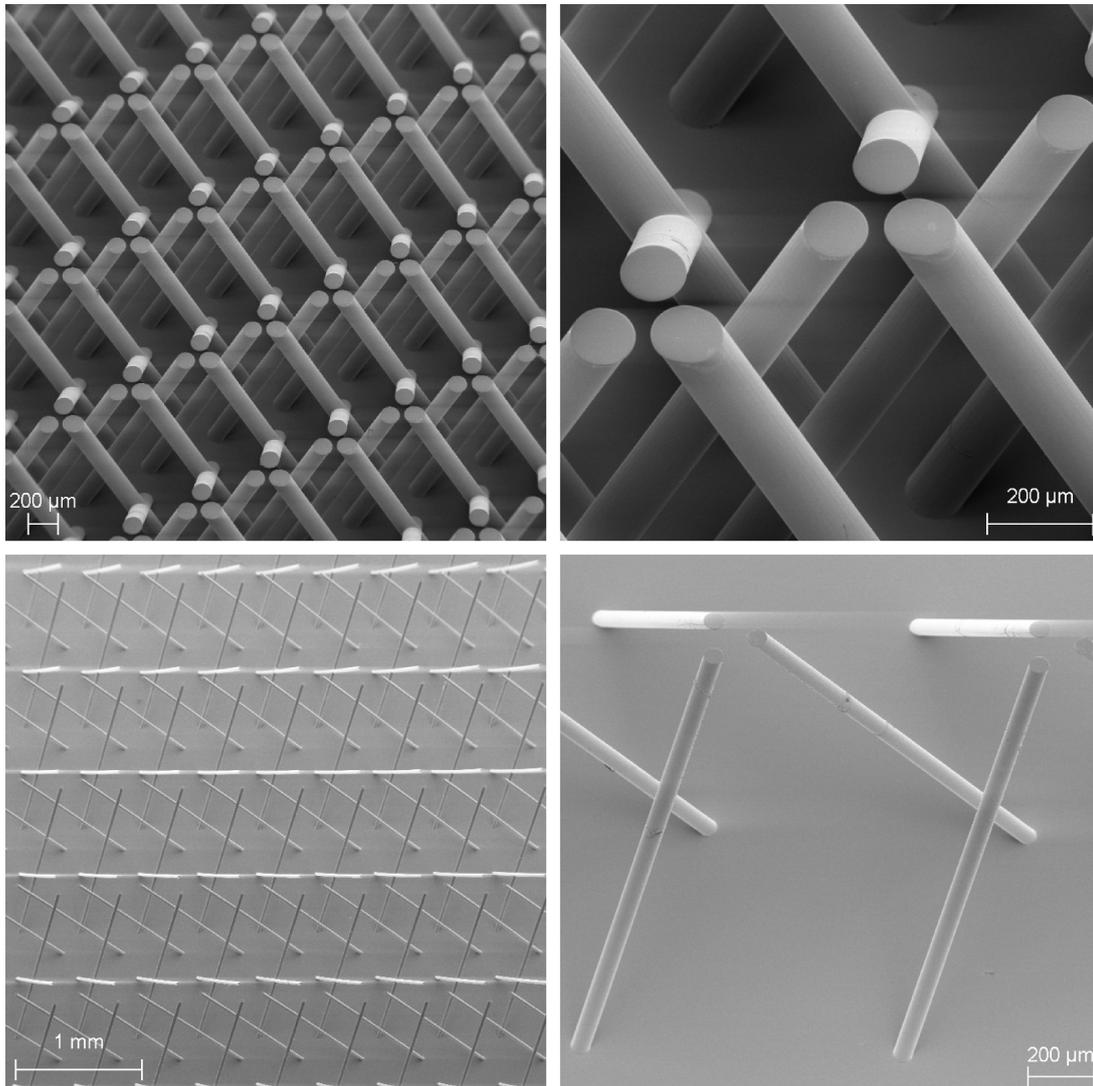


Abbildung 5.17: Dreidimensionale Röntgenbelichtung des mr-X, Schichtdicke 1250 μm , Säulendurchmesser 120 μm (oben), 30 μm (links unten) und 20 μm (Aspektverhältnis 76, rechts unten).

Der von Feiertag et al. berichtete Durchmesser von 22 μm wird mit dem mr-X-Resist auch bei einer Strukturlänge von 1526 μm und freistehenden Zylindern problemlos erreicht. Der Resist hat aber auch das Potenzial, die Wellenlängenbereiche des nahen Infrarot mit Säulendurchmessern und -abständen von wenigen Mikrometern zu erreichen.

Die in diesem Unterkapitel vorgestellten Absorptionsgitter mit 10 μm Gitterkonstante, 1 cm Steglänge und 90 μm Absorberhöhe sind erfolgreich eingesetzt worden. Für die sehr hohen Resistschichten (550 μm) können Stützstrukturen, wie sie bei den feinen Gitterstrukturen bereits zum Einsatz kommen, eine Deformation verhindern. Dem Kollaps der Mikrostrukturen kann durch Anpassung des Trocknungsprozesses, sei es durch überkritische Trocknung [123] oder einer Senkung der Kapillarkräfte durch Zugabe von Tensiden beim Spülen [12], entgegengewirkt werden. Auch eine Prozessführung ohne Trocknungsschritt ist denkbar.

5. Röntgenlithographische Anwendungen

Bei der dreidimensionalen Strukturierung konnte die 2,5fache Strukturhöhe mit vergleichbaren Durchmessern erzielt werden. Mit dieser Höhe können brauchbare „Kristallvolumen“ hergestellt werden. Die Durchmesser lassen sich bei gleichbleibendem Aspektverhältnis weiter senken, so dass Kristalle im Nahinfrarot-Bereich und eventuell auch noch im Sichtbaren gebaut werden können.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Das Hauptziel der Dissertation ist die Verbesserung und Optimierung eines Negativresists wie SU-8 zu einem industriell nutzbaren Resist, der höchste Qualität bezüglich Stabilität und Präzision unter kontrollierbaren Prozessschritten in der Röntgentiefenlithographie garantiert. Dazu sind die komplexen Relationen zwischen der Zusammensetzung von epoxidharzbasierten Negativresisten, den Prozessparametern und der röntgenlithographischen Strukturqualität aufzuklären.

Aus den Untersuchungen zur Resistzusammensetzung und deren Einfluss auf die Qualität röntgenlithographischer Strukturen lassen sich Rückschlüsse auf den "optimalen" Epoxidgehalt ableiten. Die Bisphenol-A-Struktur erwies sich als gut geeignet, ebenso wie sich ein hoher Epoxidgehalt positiv auf die Stabilität der Strukturen auswirkt. Der Epoxidgehalt kann durch Beimischung niedermolekularer Harze flexibel, d.h. gemäß den Eigenschaften des Harzes, eingestellt werden.

Die Wahl der photoaktiven Komponente beeinflusst maßgeblich die lithographisch definierte Strukturqualität. Die berechneten Absorptionseigenschaften der vier PAG-Typen sind mit den experimentellen Daten aus Transmissionsmessungen verglichen worden, lassen bisher jedoch noch keine eindeutigen Aussagen über ihre unterschiedliche Auswirkung auf die Strukturqualität zu. Die beiden PAG-Typen A und B sind für die röntgenlithographische Strukturierung sehr gut geeignet. Dies zeigen auch die guten Ergebnisse in den Experimenten zur Empfindlichkeit und zum Kontrast. Der Kontrast des Resists $B^{1/2}$ beträgt $\gamma = 1580 \mu\text{m J}^{-1} \text{cm}^{-3}$, der des mr-X ist mit $\gamma = 1630 \mu\text{m J}^{-1} \text{cm}^{-3}$ noch leicht besser. Beide haben einen Faktor 2 höheren Kontrast als SU-8 und sind mit PMMA vergleichbar. Die vielversprechenden Ergebnisse mit dem antimonfreien PAG B motivieren zu weiteren Untersuchungen speziell für die Fertigung von Röntgentransmissionsoptiken.

Ein erstmals eingesetzter Pufferzusatz steigert den Vernetzungsgrad und damit die mechanische Stabilität weiter. Der Kontrast des Resists, und damit die Präzision an den Strukturkanten, wird zusätzlich erhöht. Weiteres Optimierungspotenzial ist durch neue Materialkombinationen gegeben, wenn die benötigten Epoxidharze in reproduzierbarer Qualität erhältlich sind. Die vielversprechenden Resistvarianten M_4 und M_4^p konnten leider nicht mehr innerhalb der Arbeit eingehend untersucht werden.

Für ein tieferes Verständnis der Abhängigkeiten des Vernetzungsgrades von den Prozessparametern bieten sich weitere Experimente an. So kann durch die Verwendung optisch glatter Absorberkanten eine verbesserte Beurteilung der Relation des Vernetzungsgrades zur Rauheit der Seitenwände erfolgen. Die Rauheitsmessungen werden darüber hinaus häufig auch zur

6. Zusammenfassung und Ausblick

Produktqualifizierung herangezogen. Beispielsweise gibt der Rauheitswert R_t der Mikrogetriebezahnräder nach einigen Hundert Betriebsstunden Aussagen über deren Verschleiß.

Die Untersuchung der mechanischen und thermischen Eigenschaften des neuen Resists mr-X zeigt viele Übereinstimmungen mit den bekannten Charakteristika des SU-8-Resists. Der Elastizitätsmodul kann in einem weiten Bereich (2,5 GPa bis 5 GPa) über die Prozessführung eingestellt werden. Durch hohe Tiefendosen und/oder hohe Vernetzungstemperaturen wird das Material für Direktanwendungen der Polymerstrukturen optimiert. Mit den Standardprozessparametern und einem Restlösungsmittelgehalt von 3 % bis 4 % beträgt der Elastizitätsmodul 2,7 GPa. Diese Resiststrukturen stellen den besten Kompromiss zwischen mechanischen, lithographischen und Haftungsmerkmalen für die galvanische Abformung dar. Der thermische Ausdehnungskoeffizient liegt für vergleichbare Prozessbedingungen bei $52,2 \text{ ppm K}^{-1}$.

Aus der Resistzusammensetzung und den gewählten Prozessparametern lässt sich u. a. der optimale Vernetzungsgrad für den späteren Einsatz festlegen. Das Anwendungspotenzial des Resists wird anhand verschiedener Beispiele demonstriert. Es werden sowohl freistehende Resistsäulen mit Aspektverhältnissen über 80 als auch Strukturdetails mit Aspektverhältnissen von 200 realisiert. In Abbildung 6.1 sind Fingerstrukturen mit einer Höhe von $2005 \mu\text{m}$ sowie Gitter- und Säulenstrukturen mit $3900 \mu\text{m}$ Höhe dargestellt, die am WLS-Strahlrohr belichtet worden sind.

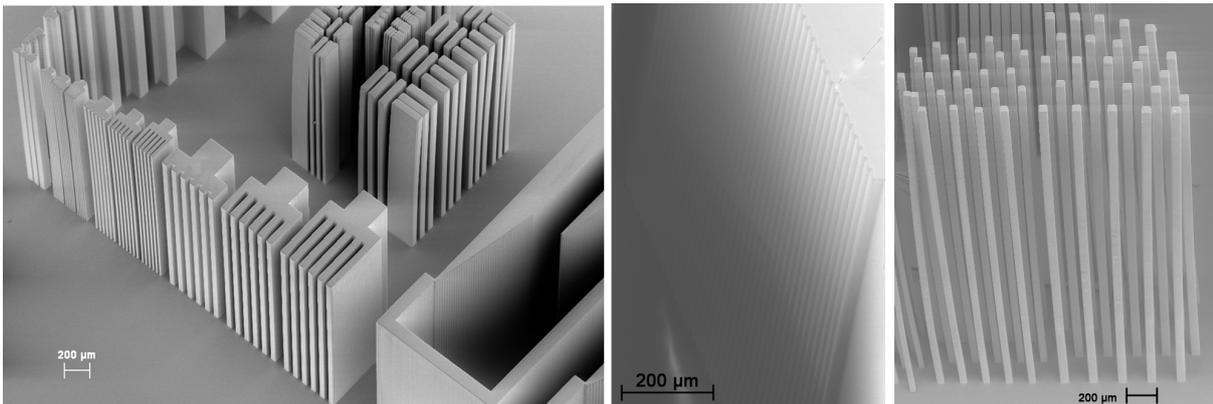


Abbildung 6.1: Fingerstrukturen aus mr-X mit $2005 \mu\text{m}$ Höhe und Strukturbreiten von 10, 20 und $50 \mu\text{m}$ (v.l.n.r., links). Gitterstrukturen mit Stufen von $10 \mu\text{m}$ (mittig) und Säulenstrukturen mit 40 und $50 \mu\text{m}$ Kantenlänge (v.l.n.r., rechts) mit $3900 \mu\text{m}$ Höhe.

Die lithographische Strukturqualität des neuen Resists konnte an mehreren Resistchargen und verschiedenen Maskendesigns erfolgreich nachgewiesen werden. Die Mittelwerte mehrerer, identisch prozessierter Proben sind im Rahmen der Messgenauigkeit der Koordinatenmessmaschine als übereinstimmend zu bewerten. Die Standardabweichungen der Säulendurchmesser liegen unter der Messgenauigkeit von $0,2 \mu\text{m}$. Die Seitenwanddeformationen sind an den Zahnflanken innerhalb des angestrebten (vorgegebenen) Toleranzbereichs ($550 \mu\text{m}$ hohe Strukturen: $1 \mu\text{m}$, $1050 \mu\text{m}$ hohe Strukturen: 2 bis $4 \mu\text{m}$). Diese Ergebnisse entsprechen den Strukturqualitäten in Positivresist PMMA [106] und bestätigen, dass das wichtigste Ziel dieser Arbeit, nämlich die Entwicklung eines zuverlässig arbeitenden Negativresists mit einer deutlich höheren Empfindlichkeit als PMMA bei gleicher Strukturqualität und Prozesstoleranz, erreicht worden ist.

Mit dem neuen, prozessstabilen Resistmaterial konnten designabhängige Effekte und prozessbedingte Abweichungen wie das Quellen und die thermische Verformung während der galvanischen Abformung, nachgewiesen werden. Diese legen jetzt die Begrenzung für hochpräzise Metallkomponenten fest. Für den Resist mr-X können somit Prozessregeln zur hochpräzisen Fertigung von LIGA-Strukturen, wie sie für PMMA seit Langem üblich sind, unabhängig von Chargenschwankungen definiert werden.

Obwohl der neue mr-X bereits ausgezeichnete, auch für industrielle Anwendungen ausreichende Eigenschaften besitzt, gibt es noch Potenzial zur Verbesserung. Für eine gezielte Verbesserung der Maßhaltigkeit der galvanischen Abformung ist der Einsatz alternativer Substratmaterialien mit zu mr-X ähnlichem thermischen Ausdehnungskoeffizienten in Erwägung zu ziehen. Die Maßnahme könnte für Galvaniktemperaturen von 55 °C zu einer Senkung der Formtoleranz der Seitenwanddeformation um 1 µm bis 2 µm führen.

Eine Alternative zur Verbesserung der Maßhaltigkeit in der galvanischen Abformung benötigt eine andere Strategie der Galvanisierung. Bisher wird das Substrat in das Galvanikbad eingebaut und direkt im Anschluss die Galvanik gestartet. Das bedeutet das zeitlich verzögerte Quellen wird direkt in das aufwachsende Metall übertragen. Eine Gegenmaßnahme wäre das Abwarten des Quellvorgangs. Dazu wird eine einige Mikrometer starke Metallschicht abgeschieden. Diese blockiert eine großflächige Unterwanderung der Resiststrukturen durch den Elektrolyten. Die Galvanik wird nach dem vollständigen Aufquellen des Resistes wieder gestartet. Diese zusätzliche Metallschicht, leicht als Grat von wenigen Mikrometern identifizierbar, an der Unterseite kann nachträglich mechanisch entfernt werden. Wird die Unterschicht aus einem anderen Metall galvanisiert, kann sie als Opferschicht zur chemischen Ablösung der eigentlichen Mikrokomponenten eingesetzt werden. Das volumen- und zeitabhängige Quellen muss beim CAD-Entwurf berücksichtigt werden. Die Vorgehensweise wäre zwar technologisch aufwendiger, würde die im Gesamtprozess erzielbare Genauigkeit jedoch deutlich steigern.

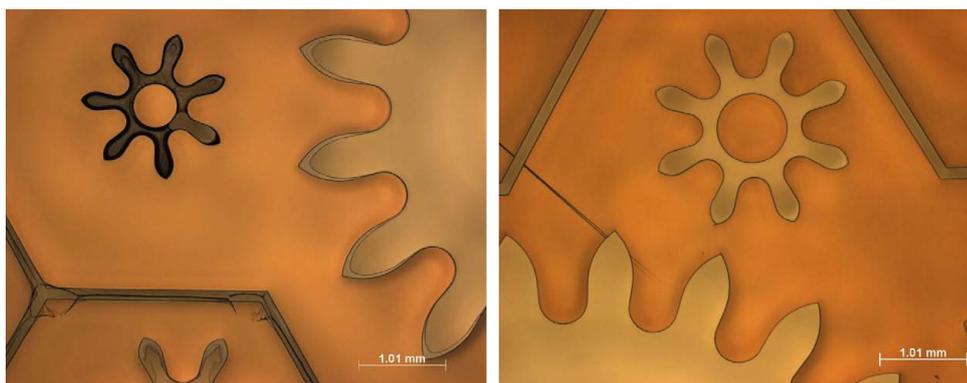


Abbildung 6.2: Resistprobe mit starker Häutchenbildung (links) und ohne Häutchen (rechts) bei Verwendung einer Schutzschicht und sonst gleicher Prozessführung. Die Belichtung der 1050 µm hohen Resistsschichten erfolgte mit den Standardparametern und einem zusätzlichen Aluminiumfilter von 60 µm.

Ein weiterer Fortschritt ist durch einen Ergänzungsschritt in der Prozesskette möglich. Kurz vor der Fertigstellung der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, die Häutchenbildung durch einen sehr dünnen Schutzlack zu unterdrücken (Abbildung 6.2), in Anlehnung an die Ergebnis-

6. Zusammenfassung und Ausblick

se mit PET-Folien von Johnson et al. [124]. Der Schutzlack selbst hat keine negativen Auswirkungen auf die lithographischen Eigenschaften. Fundierte Prozessanweisungen sind derzeit noch in Arbeit. Dies eröffnet ein nach oben erweitertes Arbeitsfenster für die Belichtungs Dosen als bisher möglich. Damit gibt es im Wechselspiel von Belichtungs Dosis und Vernetzungstemperatur weitere Parameterkombinationen, um das Optimum aus mechanischer Stabilität, Strukturqualität und Haftung zu erhalten.

Die am Ende der Arbeit angesprochenen Verbesserungen und Weiterentwicklungen verdeutlichen, dass auch nach dieser Arbeit noch Optimierungspotenzial für neue Resiste in der Röntgentiefenlithographie vorhanden ist. Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse und systematischen Vorgehensweisen bilden eine hervorragende Basis für eine schnelle Weiterentwicklung dieser Materialien. Deren Einsatz ist dabei nicht auf in dieser Arbeit diskutierte Anwendungen beschränkt, sondern kann auf neue Gebiete wie die Herstellung von Präzisionsmasken oder Abformwerkzeugen erweitert werden.

A. Anhang

A.1. Schleuderkurven von Negativresisten

Abbildung A.1 zeigt Schleuderkurven von verschiedenen SU-8 25 Resistchargen (links) und von mr-X-Resisten mit unterschiedlichen Feststoffanteilen (rechts). Aus den Daten für SU-8 erkennt man ein sehr gleichmäßiges Schleuderverhalten sowohl innerhalb einer Charge als auch von Charge zu Charge. Damit lassen sich in definierter und reproduzierbarer Weise Resist-schichten mit Dicken von 15–70 μm aufbauen. Eine ca. 10 % dünnere Schichtdicke wird mit vergleichbaren Schleuderzahl mit mr-X 25 erreicht.

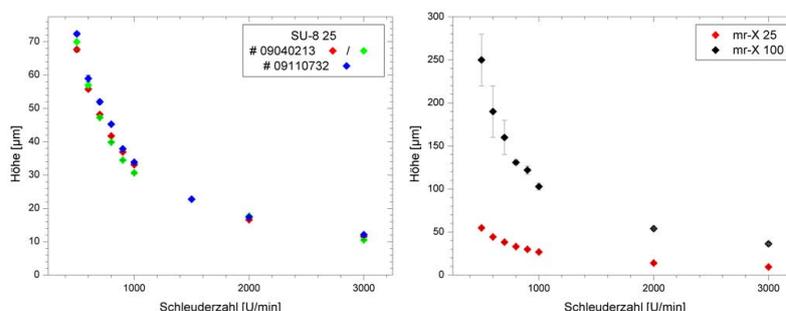


Abbildung A.1: Schleuderkurven von verschiedenen Chargen SU-8 25 (links) und von zwei mr-X-Resisten (rechts). Im Fall des SU-8 25 werden zwei Lieferungen einer Charge mit einer weiteren Charge verglichen. Im Fall des mr-X werden zwei Resiste mit verschiedenem Lösungsmittelanteil verglichen.

Benutzt man eine Formulierung mit weniger Lösungsmittel, so lassen sich im gleichen Schleuderbereich erheblich dickere Schichten bis zu 250 μm Höhe aufbauen. Erhebliche Schichtinhomogenitäten bis zu 15 % im Bereich der niedrigen Drehzahlen müssen hier akzeptiert werden. Darum wird zum Aufbau sehr dicker Schichten das Gießverfahren eingesetzt. Dabei wird ein festes Resistvolumen auf die Substratfläche aufgebracht. Die Schwankungen betragen dabei mit $\approx 10 \mu\text{m}$ bei 550 μm Schichten nur bis zu 2 %

Tabelle A.1: Feststoffanteile von SU-8 Resisten verschiedener Viskosität von MicroChem Corp. (nach den Datenblättern und [125]).

Resist	Feststoffanteil	Resist	Feststoffanteil
SU-8 2	40 %	SU-8 5	52 %
SU-8 10	59 %	SU-8 25	63 %
SU-8 50	69 %	SU-8 100	73 %

Die Viskosität wird über einen unterschiedlichen Feststoffanteil des Harzes im Lösungsmittel eingestellt. Typische Werte sind für SU-8-Resiste in Tabelle A.1 zusammengefasst. In ähnlicher Weise kann man beim neuen mr-X-Resist die Viskosität optimal auf den gewünschten Dickenbereich abstimmen.

A.2. Leistungsverteilung des Strahlrohres Litho II

Die spektralverteilte Leistungsverteilung des Strahlrohres Litho II am Elektronenspeicherring ANKA vor und hinter dem Berylliumfenster zeigt Abbildung A.2. Aufgrund der höheren Elektronenenergie von 2,5 GeV hat Litho II nach dem Berylliumfenster mit $74 \text{ W mrad}^{-1} \text{ A}^{-1}$ eine deutlich höhere Leistung im Vergleich zu den Lithographie-Strahlrohren an BESSY II (Dipolstrahlrohr $10 \text{ W mrad}^{-1} \text{ A}^{-1}$, WLS-Strahlrohr $63 \text{ W mrad}^{-1} \text{ A}^{-1}$). An Litho II können auch optische Elemente zur optimalen Anpassung des Spektrums an Geometrie und Höhe der zu fertigenden Strukturen genutzt werden, die natürlich eine Reduktion der abgestrahlten Leistung zur Folge haben.

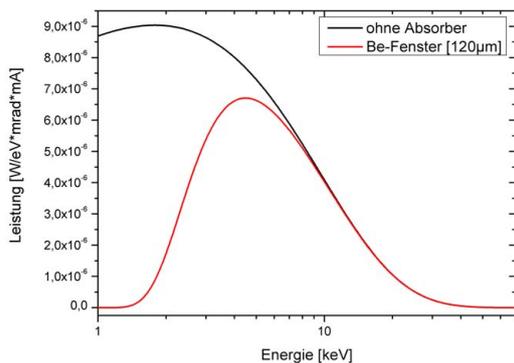


Abbildung A.2: Leistung des Strahlrohres Litho II an ANKA vor und hinter dem Berylliumfenster.

A.3. Epoxidgruppen und Diolanteile

Nach der Polymerisation des Bisphenol-A folgt in einem zweiten Schritt die Epoxidierung. Abbildung A.3 veranschaulicht diese Synthese am Beispiel des SU-8.

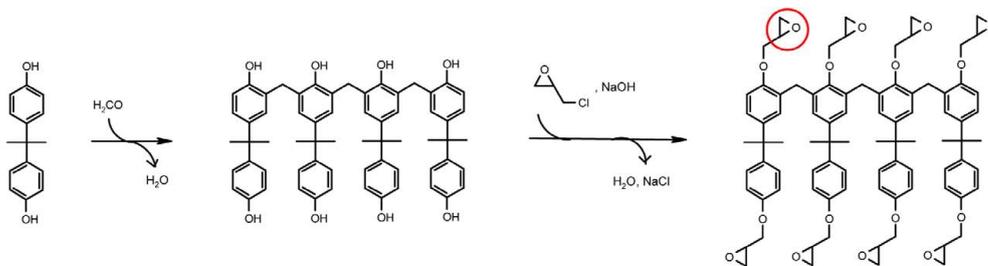


Abbildung A.3: Synthese des Epoxidharzes SU-8 durch Polymerisation des Bisphenol-A und anschließende Epoxidierung (nach [54]). In diesem Beispiel ist eine vollständige Epoxidierung dargestellt.

Bei der dargestellten idealen Epoxidierung bilden sich acht Epoxidgruppen, von denen eine farblich hervorgehoben ist. Meistens läuft die Epoxidierung unvollständig ab und anstelle einer oder mehrerer Epoxidgruppen können andere funktionelle Gruppen, hier als Diolanteile bezeichnet, gebildet werden. Eine OH-Gruppe könnte zum Beispiel als funktionelle Gruppe statt einer Epoxidgruppe am Oligomer vorliegen. Nordt beschreibt detailliert den Verlauf der Synthese eines Epoxidharzes [54, S. 26-27].

Die Gesamtergebnisse aller Resistmodifikationen in Kapitel 3 sind in Tabelle A.2 zusammengefasst.

Tabelle A.2: Gesamtergebnisse aller Resistmodifikationen in Kapitel 3

Resist	Epoxidgehalt [mol/100 g]	Diolanteil 1:	T_G [°C]	Tiefendosis [J cm ⁻³]	Stabilität	Reste	Beständigkeit	Häutchen	Risse	Ergebnis
H_3	0,502	0,27	26	18-21	4	3,5	4	4	3	3,75
H_4	0,459	0,53	35	20	3	3	3	4	3	3,05
H_2	0,348	0,97	36	21	1	3,5	4	4	3	2,55
H_0	0,457	0,49	35	15	1	3	2	4	3	2,15
H_1	0,470	0,04	42	18-21	1	3	1,5	4	3,5	2,13
F_n	0,439	0,1	18	50	5	5	3	5	2	4,65
F_m	0,390	0,37	68	60-70	3,5	3	4	5	5	3,50
F_h	0,403	3,3	78	55-65	4	1,5	4	5	5	3,10
M_2	0,486	-	<35	20	4	2,5	3	4	4	3,30
M_1	0,476	-	<35	20	3	3	3	5	3	3,10
M_3	0,494	-	<35	30	3	2	4	5	2	2,75
$B^{1/2}$	0,457	0,49	35	50	5	4	4	4	4	4,40
B	0,457	0,49	35	30	5	2	4	4	3	3,55
$D^{1/2}$	0,457	0,49	35	40	4	1	1	5	5	2,60
$B^{1/4}$	0,457	0,49	35	70-80	1	3	4	4	3	2,35
D	0,457	0,49	35	20-25	3	1	1,5	5	5	2,25
$D^{5/2}$	0,457	0,49	35	35	3,5	1	4	1	4	2,00
$P_{1/4}^{5/2}$	0,457	0,49	35	20-30	3	3	3,5	4	3,5	3,30
$P^{5/2}$	0,457	0,49	35	50	3	3	5	4	3	3,25
$P_{1/4}$	0,457	0,49	35	40	2	3	4	5	4	2,85
P	0,457	0,49	35	65-75	3	2	4,5	3	3	2,75
mr-X	0,486	-	<35	80	3	2,5	4	5	3	3,00
H_5	0,475	-	-	20	3	3	4	5	5	3,30
M_4	0,486	-	-	15	4	3	4	5	4	3,65
M_4^p	0,486	-	-	70	3	3	5	4	4	3,30

A.4. Röntgenabsorption und Gradationsexperimente

Die Vernetzung am Übergang Resist-Substrat im unbelichteten Bereich ist zusätzlich abhängig von den Sekundärelektronen aus dem Substrat. Am Dipolstrahlrohr zeigen Siliziumoberflächen keine Vernetzung am Boden, Goldoberflächen hingegen zum Teil eine starke Vernetzung. Die dünne Resistschicht kann durch einen einfachen Reinigungsschritt (Sauerstoff-Plasma) entfernt werden (Abbildung A.4).

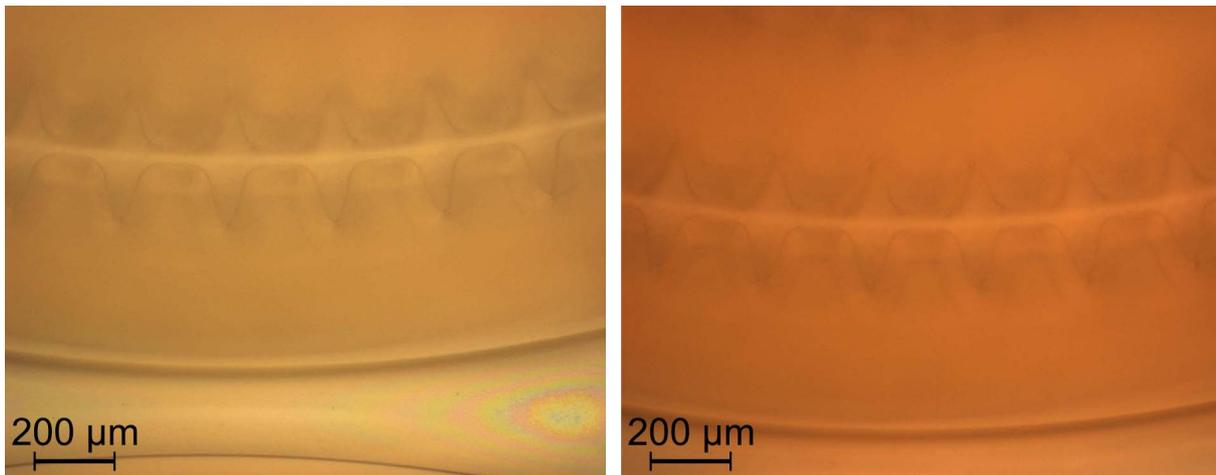


Abbildung A.4: Newtonringe deuten auf eine sehr dünne Resistschicht ($< 1 \mu\text{m}$) durch Dosiseintrag von Sekundärelektronen aus der Gold-Galvanikstartschicht (links). Die Goldschicht kann durch ein Sauerstoffplasma wieder freigelegt werden (rechts).

In Tabelle A.3 sind die Elektronenbindungsenergien verschiedener in der Röntgentiefenlithographie verwendeter Materialien aufgelistet. Während einige dieser Elemente im Resist ent-

Tabelle A.3: Elektronenbindungsenergien in eV nach Attwood für die Elemente der PAG und in der Röntgentiefenlithographie verwendeter Materialien [30].

Element	K_1 (1s)	L_1 (2s)	L_2 ($p_{1/2}$)	L_3 ($2p_{3/2}$)	M_1 (3s)
1 H	13,6				
6 C	284,2				
8 O	543,1	41,6			
9 F	696,7				
14 Si	1838,9	149,7	99,8	99,2	
15 P	2145,5	189	136	135	
16 S	2472	230,9	163,6	162,5	
22 Ti	4966,4	560,9	461,2	453,8	58,7
24 Cr	5989,2	695,7	583,8	574,1	74,1
51 Sb	30491,2	4698,3	4380,4	4132,2	946
53 I	33169,4	5188,1	4852,1	4557,1	1072
79 Au	80724,9	14352,8	13733,4	11918,7	3424,9

halten sind, werden andere als Substratmaterial, galvanische Startschicht, Haftvermittler, Maskenmembran und/oder Absorbermaterial verwendet. Die Streu- und Absorptionskoeffizienten für Kohlenstoff, Silizium und Gold werden im relevanten Energiebereich in Abbildung A.5 dargestellt [78].

A.4. Röntgenabsorption und Gradationsexperimente

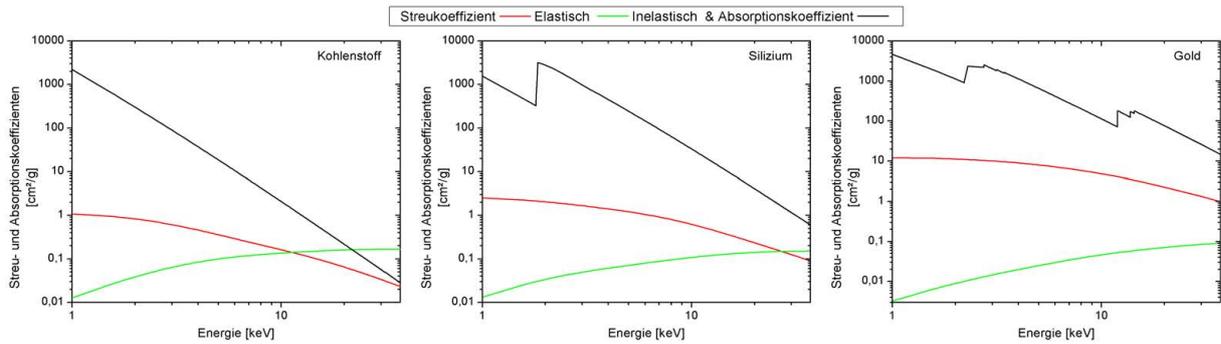


Abbildung A.5: Elastische und inelastische Streu- sowie Absorptionskoeffizienten von Kohlenstoff (links), Silizium (mittig) und Gold (rechts).

Die Reproduzierbarkeit der in Abschnitt 3.7.4 durchgeführten Gradationsbelichtungen zeigt Abbildung A.6 am Beispiel der Resiste mr-X und M_4 . Die Belichtung der Resiste auf Graphitsubstraten erfolgte am Dipolstrahlrohr bei niedrigem Ringstrom.

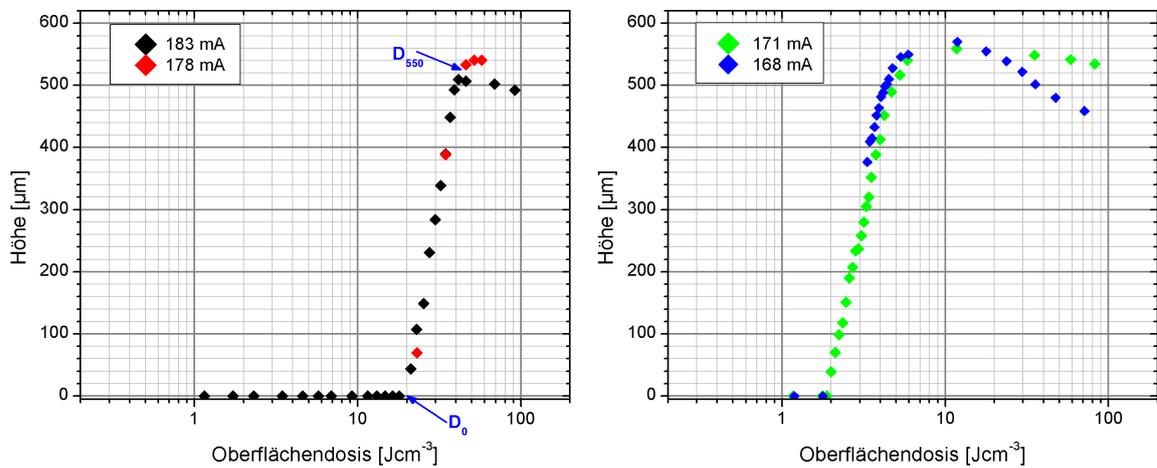


Abbildung A.6: Reproduzierbarkeit der Gradationsbelichtungen am Beispiel von mr-X (links) und M_4 (rechts) auf Graphitsubstraten am Dipolstrahlrohr.

In den Tabellen A.4 und A.5 sind die Ergebnisse der bestimmten Ausgleichsgeraden (siehe Abschnitt 3.7.4) und die daraus berechneten Empfindlichkeiten D_0 zusammengefasst. Die notwendige Oberflächendosis für eine Vernetzung über 550 μm Höhe (D_{550}) ist ebenfalls aufgelistet.

Tabelle A.4: Ergebnisse der Variation des Resistes auf Graphit am Dipolstrahlrohr

Resist	A	$B \equiv \gamma \text{ [}\mu\text{mJ}^{-1} \text{cm}^{-3}\text{]}$	$D_0 \text{ [J cm}^{-3}\text{]}$	$D_{550} \text{ [J cm}^{-3}\text{]}$
M_2	-440 ± 30	1310 ± 50	$2,2 \pm 0,2$	$5,7 \pm 0,6$
H_0	-330 ± 40	1250 ± 80	$1,8 \pm 0,2$	$5,1 \pm 0,9$
mr-X	-2120 ± 70	1630 ± 50	20 ± 4	43 ± 9
M_4^p	-2200 ± 100	1820 ± 90	16 ± 5	30 ± 10
M_4	-330 ± 10	1240 ± 30	$1,86 \pm 0,06$	$5,2 \pm 0,3$

Tabelle A.5: Ergebnisse der Variation des Resistes auf Glaskohlenstoff am Dipolstrahlrohr

Resist	A	$B \equiv \gamma [\mu\text{m J}^{-1} \text{cm}^{-3}]$	$D_0 [\text{J cm}^{-3}]$	$D_{550} [\text{J cm}^{-3}]$
M_2	-420 ± 10	1330 ± 20	$2,07 \pm 0,06$	$5,4 \pm 0,2$
SU-8	-310 ± 20	930 ± 30	$2,2 \pm 0,2$	8 ± 1
$B^{1/2}$	-960 ± 40	1580 ± 80	$4,1 \pm 0,5$	9 ± 2
$B^{1/4}$	-1240 ± 70	1560 ± 50	6 ± 1	14 ± 3
C^5	-690 ± 50	890 ± 50	6 ± 1	25 ± 8
C^4	-670 ± 50	860 ± 50	6 ± 1	26 ± 8
$P_{1/4}^{5/2}$	-430 ± 20	1060 ± 30	$2,5 \pm 0,2$	$8,4 \pm 0,9$
$P_{1/4}$	-900 ± 20	1430 ± 20	$4,3 \pm 0,2$	$10,3 \pm 0,7$

A.5. Diskussion - Herstellung von Zwischenmasken

Der Bedarf an Röntgenmasken mit Strukturen im Nanometerbereich ist groß, insbesondere für die Herstellung von Gitterstrukturen (weitere Details in Abschnitt 5.2.1). Der hohe Kontrast des mr-X erweitert die Möglichkeiten für die Fertigung von Röntgenmasken neue Möglichkeiten. Die Absorption durch die Goldabsorber auf der Röntgenmaske muss so hoch sein, dass der abgeschattete Resist nicht teilvernetzt. Der höhere Kontrast und die niedrigere Empfindlichkeit des mr-X erlaubt niedrigere Goldabsorberdicken. Das kann positiv für die Maskenkopie genutzt werden und ermöglicht höhere Strukturauflösungen. Während der SU-8 bereits bei $2,2 \text{ J cm}^{-3}$ zu vernetzen beginnt, reagiert mr-X erst bei einer Dosis von $19,3 \text{ J cm}^{-3}$. Tabelle A.6 zeigt den Vergleich der berechneten Tiefendosen hinter Goldabsorbern verschiedener Höhen für die Kopie in eine Arbeitsmaske am Dipolstrahlrohr: Die Zwischenmaske hat eine $160 \mu\text{m}$ dicke Graphit- oder Glaskohlenstoffmembran, die Dicke der Resistsschicht auf der Arbeitsmaske ist $45 \mu\text{m}$. Die Tiefendosis für SU-8 wird mit 20 J cm^{-3} und für mr-X mit 90 J cm^{-3} angenommen⁹⁷.

Tabelle A.6: Vergleich der Tiefendosis hinter Goldabsorbern variabler Höhe der Zwischenmaske zur Umkopie in eine Arbeitsmaske.

Absorberhöhe [μm]	2,25	3,6	4	6
SU-8 [J cm^{-3}]	-	2,1	1,8	0,8
mr-X [J cm^{-3}]	18,2	9,5	8,0	3,8

Der Belichtungsaufwand⁹⁸ für SU-8 und mr-X mit 14 und $62 \text{ mA min cm}^{-1}$ bedeutet kurze Belichtungszeiten. Im Gegensatz zu SU-8 können Maskenumkopien durch den hohen Kontrast des mr-X am Dipolstrahlrohr mit nur $2,25 \mu\text{m}$ starken Goldabsorbern durchgeführt werden. Beim SU-8 wären mindestens $3,6 \mu\text{m}$ notwendig. Für die Herstellung der Zwischenmasken können somit dünnere Resistsschichten strukturiert werden. Im Fall einer UV-strukturierten Zwischenmaske ermöglicht dies aufgrund der geringeren Fresnel-Beugung eine höhere Präzision der Strukturen.

⁹⁷Ein Kohlenstoffvorfilter mit $160 \mu\text{m}$ und ein $25 \mu\text{m}$ Zwischenfilter aus Kapton werden berücksichtigt.

⁹⁸Siehe Abschnitt 2.2.1

A.6. Daten der Resistcharakteristika

Für die Bestimmung des Elastizitätsmoduls wird der Anstieg der Kraft-Weg-Kurven verwendet. Tabelle A.7 listet die ermittelten Anstiege der verschiedenen Proben auf.

Tabelle A.7: Anstiege des m -X in den Kraft-Weg-Kurven

Probe	Anstieg m	Probe	Anstieg m
8	$(2,0100 \pm 0,0007) \cdot 10^{-3} \text{ N } \mu\text{m}^{-1}$	46	$(2,010 \pm 0,001) \cdot 10^{-3} \text{ N } \mu\text{m}^{-1}$
132	$(2,6500 \pm 0,0009) \cdot 10^{-3} \text{ N } \mu\text{m}^{-1}$	9	$(1,810 \pm 0,001) \cdot 10^{-3} \text{ N } \mu\text{m}^{-1}$
124	$(2,420 \pm 0,001) \cdot 10^{-3} \text{ N } \mu\text{m}^{-1}$	1	$(2,1500 \pm 0,0007) \cdot 10^{-3} \text{ N } \mu\text{m}^{-1}$

Zur Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten wird eine definierte Messstrecke bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Die Messergebnisse fasst Tabelle A.8 zusammen.

Tabelle A.8: Messwerte zur Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten des m -X

Temperatur [°C]	Länge [mm]	Temperatur [°C]	Länge [mm]
25,6	63,23	48,1	63,31
36,5	63,26	54,8	63,32
44,6	63,30	56,6	63,33

Die Substratdurchbiegung wird für die Bestimmung der Vernetzungsspannung gemessen. Dazu werden die Proben mittels Dreipunktauflage mit der Resistseite nach unten im Profilometer platziert. Mit der Messspitze (Spitzenradius $12,5 \mu\text{m}$) werden drei Strecken von 91 mm Länge und einem Versatz von 60° zueinander abgetastet. Anschließend wird die Vorkrümmung von jeder Messstrecke abgezogen und die drei Kurven je Probe gemittelt, um die Schwankungen durch die Messposition auszugleichen.

Um aus der gemessenen und aufgearbeiteten Substratdurchbiegung auf die Spannung in der Probe zu schließen, wird aus der Profilhöhe h und der Sehnenlänge S , welche der Messstrecke entspricht, der mittlere Krümmungsradius R nach Gleichung A.1 berechnet. Abbildung A.7 zeigt dazu eine Skizze.

$$R = \frac{4 \cdot h^2 + S^2}{8 \cdot h} \quad (\text{A.1})$$

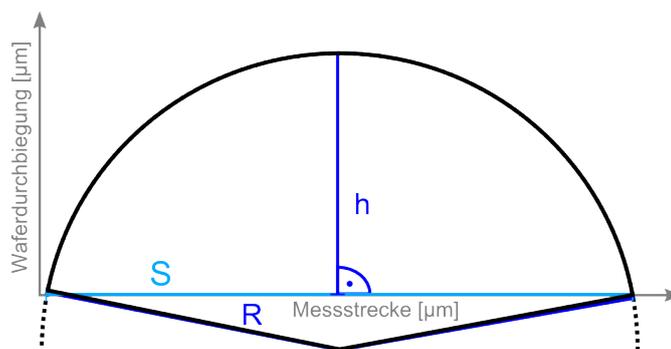


Abbildung A.7: Skizze zur Berechnung des Krümmungsradius aus der Substratdurchbiegung

A.7. Messung von Mikrostrukturen

Die verwendeten Bezeichnungen der verschiedenen Durchmesser eines Zahnrads sind in Abbildung A.8 skizziert.

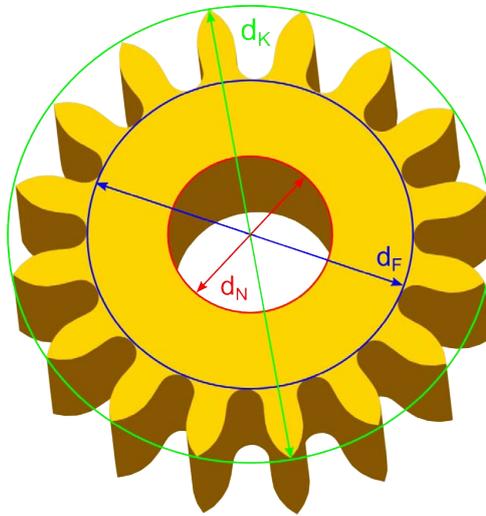


Abbildung A.8: Definition der Durchmesser der Nabenbohrung d_N , des Fußkreises d_F und des Kopfkreises d_K eines Zahnrades (siehe Fußnote 81).

In Abbildung A.9 und Abbildung A.10 sind die Verteilungen der Messstellen für die verschiedenen Maskenlayouts dargestellt, wie sie in Unterkapitel 5.1 verwendet werden.

Die Einstellung des Interferenzmusters am Weißlichtinterferometer wird in Abbildung A.11 veranschaulicht. In Abbildung A.12 ist die Filterung der Rohdaten an einem innenverzahnten Zahnrad aus Nickel-Eisen dargestellt. Abbildung A.13 zeigt die Originalgrafiken der "Lost-Motion"-Messungen.

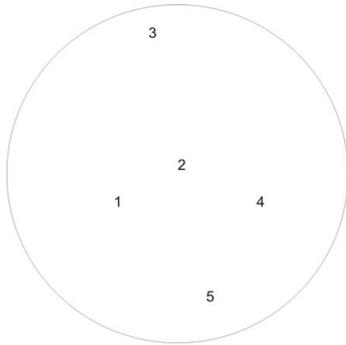


Abbildung A.9: Verteilung der zur Durchmesserbestimmung gewählten Uhrenzähler auf den Substraten.

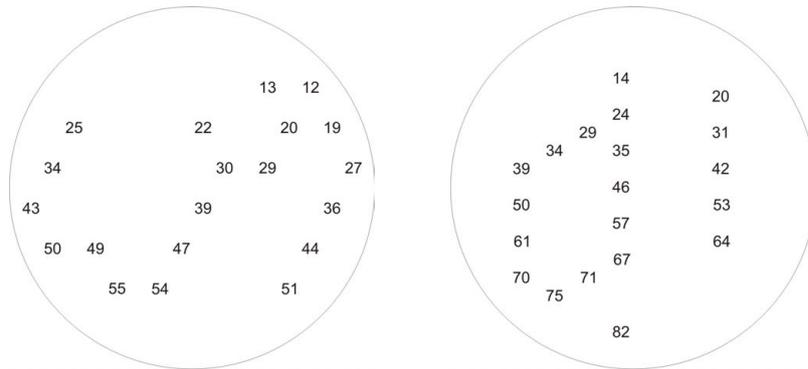


Abbildung A.10: Verteilung der zur Messung gewählten Strukturen der beiden Maskenlayouts des Mikrogetriebes: links für die 550 µm und rechts für die 1050 µm Resistschichten.

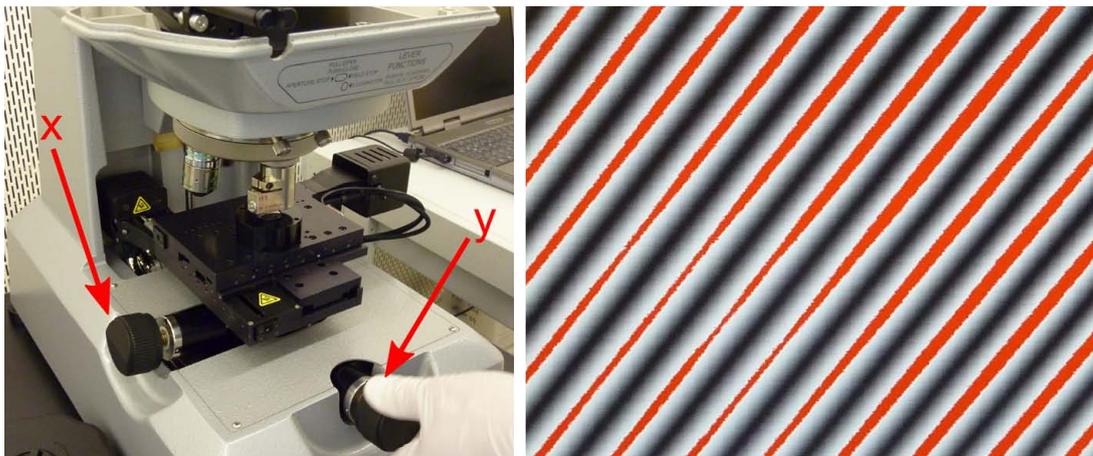
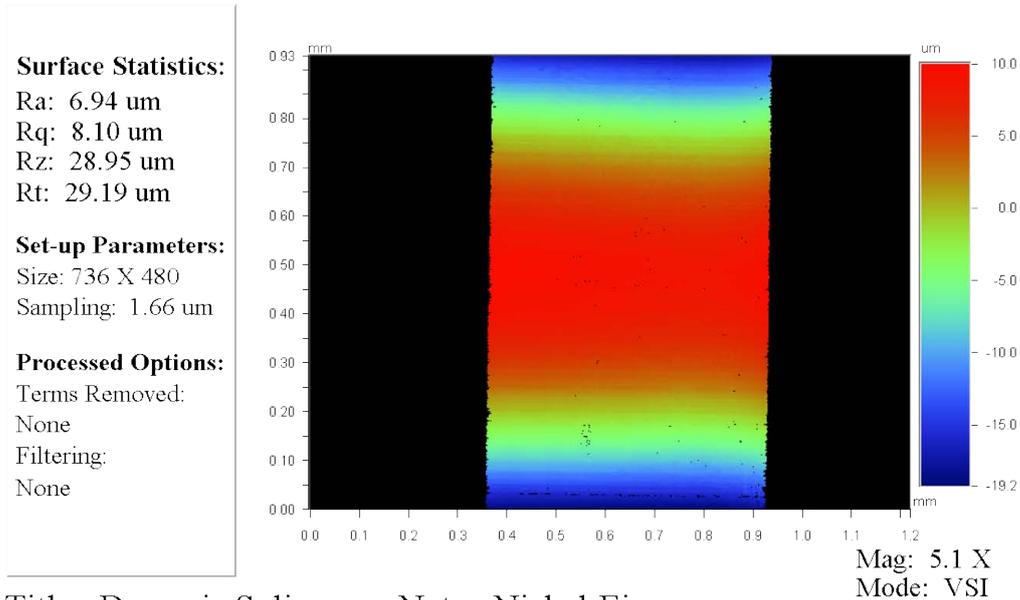


Abbildung A.11: Durch Verkipfung der x- und y-Achsen des Probenstisches (links) werden die Interferenzmuster (rechts) auf der Probenoberfläche eingestellt. Hier ein Beispiel einer ebenen Oberfläche.

Rohmessdaten



Korrigierte Messdaten: Krümmung & Verkippung

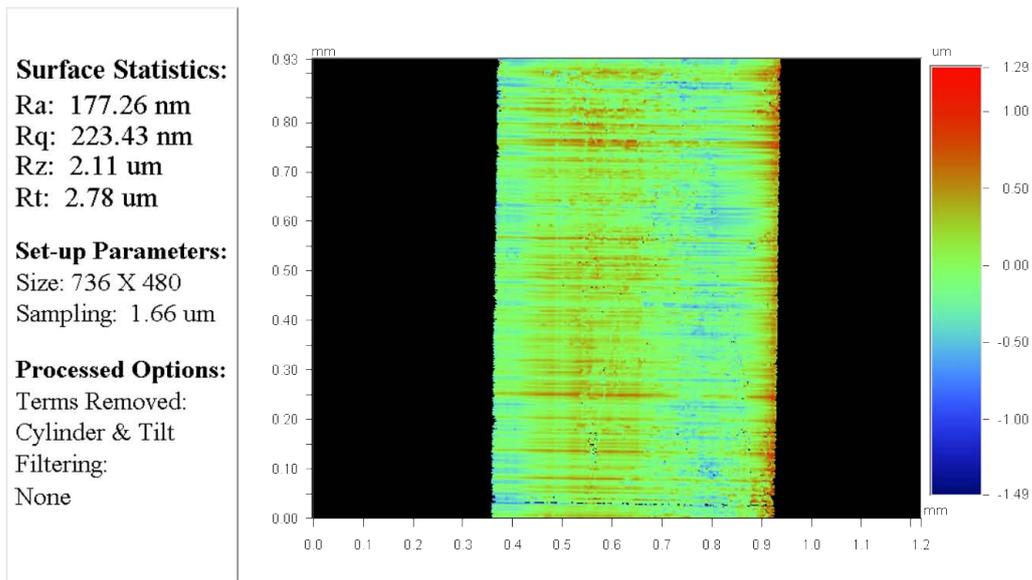


Abbildung A.12: Rohdaten eines innenverzahnten Zahnrades (oben) und die Daten aus denen die Krümmung und Verkippung gefiltert wurden (unten). Diese Daten werden zur Bestimmung der Flächenrauheit verwendet.

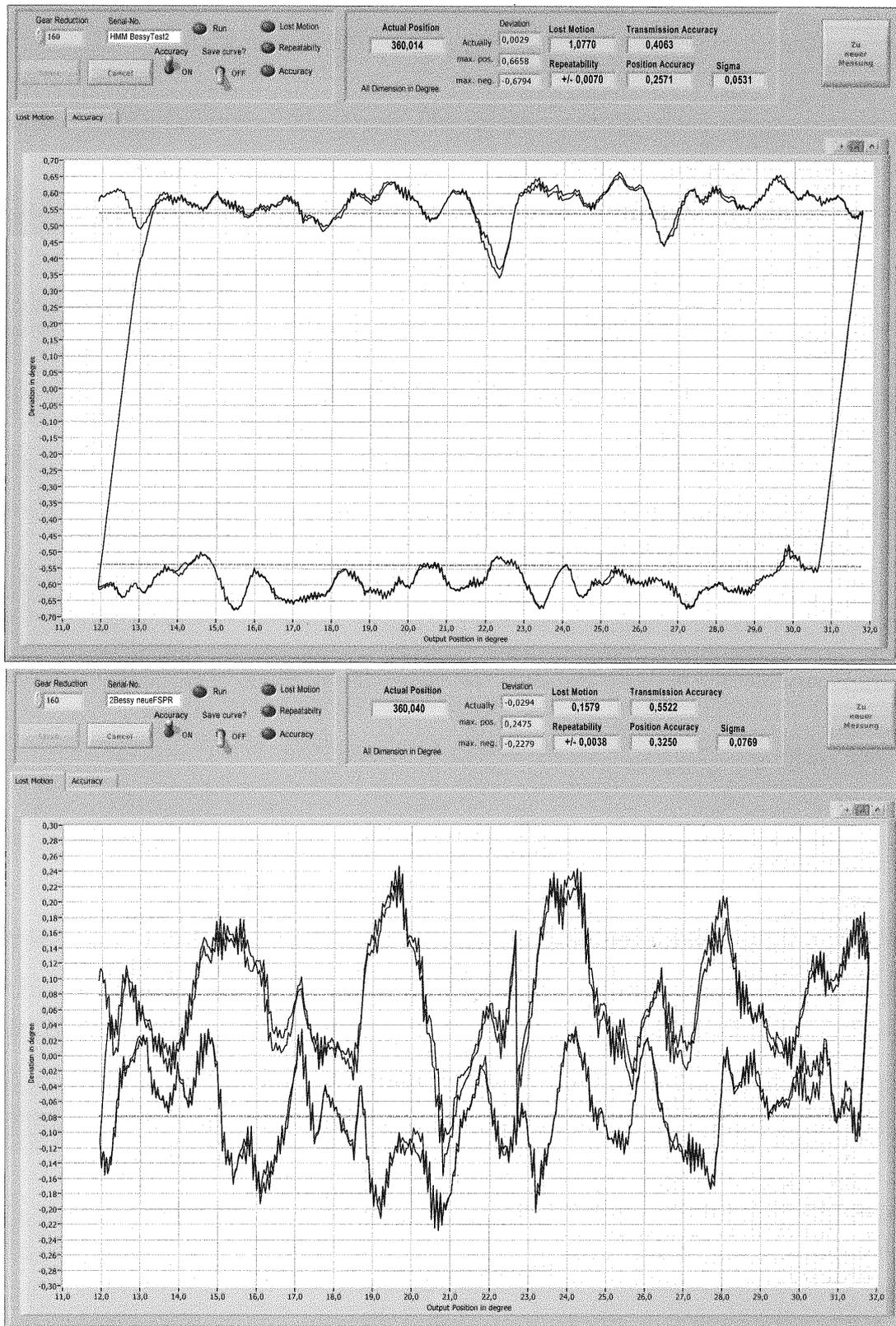


Abbildung A.13: Originale der „Lost-Motion“-Messung des ersten (oben) und des zweiten (unten) Testgetriebes [110].

Veröffentlichungen

J. Schulz, J. Mohr, M. Worgull, S. Lemke, A. Voigt, M. Walter, *LIGA: Neues von Tiefenlithographie und Abformung*, Mikrosystemtechnik Kongress 2011 (MST2011), Darmstadt, (Veröffentlichung voraussichtlich Ende Oktober 2011).

M. Schönfeld, J. Saupe, J. Vogel, H. Aßmann, M. Cappek, S. Lemke, B. Löchel, J. Grimm, *Experimentelle Untersuchung und theoretische Betrachtung zur gravimetrisch kontrollierten IR-Trocknung dicker SU-8-Schichten*, Mikrosystemtechnik Kongress 2011 (MST2011), Darmstadt, (Veröffentlichung voraussichtlich Ende Oktober 2011).

S. Lemke, Ph. Götttert, I. Rudolph, J. Götttert, B. Löchel, *Negative Resists for Ultra-Tall, High Aspect Ratio Microstructures*, 37th International Conference on Micro and Nano Engineering, Berlin, September 2011, (Veröffentlichung voraussichtlich Frühjahr 2012).

M. Schönfeld, J. Grimm, J. Saupe, J. Vogel, S. Lemke, B. Löchel, H. Aßmann *Gravimetric controlled infrared drying system for thick photoresist layers*, European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes 2011 (EUROMAT 2011), Montpellier, France, September 2011.

S. Lemke, Ch. Waberski, T. Seliger, I. Rudolph, G. Ahrens, A. Voigt, G. Grützner, B. Löchel, *First results using new DXRL negative resist*, 9th Internat. Workshop on High-Aspect-Ratio Micro-Structure Technology (HARMST 2011), HsinChu, Taiwan, June 12-18, 2011, Book of Abstracts S.156-157.

S. Lemke, J. Saupe, M. Schönfeld, H. Aßmann, M. Cappek, H.J. Feige, J. Vogel, B. Löchel, J. Grimm, *Gravimetrisch kontrollierte IR-Trocknung von SU-8-Schichten*, ISBN 978-3-00-032052-1, S. 65-69, 10. Chemnitzer Fachtagung Mikromechanik & Mikroelektronik, 20./21. Oktober (2010)

M. Lörger, B. Löchel, D. Schondelmaier, Ch. Waberski, S. Quiram, I. Rudolph, H.-U. Scheunemann, *Six Inch X-Ray Mask Process for Cost Effective LIGA Products*, 14th International Commercialization of Micro and Nano Systems Conference (COMS 2009), Copenhagen, Danmark, August 31 - September 4, 2009.

L. Hahn, H.-U. Scheunemann, H. Pasch, M. Berger, S. Quiram, S. Nordt, *INNOLIGA (Innovative Negative Resist Development for Industrial Applications of X-Ray LIGA) - Proceedings in the Research Funding Project*, 8th Internat. Workshop on High-Aspect-Ratio Micro-Structure Technology (HARMST 2009), Saskatoon, CDN, June 25-28, 2009, Book of Abstracts S.25-26.

S. Quiram, H.-U. Scheunemann, T. Seliger, M. Berger, L. Hahn, A. Voigt, G. Ahrens, G. Grützner, B. Löchel, *Influence of photo acid generator and their concentration on lithographic results in*

A. Anhang

ultra-deep X-ray lithography, 8th Internat. Workshop on High-Aspect-Ratio Micro-Structure Technology (HARMST 2009), Saskatoon, CDN, June 25-28, 2009, Book of Abstracts S.69-70.

S. Quiram, H.-U. Scheunemann, T. Seliger, M. Lörger, Ch. Waberski, I. Rudolph, O. Mertsch, J. Götttert, B. Löchel, *Investigation of influencing parameters for DXRL patterning of SU-8 using statistical methods*, 8th Internat. Workshop on High-Aspect-Ratio Micro-Structure Technology (HARMST 2009), Saskatoon, CDN, June 25-28, 2009, Book of Abstracts S.67-68.

H.-U. Scheunemann, T. Seliger, S. Quiram, Ch. Waberski, J. Götttert, B. Löchel, *Heating of mask and resist during exposure in deep X-ray lithography*, 8th Internat. Workshop on High-Aspect-Ratio Micro-Structure Technology (HARMST 2009), Saskatoon, CDN, June 25-28, 2009, Book of Abstracts S.73-74.

D. Yemane, D. Fareed, J. Götttert, B. Löchel, S. Quiram, H.-U. Scheunemann, T. Seliger, Ch. Waberski, *Investigation of Heat Load in High Power Wiggler Exposures at CAMD and BESSY*, 8th Internat. Workshop on High-Aspect-Ratio Micro-Structure Technology (HARMST 2009), Saskatoon, CDN, June 25-28, 2009, Book of Abstracts S.85-86.

Abkürzungsverzeichnis

ANKA Angströmquelle Karlsruhe

BESSY Berliner Elektronenspeicherring

CH Cyclohexanon

CP Cyclopentanon

DKI Deutsches Kunststoff-Institut

FT Formtoleranz

FTIR Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometrie

GBL γ -Butyrolacton

GPC Größenausschlusschromatographie

IMT Institut für Mikrostrukturtechnik

HARMST hier Internationaler Workshop „High Aspect Ratio Micro Structure Technology“

HZB Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH

KIT Karlsruher Institut für Technologie

KOH Kaliumhydroxid

LIGA Akronym für Lithographie, Galvanik und Abformung

MIBK Methylisobutylketon

MRT micro resist technology GmbH

PAG Photoaktive Komponente (aus dem englischen „photo acid generator“)

PET Polyethylenterephthalat

PGME Propylenglycolmonomethylether

PGMEA Propylenglycolmonomethyletheracetat

PMMA Polymethylmethacrylat

REM Rasterelektronenmikroskop

RIE Reaktives Ionenätzen (englisch „reactive ion etching“)

RLM Restlösungsmittel

THF Tetrahydrofuran

UV Ultraviolettstrahlung

UV-Vis Ultraviolett und sichtbares Licht (englisch „visible“)

WHZ Westsächsischen Hochschule Zwickau

A. Anhang

WLS Wellenlängenschieber

Abbildungsverzeichnis

2.1. Prozessschritte des Direkt-LIGA-Verfahrens	6
2.2. Belichtungsapparatur DEX 02 als schematische Skizzen sowie ein Foto	9
2.3. Spektrale Leistungsverteilung der Strahlrohre	11
2.4. Leistungsspektren nach 550 μm dicken Schichten der zwei Resiste B und D . . .	12
2.5. Absorbierte Leistungen in 550 μm Schichten der zwei Resiste B und D	12
2.6. Dosisverlauf in den verschiedenen absorbierenden Materialien	13
2.7. Dosisprofil über die Resisttiefe am Dipolstrahlrohr	13
2.8. Dosisverteilung als Isodosislinien in PMMA	15
2.9. Isodosislinien im Negativresist in verschiedenen Resisttiefen	15
2.10. Verhältnis von Resist- zu Ausgangshöhe eines Positiv- und eines Negativresistes	16
2.11. Theoretische Beispiele für Gradationskurven	17
2.12. Schematische Darstellung des Aufbaus einer Rückseitenbelichtung	17
2.13. Linearen und nichtlinearen Komponenten der Formabweichung	19
2.14. Seitenwandmessung mit dem Weißlichtinterferometer	21
2.15. Schematische Darstellung der Messung von Innen- und Außendurchmessern mit einem Werth Fasertaster	23
2.16. Skizze zur Bestimmung des Keilfehlers von Zahnrädern	24
2.17. Digital-Mikroskop VHX-600	25
2.18. Messungen an einem Kalibriernormal	25
2.19. Messungen von Resistzylindern.	25
2.20. Beispiele der Messung eines Resistzylinders, einer Fingerstruktur und der seitli- chen Betrachtung	26
3.1. Bestandteile von Negativresisten auf Epoxidharzbasis	29
3.2. Molekulargewichtsverteilungen von sieben verschiedenen Epoxidharzen	31
3.3. Ablauf der Vernetzungsreaktion in drei Schritten	32
3.4. Gradationskurve und zwei zugehörige Mikroskopaufnahmen des Resistes C . .	39
3.5. Wiederholende Testfelder in beiden Tonarten auf der Röntgenmaske	41
3.6. Mikroskopaufnahmen einer Testbelichtung eines modifizierten Resisttyps	42
3.7. REM-Aufnahmen von Testbelichtungen modifizierter Resiste	43
3.8. Kriterien Stabilität von Stegstrukturen und Beständigkeit im Entwickler	44
3.9. Kriterien Häutchenbildung und Rissbildung	45
3.10. Beispiel der lichtoptischen Bewertung einer Resistvariante	45
3.11. Kriterium Stabilität mit verschiedenen zu bewertenden Bereichen	46
3.12. Kriterium Vernetzung in unbelichteten Bereichen	46
3.13. Optische Bewertung des Resistes H_0	48

3.14. Optische Ergebnisse des Resistes H_1 und des Resistes H_2	48
3.15. Optische Ergebnisse des Resistes H_3 und des Resistes H_4	48
3.16. Molekulargewichtsverteilungen der Fraktionen des Epoxidharzes aus H_0	50
3.17. Optische Ergebnisse der Resiste F_n , F_m und F_h	50
3.18. Optische Ergebnisse der Resiste M_1 , M_2 und M_3	52
3.19. Optische Ergebnisse der Resiste B , $B^{1/2}$ und $B^{1/4}$	54
3.20. Optische Ergebnisse der Resiste $D^{5/2}$, D und $D^{1/2}$	54
3.21. Optische Ergebnisse der Resiste P und $P^{5/2}$	55
3.22. Optische Ergebnisse der Resiste $P_{1/4}$ und $P_{1/4}^{5/2}$	56
3.23. Optische Ergebnisse des Resistes mr-X	57
3.24. UV-Vis-Absorptionsspektren der PAG A, B, C und D	58
3.25. Massenabsorptionskoeffizienten der in den PAG enthaltenen Elemente	59
3.26. Massenabsorptionskoeffizienten der PAG A, B, C und D	60
3.27. Massenabsorptionskoeffizienten der verschiedenen Resiste	60
3.28. Absorption verschiedener Resiste aus Transmissionsmessungen	62
3.29. Gradationskurven des Resistes M_2	63
3.30. Gradationskurven von Resisten mit verschiedenen PAG	64
3.31. Gradationskurven von Resisten mit Pufferzusätzen	64
3.32. Vernetzung in unbelichteten Bereichen in Abhängigkeit der PAG-Konzentration	66
3.33. Teilvernetzungen der Resiste H_0 , $P_{1/4}^{5/2}$ und $P^{5/2}$	67
3.34. Rauheitsmessungen an Oberflächen von mr-X	67
3.35. Höhen und Rauheiten R_a und R_t der Resiste M_2 und mr-X	68
3.36. Lösliche Anteile der Resiste zur Beurteilung des Vernetzungsgrades	69
3.37. Optische Ergebnisse der Untersuchung der Resiste H_5 , M_4 und M_4^p	70
3.38. Gradationskurven des Resistes M_4 und M_4^p	70
3.39. Fingerstrukturen aus mr-X mit einer Höhe von 1050 μm	72
4.1. Gradationskurven von mr-X bei verschiedenen Speicherringströmen	75
4.2. UV-Absorption des mr-X	76
4.3. REM-Aufnahmen von UV-lithographisch hergestellten Strukturen	77
4.4. Röntgenmaske und das Layout der Biegebalken	79
4.5. Details der Biegevorrichtung	80
4.6. Kraft-Weg-Diagramme von sechs Biegebalkenproben aus mr-X	80
4.7. Simulation des Biegeversuchs	81
4.8. Substratdurchbiegung nach der Trocknung von 550 μm hohen Schichten	82
4.9. Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten von mr-X	83
4.10. Röntgenmaske mit Teststrukturen	86
4.11. UV-Lithographie zur Fertigungskontrolle an 100 μm dicken Schichten	88
4.12. Quadratische Säulenstrukturen aus SU-8 und aus mr-X	90
5.1. Durchmesser von fünf Resistsäulen und der zugehörigen Nebenbohrungen	95
5.2. Seitenwanddeformation am Fußkreis der Uhrenzahnäder des mr-X-Resists	96
5.3. Seitenwanddeformation am Kopfkreis der Uhrenzahnäder des mr-X-Resists	96
5.4. Zahnäder des Micro Harmonic Drive®	97

5.5. Durchmesser und Formtoleranz von Sonnen- und Planetenrädern	99
5.6. Keilfehler von Sonnen- und Planetenrädern sowie von Flexsplines	99
5.7. Seitenwanddeformation der verschiedenen NiFe-Zahnräder mit 550 μm Höhe .	100
5.8. Seitenwanddeformation der in NiFe abgeformten Planetenräder und der Flex- splines	100
5.9. Skizze des Layouts der Zahnradstrukturen	101
5.10. Montiertes Micro Harmonic Drive [®] in Getriebebox	102
5.11. Übertragungsgenauigkeit mit Drehrichtungswechsel der beiden Testgetriebe . .	103
5.12. Schematischer Aufbau eines Röntgen-Talbot-Interferometers	105
5.13. Mikroskopaufnahmen der Gitterfertigung mit SU-8 und mit mr-X	106
5.14. Aufnahmen der Absorptionsgitter mit 90 μm Schichtdicke	107
5.15. Gitterfertigung mit SU-8 bei 400 μm und mit mr-X bei 550 μm Schichtdicke . . .	107
5.16. Schematische Darstellung der Belichtung dreidimensionaler Strukturnetzwerke .	108
5.17. Dreidimensionale Röntgenbelichtung des mr-X	109
6.1. Resiststrukturen aus mr-X mit 2005 μm und 3900 μm Höhe	112
6.2. Resistprobe mit starker Häutchenbildung und ohne Häutchen	113
A.1. Schleuderkurven von verschiedenen Resisten	115
A.2. Leistung des Strahlrohres Litho II an ANKA	116
A.3. Synthese des Epoxidharzes SU-8	116
A.4. Dosisertrag von Sekundärelektronen	118
A.5. Elastische und inelastische Streu- sowie Absorptionskoeffizienten	119
A.6. Reproduzierbarkeit der Gradationsbelichtungen	119
A.7. Skizze zur Berechnung des Krümmungsradius	121
A.8. Definition der Durchmesser eines Zahnrades	122
A.9. Verteilung der zur Durchmesserbestimmung gewählten Uhrenzahnräder	123
A.10. Verteilung der gewählten Strukturen der beiden Maskenlayouts des Mikroge- triebes	123
A.11. Beispiel zur Einstellung des Interferometers	123
A.12. Rohdaten und Aufbereitung eines innenverzahnten Zahnrades	124
A.13. Originale der „Lost-Motion“-Messung der Testgetriebe	125

Tabellenverzeichnis

2.1. Parameter der Lithographie-Strahlrohre an BESSY II (E = 1,7 GeV)	9
2.2. Parametersätze für die Röntgenbelichtungen an BESSY II	11
2.3. Lithographisch relevante Kriterien von Resistmikrostrukturen	18
2.4. Sichtfelder und Abtastintervalle des WYKO NT 1100	20
2.5. Vertikale Auflösung des WYKO NT 1100	20
2.6. Untersuchung der Messgenauigkeit an den Nabenbohrungsdurchmessern	23
2.7. Untersuchung der Messgenauigkeit an Zylinder- und Fingerstrukturen aus Resist	26
2.8. Vergleich der Messgrößen und -genauigkeiten der verschiedenen Geräte	27
3.1. Variation der Komponenten der untersuchten Resiste	34
3.2. Glasübergangstemperaturen der untersuchten unvernetzten Resiste	34
3.3. Temperaturen am WLS- und Dipolstrahlrohr im Resist	38
3.4. Verhältnis von Oberflächen- und Tiefendosis der drei verfügbaren Strahlrohre	39
3.5. Definierte konstante Materialien und Prozessparameter	40
3.6. Variationen von RLM-Gehalt, Speicherringstrom und Wartezeit zwischen Be- lichtung und Temperung	41
3.7. Kriterien und ihre Gewichtung zur Bewertung der lithographischen Ergebnisse	47
3.8. Ergebnisse der Untersuchung fünf verschiedener Harze.	49
3.9. Ergebnisse der Resiste mit Fraktionen des in Resist H_0 verwendeten Harzes	50
3.10. Entwicklungszeiten des Resistes H_0 und der Fraktionen F_n , F_m und F_h	51
3.11. Ergebnisse der Resiste aus Mischungen von Harzen zur Molekulargewichts- anpassung	52
3.12. Eigenschaften der verwendeten PAG-Typen	53
3.13. Ergebnisse der Resiste mit verschiedenen PAG und PAG-Konzentrationen	54
3.14. Ergebnisse der Resiste mit verschiedenen Pufferkonzentrationen	56
3.15. Ergebnis des neuen Negativresistes mr-X	57
3.16. Zuordnung der Resiste zu den Untersuchungsmethoden der Absorptionseigen- schaften	58
3.17. Elektronenbindungsenergien für die Elemente des PAG	59
3.18. Temperaturen im Resist bei verschiedenen Speicherringströmen	63
3.19. Variation des Substratmaterials am Beispiel des Resistes M_2	63
3.20. Gradation von Resisten mit verschiedenen PAG-Typen und Konzentrationen	64
3.21. Gradationskurven von Resisten (PAG- und Puffer-Konzentrationen)	65
3.22. Ergebnisse der Resiste mit zunehmender Puffer-Konzentration	66
3.23. Gesamtergebnisse der Resiste H_5 , M_4 und M_4^p	70
3.24. Empfindlichkeit und Kontrast der Resiste M_4 und M_4^p	71

4.1. Gradationsergebnisse des Resistes mr-X bei verschiedenen Speicherringströmen	76
4.2. Absorptionskoeffizienten α und Eindringtiefen L_α des unbelichteten mr-X und SU-8	77
4.3. Berechneter Elastizitätsmodul E des Resists mr-X (Tiefendosis 90 J cm^{-3}).	81
4.4. Berechneter Elastizitätsmodul des Resists mr-X (variabler Breite und Tiefendosis).	82
4.5. Spannungen des Resistes mr-X	85
4.6. Durchmesser von Zylinderstrukturen und Ergebnisse der Fingerstrukturen	87
4.7. Seitenwandrauheiten verschiedener Zahnräder aus Resist und Nickel	88
4.8. Kontrollmessungen an gefertigten Chargen des Resistes mr-X [46]	88
4.9. Maskenmaße und Vermessung der Zylinderstrukturen aus mr-X und aus SU-8	89
4.10. Maskenmaße und die Vermessung der Fingerstrukturen aus mr-X und aus SU-8	90
4.11. Mittleres Aspektverhältnis quadratischer mr-X-Säulen	91
5.1. Mittlere Durchmesser und Formtoleranzen von fünf Uhrenzahnradern	95
5.2. Mittlere Formtoleranzen der Seitenwandmessungen an Fuß- und Kopfkreis	96
5.3. Geforderte geometrische Toleranzen für die Getriebekomponenten	97
5.4. Mittlere Durchmesser und deren Formtoleranzen von Sonnen- und Planetenrädern.	98
5.5. Mittlerer Keilfehler von außenverzahnten Sonnen- und Planetenrädern sowie von Flexsplines	99
5.6. Mittlere Formtoleranzen der Seitenwanddeformationen der Getriebezahnräder	100
5.7. Seitenwandrauheiten von innenverzahnten Zahnrädern	101
5.8. Ergebnisse der Übertragungsgenauigkeit mit Drehrichtungswechsel der beiden Getriebe [110]	103
5.9. Ergebnisse der Flexsplines eines optimierten SU-8-Prozesses und erste Ergebnisse mit dem mr-X-Resist.	104
A.1. Feststoffanteile von SU-8 Resisten verschiedener Viskosität	115
A.2. Gesamtergebnisse aller Resistmodifikationen in Kapitel 3	117
A.3. Elektronenbindungsenergien in eV der Röntgentiefenlithographie verwendeten Materialien	118
A.4. Ergebnisse der Variation des Resistes auf Graphit am Dipolstrahlrohr	119
A.5. Ergebnisse der Variation des Resistes auf Glaskohlenstoff am Dipolstrahlrohr	120
A.6. Vergleich der Tiefendosis hinter Goldabsorbern variabler Höhe der Zwischenmaske	120
A.7. Anstiege des mr-X in den Kraft-Weg-Kurven	121
A.8. Messwerte zur Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten des mr-X	121

Literaturverzeichnis

- [1] MALEK, C.K. ; SAILE, V.: Applications of LIGA technology to precision manufacturing of high-aspect-ratio micro-components and -systems: a review. In: *Microelectronics Journal* 35 (2004), Nr. 2, S. 131 – 143. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mejo.2003.10.003>. – DOI 10.1016/j.mejo.2003.10.003. – ISSN 0026–2692
- [2] SCHUMACHER, K. ; WALLRABE, U. ; MOHR, J.: Design, Herstellung und Charakterisierung eines mikromechanischen Gyrometers auf der Basis der LIGA-Technik / Forschungszentrum Karlsruhe. 1999. (Wissenschaftliche Berichte / Forschungszentrum Karlsruhe in der Helmholtz--Gemeinschaft, FZKA). – Forschungsbericht. – 6361
- [3] KRIPPNER, P.: *Hochempfindliche LIGA-Mikrospektrometersysteme für den Infrarotbereich*, Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe, Dissertation, 1999
- [4] SENN, T. ; MUELLER, C. ; REINECKE, H.: Replication of HARMST and large area nanostructured parts using UV cationic polymerization. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering* 20 (2010), Nr. 7, S. 075002. <http://dx.doi.org/10.1088/0960-1317/20/7/075002>. – DOI 10.1088/0960–1317/20/7/075002
- [5] SENN, T. ; ESQUIVEL, J.P. ; LÖRGEN, M. ; SABATÉ, N. ; LÖCHEL, B.: Replica molding for multilevel micro-/nanosstructure replication. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering* 20 (2010), Nr. 11, S. 115012. <http://dx.doi.org/10.1088/0960-1317/20/11/115012>. – DOI 10.1088/0960–1317/20/11/115012
- [6] DEGEN, R.: *Micromotion GmbH*. http://www.mikrogetriebe.de/index_deutsch.htm. Version: 2001. – Zugriffsdatum: 14.04.2011
- [7] UNBEKANNT: *AXSUN Technologies Inc.* <http://www.axsun.com/technology/alignment-structure.php>. Version: 2011. – Zugriffsdatum: 14.08.2011
- [8] MOHR, J. ; BÖRNER, M. ; NAZMOV, V. ; REZNIKOVA, E. ; SIMON, M. ; UMBACH, M.: X-ray optics fabricated by X-ray lithography. In: *8th Internat. Workshop on High-Aspect-Ratio Micro-Structure Technology (HARMST 2009), Book of Abstracts*, 2009, S. 217–218
- [9] FEIERTAG, G.: *Röntgentiefenlithographische Mikrostrukturfertigung: Genauigkeit der Abbildung und Strukturierung durch Schrägbelichtung*. VDI Verlag GmbH, 1996 (Fortschr.-Ber. VDI Reihe 9 242). – ISBN 3-18-324209-5
- [10] SCHMIDT, A.: *Röntgentiefenlithographische Mikrostrukturfertigung: Elektroneninduzierte Sekundäreffekte und Mehrfachbelichtungsprozess*, IMM, Mainz, Dissertation, 1996

- [11] ACHENBACH, S.: *Optimierung der Prozeßbedingungen zur Herstellung von Mikrostrukturen durch ultratiefe Röntgenlithographie (UDXRL)*, Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe, Dissertation, 2000
- [12] MAPPES, T.: *Hochauflösende Röntgenlithografie zur Herstellung polymerer Submikrometerstrukturen mit großem Aspektverhältnis*, Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe, Dissertation, 2006
- [13] T. ZETTERER, F. V.: *Praxiswissen Mikrosystemtechnik: Grundlagen- Technologien- Anwendungen*. Vieweg +Teubner, 2006
- [14] RUSSELL, D.J.: Controlling photoimaging of epoxies by blending to a specific molecular-weight. In: *Journal of applied polymer science* 41 (1990), Nr. 7-8, S. 1753-1764. <http://dx.doi.org/10.1002/app.1990.070410732>. – DOI 10.1002/app.1990.070410732. – ISSN 0021-8995
- [15] BOGDANOV, A.L. ; PEREDKOV, S.S.: Use of SU-8 photoresist for very high aspect ratio x-ray lithography. In: *Microelectronic Engineering* 53 (2000), Nr. 1-4, S. 493 – 496. [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-9317\(00\)00363-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-9317(00)00363-4). – DOI 10.1016/S0167-9317(00)00363-4. – ISSN 0167-9317
- [16] BEDNARZIK, M. ; WABERSKI, Ch. ; RUDOLPH, I. ; LÖCHEL, B. ; HERBSTTRITT, F. ; AHRENS, G.: Mixer slit plates fabricated by direct-LIGA. In: *Microsystem Technologies* 14 (2008), S. 1765-1770. <http://dx.doi.org/10.1007/s00542-008-0569-4>. – DOI 10.1007/s00542-008-0569-4. – ISSN 0946-7076
- [17] KOUBA, J. ; ENGELKE, R. ; BEDNARZIK, M. ; AHRENS, G. ; SCHEUNEMANN, H.-U. ; GRUETZNER, G. ; LOECHEL, B. ; MILLER, H. ; HAASE, D.: SU-8: promising resist for advanced direct LIGA applications for high aspect ratio mechanical micro-parts. In: *Microsystem Technologies* 13 (2007), S. 311-317. <http://dx.doi.org/10.1007/s00542-006-0178-z>. – DOI 10.1007/s00542-006-0178-z. – ISSN 0946-7076
- [18] LOECHEL, B. ; GOETTERT, J. ; GRUETZNER, G. ; BEDNARZIK, M. ; WABERSKI, Ch. ; AHRENS, G. ; ENGELKE, R. ; SINGH, V. ; DEGEN, R. ; KIRSCH, U.: Extreme aspect ratio NiFe gear wheels for the production of commercially available Micro Harmonic Drive[®] gears. In: *Microsystem Technologies* 14 (2008), S. 1675-1681. <http://dx.doi.org/10.1007/s00542-008-0607-2>. – DOI 10.1007/s00542-008-0607-2. – ISSN 0946-7076
- [19] NAZMOV, V. ; SHABEL'NIKOV, L. ; PANTENBURG, F.-J. ; MOHR, J. ; REZNIKOVA, E. ; SNIGIREV, A. ; SNIGIREVA, I. ; KOUZNETSOV, S. ; DiMICHIEL, M.: Kinoform X-ray lens creation in polymer materials by deep X-ray lithography. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 217 (2004), Nr. 3, S. 409-416. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2003.11.002>. – DOI 10.1016/j.nimb.2003.11.002
- [20] CAMPO, A. del ; GREINER, C.: SU-8: a photoresist for high-aspect-ratio and 3D submicron lithography. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering* 17 (2007), Jun, Nr. 6, S.

- R81-R95. <http://dx.doi.org/{10.1088/0960-1317/17/6/R01}>. – DOI 10.1088/0960-1317/17/6/R01. – ISSN 0960-1317
- [21] BECKER, E. W. ; EHRFELD, W. ; MÜNCHMEYER, D. ; BETZ, H. ; HEUBERGER, A. ; PONGRATZ, S. ; GLASHAUSER, W. ; MICHEL, H. J. ; SIEMENS, R.: Production of separation-nozzle systems for uranium enrichment by a combination of X-ray lithography and galvanoplastics. In: *Naturwissenschaften* 69 (1982), S. 520-523. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00463495>. – DOI 10.1007/BF00463495. – ISSN 0028-1042
- [22] SAILE, V.: *Introduction: LIGA and Its Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. – 1–10 S. <http://dx.doi.org/10.1002/9783527622573.ch1>. <http://dx.doi.org/10.1002/9783527622573.ch1>. – ISBN 9783527622573
- [23] LORENZ, H.: *Mimotec SA*. <http://www.mimotec.ch/Allemand/Technologie/technologie.html>. Version: 2011. – Zugriffsdatum: 18.08.2011
- [24] LEMKE, S. ; SAUPE, J. ; SCHÖNFELD, M. ; ASSMANN, H. ; CAPPEK, M. ; FEIGE, H.J. ; VOGEL, J. ; LÖCHEL, B. ; GRIMM, J.: Gravimetrisch kontrollierte IR-Trocknung von SU-8-Schichten. In: *10. Chemnitzer Fachtagung Mikromechanik & Mikroelektronik*, 2010. – ISBN 978-3-00-032052-1, S. 65–69
- [25] DESTA, Y. ; GOETTERT, J.: *X-Ray Masks for LIGA Microfabrication*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. – 11-50 S. <http://dx.doi.org/10.1002/9783527622573.ch2>. <http://dx.doi.org/10.1002/9783527622573.ch2>. – ISBN 9783527622573
- [26] EHRFELD, W. ; LEHR, H.: Deep X-ray lithography for the production of three-dimensional microstructures from metals, polymers and ceramics. In: *Radiation Physics and Chemistry* 45 (1995), Nr. 3, S. 349 – 365. [http://dx.doi.org/10.1016/0969-806X\(93\)E0007-R](http://dx.doi.org/10.1016/0969-806X(93)E0007-R). – DOI 10.1016/0969-806X(93)E0007-R. – ISSN 0969-806X
- [27] CARLO, F. D. ; MANCINI, D. C. ; LAI, B. ; SONG, J. J.: Characterization of exposure and processing of thick PMMA for deep x-ray lithography using hard x-rays. In: *Microsystem Technologies* 4 (1998), S. 86-88. <http://dx.doi.org/10.1007/s005420050102>. – DOI 10.1007/s005420050102. – ISSN 0946-7076
- [28] JIAN, L. ; LOECHEL, B. ; SCHEUNEMANN, H.-U. ; BEDNARZIK, M. ; DESTA, Y.M. ; GOETTERT, J.: Fabrication of Ultra Thick, Ultra High Aspect Ratio Microcomponents by Deep and Ultra Deep X-Ray Lithography. In: *MEMS, NANO, and Smart Systems, International Conference on 0* (2003), S. 10. ISBN 0-7695-1947-4
- [29] SUZUKI, K. (Hrsg.) ; SMITH, B.W. (Hrsg.): *Microlithography: science and technology*. CRC Press, 2007
- [30] ATTWOOD, D.: *Soft X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation: Principles and Applications*. Cambridge University Press, 1999. – ISBN 052102997X, 9780521029971
- [31] SENF, F.: *Persönliche Mitteilung, HZB G-I5*. 2011. – 15.06.
- [32] SCHMIDT, M. ; H. LEHR, W. E.: Röntgentiefenlithographie-LIGA-Technik. In: *VDI Berichte* 1243 (1995)

- [33] MAID, B.: *Anpassung der spektralen Verteilung der Synchrotronstrahlung für die Röntgenlithografie*, Physikalisches Institut der Universität Bonn, Dissertation, 1989
- [34] JENOPTIK MIKROTECHNIK GMBH (Hrsg.): *Bedienungsanleitung DEX02.* - : JENOPTIK Mikrotechnik GmbH, 1998. – Entwurf
- [35] SHEW, B.-Y. ; HUNG, J.-T. ; HUANG, T.-Y. ; LIU, K.-P. ; CHOU, C.-P.: High resolution x-ray micromachining using SU-8 resist. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering* 13 (2003), Nr. 5, S. 708. <http://dx.doi.org/10.1088/0960-1317/13/5/324>. – DOI 10.1088/0960-1317/13/5/324
- [36] FEIERTAG, G. ; EHRFELD, W. ; LEHR, H. ; SCHMIDT, A. ; SCHMIDT, M.: Accuracy of structure transfer in deep X-ray lithography. In: *Microelectronic Engineering* 35 (1997), Nr. 1-4, S. 557 – 560. [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-9317\(96\)00158-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-9317(96)00158-X). – DOI 10.1016/S0167-9317(96)00158-X. – ISSN 0167-9317. – Micro- and Nano- Engineering 96
- [37] MEYER, P.: *Persönliche Mitteilung, IMT, Karlsruhe.* 2010. – 10.08.
- [38] BRÜCK, R. ; RIZVI, N. ; SCHMIDT, A.: *Angewandte Mikrotechnik.* Fachbuchverlag Leipzig, 2001. – ISBN 3446214712
- [39] LING, Z.G. ; LIAN, K. ; JIAN, L.K.: Improved patterning quality of SU-8 microstructures by optimizing the exposure parameters. In: *Advances in Resist Technology and Processing XVII, PTS 1 and 2* Bd. 3999, SPIE-Int Soc Optical engineering, 2000. – ISBN 0-8194-3617-8, S. 1019-1027
- [40] YANG, R. ; SOPER, St.A. ; WANG, W.: A new UV lithography photoresist based on composite of EPON resins 165 and 154 for fabrication of high-aspect-ratio microstructures. In: *Sensors and Actuators A: Physical* 135 (2007), Nr. 2, S. 625 - 636. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2006.09.009>. – DOI 10.1016/j.sna.2006.09.009. – ISSN 0924-4247
- [41] ZHANG, J. ; TAN, K. L. ; GONG, H. Q.: Characterization of the polymerization of SU-8 photoresist and its applications in micro-electro-mechanical systems (MEMS). In: *Polymer Testing* 20 (2001), Nr. 6, S. 693 - 701. [http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9418\(01\)00005-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9418(01)00005-8). – DOI 10.1016/S0142-9418(01)00005-8. – ISSN 0142-9418
- [42] REZNIKOVA, E. ; MOHR, J. ; BOERNER, M. ; NAZMOV, V. ; JAKOBS, P.-J.: Soft X-ray lithography of high aspect ratio SU8 submicron structures. In: *Microsystem Technologies* 14 (2008), S. 1683-1688. <http://dx.doi.org/10.1007/s00542-007-0507-x>. – DOI 10.1007/s00542-007-0507-x. – ISSN 0946-7076
- [43] BECNEL, C. ; DESTA, Y. ; KELLY, K.: Ultra-deep x-ray lithography of densely packed SU-8 features: II. Process performance as a function of dose, feature height and post exposure bake temperature. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering* 15 (2005), Nr. 6, S. 1249-1259. <http://dx.doi.org/10.1088/0960-1317/15/6/016>. – DOI 10.1088/0960-1317/15/6/016
- [44] QUIRAM, S. ; SCHEUNEMANN, H.-U. ; SELIGER, T. ; LÖRGEN, M. ; WABERSKI, Ch. ; RUDOLPH, I. ; MERTSCH, O. ; GÖTTERT, J. ; LÖCHEL, B.: Investigation of influencing parameters for DXRL patterning of SU-8 using statistical methods. In: *8th Internat. Workshop*

on High-Aspect-Ratio Micro-Structure Technology (HARMST 2009), Book of Abstracts, 2009, S. 67-68. – Saskatoon, CDN, June 25-28, 2009

- [45] DESTA, Y. ; GOETTERT, J. ; STOCKHOFE, Ch. ; SINGH, V. ; KIZILKAYA, O. ; JIN, Y. ; MILLER, H. ; JOHNSON, D. ; WEBER, W.: *Deep X-ray Lithography of SU-8 Photoresist: Influence of Process Parameters and Conditions on Microstructure Quality*. Talk at 6th Internat. Workshop on High-Aspect-Ratio Micro-Structure Technology (HARMST 2005), 2005. – Gyeongju, Korea
- [46] VOIGT, A.: *Persönliche Mitteilung, micro resist technology GmbH*. 2011. – 11.01.
- [47] ENGELKE, R. ; AHRENS, G. ; ARNDT-STAUFBIEHL, N. ; KOPETZ, S. ; WIESAUER, K. ; LÖCHEL, B. ; SCHRÖDER, H. ; KASTNER, J. ; NEYER, A. ; STIFTER, D. ; GRÜTZNER, G.: Investigations on possibilities of inline inspection of high aspect ratio microstructures. In: *Microsystem Technologies* 13 (2007), S. 319-325. <http://dx.doi.org/10.1007/s00542-006-0170-7>. – DOI 10.1007/s00542-006-0170-7. – ISSN 0946-7076
- [48] THELEN, R. ; SCHULZ, J. ; MEYER, P. ; SAILE, V.: *Approaching a sub-micron capability index using a Werth Fibre Probe System WFP*. Whittles Publishing, 2008. – 147–50 S. – ISBN 978-1-904445-76-0
- [49] MEYER, P. ; MÄDER, O. ; SAILE, V. ; SCHULZ, J.: Comparison of measurement methods for microsystem components: application to microstructures made by the deep x-ray lithography process (x-ray LIGA). In: *Measurement Science and Technology* 20 (2009), Nr. 8, S. 084024. <http://dx.doi.org/0.1088/0957-0233/20/8/084024>. – DOI 0.1088/0957-0233/20/8/084024
- [50] PAGE, D.: *WYKO NT1100 Setup Guide*. -. : Veeco Metrology Group, September 2002. – Version 2.303
- [51] LAMB, C. ; ZECCHINO, M.: *WYKO Surface Profilers Technical Reference Manual*. -. : Veeco Metrology Group, September 1999. – Version 2.2.1
- [52] CORPORATION, Keyence: *Modellreihe VHX-600*. http://www.keyence.de/products/microscope/microscope/vhx600/vhx600_features_1.php. Version: 2011. – Zugriffsdatum: 23.05.2011
- [53] CORPORATION, Keyence: *Ultrakleines und extrem leistungsstarkes Zoomobjektiv [VH-Z20]*. http://www.digitalmikroskop.de/solutions/zoom_lens.php. Version: 2011. – Zugriffsdatum: 23.05.2011
- [54] NORDT, S.: *Analytik von Novolak-Epoxidharzen für die Resistentwicklung in der Mikrosystemtechnik*, Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt, Dissertation, 2010
- [55] GELORME, J.D. ; COX, R.J. ; GUTIERREZ, S.A.R.: *Photoresist composition and printed circuit boards and packages made therewith*. 1989. – US Patent No. 4882245

- [56] NORDT, S. ; PASCH, H. ; RADKE, W.: Method development for epoxy resin analysis. In: *Microsystem Technologies - Micro- and nanosystems-information storage and processing systems* 16 (2010), Aug, S. 1347–1351. <http://dx.doi.org/{10.1007/s00542-010-1022-z}>. – DOI 10.1007/s00542-010-1022-z. – ISSN 0946-7076
- [57] GUERIN, L.J.: *The SU-8 Homepage*. Version: 2004. <http://www.geocities.com/guerinlj/?200825>. – aktualisiert: 16.08.2005, Zugriffsdatum: 03.2008
- [58] SCHÜTZ, A.: *Untersuchungen zum Einsatz des Negativresistmaterials SU-8 in der LIGA-Technik*, Fakultät V - Verkehrs- und Maschinensysteme der Technischen Universität Berlin, Dissertation, 2004
- [59] JOHNSON, D.: *SUEX - Discussion at HZB*. -. : DJ Corp., Dezember 2010
- [60] BOEY, F.Y.C. ; CHIA, N.K. ; RATH, S.K. ; ABADIE, M.J.M.: Low-Energy Electron Beam-Induced Cationic Polymerization with Onium Salts. In: *Journal of Applied Polymer Science* 82 (2001), S. 3099-3108
- [61] BOEY, F. ; RATH, S.K. ; NG, A.K. ; ABADIE, M.J.M.: Cationic UV Cure Kinetics for Multifunctional Epoxies. In: *Journal of Applied Polymer Science* 86 (2002), S. 518-525
- [62] SINGELTON, L. ; KUFNER, M. ; MEGTERT, St.: Considerations for the Deep X-ray Lithography with the SU-8 Resist. In: *Journal of Photopolymer Science and Technology* 14 (2001), Nr. 4, S. 649-656
- [63] SHAW, M. ; NAWROCKI, D. ; HURDITCH, R. ; JOHNSON, D.: Improving the process capability of SU-8. In: *Microsystem Technologies* 10 (2003), S. 1–6. <http://dx.doi.org/10.1007/s00542-002-0216-4>. – DOI 10.1007/s00542-002-0216-4. – ISSN 0946-7076
- [64] EYRE, B. ; BLOSIU, J. ; WIBERG, D.: Taguchi optimisation for the Processing of Epon SU-8 Resist. In: *Proceedings of MEMS, 11th annual workshop*, 1998, S. 218-222. – Jan 25-29, 1998
- [65] RUHMANN, R. ; AHRENS, G. ; GRUETZNER, G. ; STAUFENBIEL, N.A. ; SCHOEDER, H.: *Residual solvent content distribution in ultra-thick SU-8 films and its influence on the imaging quality*. Talk at 6th Internat. Workshop on High-Aspect-Ratio Micro-Structure Technology (HARMST 2005), 2005. – Gyeongju, Korea
- [66] BARBER, R. L. ; GHANTASALA, M. K. ; DIVAN, R. ; VORA, K. D. ; HARVEY, E. C. ; MANCINI, D. C.: Optimisation of SU-8 processing parameters for deep X-ray lithography. In: *Microsystem Technologies* 11 (2005), S. 303–310. <http://dx.doi.org/10.1007/s00542-004-0442-z>. – DOI 10.1007/s00542-004-0442-z
- [67] FENG, R. ; FARRIS, R.J.: Influence of processing conditions on the thermal and mechanical properties of SU8 negative photoresist coatings. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering* 13 (2003), S. 80-88
- [68] SELIGER, T.: *Optimierung röntgenlithographischer Belichtungen bezüglich thermischer Belastung*, Hochschule für Technik und Wirtschaft Berlin (HTW), Diplomarbeit, August 2009

- [69] MOHR, J. ; NAZMOV, V. ; SIMON, M. ; KENNTNER, J. ; GRUND, T.: *X-Ray Optics Fabricated by X-Rays - Requests for special tuned materials*. Sep 2010. – Vortrag im Rahmen des ACAPOLY Workshop, Berlin
- [70] BECNEL, Ch.: *Ultra Deep SU-8 Manufacturing and Characterization for MEMS Applications*, Department of Mechanical Engineering, Louisiana State University, PhD thesis, 2004
- [71] KELLER, S. ; BLAGOI, G. ; LILLEMOSE, M. ; HAEFLIGER, D. ; BOISEN, A.: Processing of thin SU-8 films. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering* 18 (2008), S. 125020–10pp. <http://dx.doi.org/10.1088/0960-1317/18/12/125020>. – DOI 10.1088/0960-1317/18/12/125020
- [72] TECHNOLOGY micro r.: *EG-Sicherheitsdatenblatt: Entwickler mr-Dev 600*. 2008. – Materialnummer: R815100
- [73] LEVINSON, Harry J.: *Introduction to the Use of Statistical Process Control in Lithography*. Bellingham, WA : SPIE Press, 1999. <http://dx.doi.org/DOI:10.1117/3.322162.ch1>. <http://dx.doi.org/DOI:10.1117/3.322162.ch1>. – ISBN 9780819478559
- [74] CORP., MicroChem: *SU-8 Resists: FAQs*. http://www.microchem.com/products/su_eight_faq.htm. Version: 2011. – 10.05.
- [75] VORA, K. ; SHEW, B.-Y. ; LOCHEL, B. ; HARVEY, E. ; HAYES, J. ; PEELE, A.: Sidewall slopes and roughness of SU-8 HARMST. In: *Microsystem Technologies* 14 (2008), S. 1701–1708. <http://dx.doi.org/10.1007/s00542-007-0506-y>. – DOI 10.1007/s00542-007-0506-y. – ISSN 0946-7076
- [76] VORA, K.D. ; SHEW, B.Y. ; HARVEY, E.C. ; HAYES, J.P. ; PEELE, A.G.: Sidewall slopes of SU-8 HARMST using deep x-ray lithography. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering* 18 (2008), Nr. 3, S. 035037. <http://dx.doi.org/10.1088/0960-1317/18/3/035037>. – DOI 10.1088/0960-1317/18/3/035037
- [77] STREHMEL, V.: *Bildung und Struktur vernetzter temperaturstabiler polymerer Materialien*, Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Habilitationsschrift, 2000
- [78] BERGER, M.J. ; HUBBELL, J.H. ; SELTZER, S.M. ; CHANG, J. ; COURSEY, J.S. ; SUKUMAR, R. ; ZUCKER, D.S.: *XCOM Photon Cross Sections Database*. <http://www.nist.gov/pml/data/xcom/index.cfm>. Version: 1998. – NIST Standard Reference Database 8 (XGAM), Zugriffsdatum: 02.2010
- [79] ZIZAK, I.: *Beamline Summary: mySpot Beamline*. http://www.bessy.de/bit/bit_show_object.html.php?i_bit_id_object=40. Version: 2011. – Zugriffsdatum: 06.2011
- [80] SELIGER, T.: *Röntgenlithographische Untersuchung von SU-8*, Hochschule für Technik und Wirtschaft Berlin (HTW), Praktikumsbericht, Februar 2008
- [81] FENGMEL, L. ; JIANWEN, B. ; XIANGBAO, Ch. ; HUAYING, B. ; HUILIANG, W.: Factors influencing EB curing of epoxy matrix. In: *Radiation Physics and Chemistry* 63 (2002), Nr. 3-6, S.

557 – 561. [http://dx.doi.org/10.1016/S0969-806X\(01\)00620-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0969-806X(01)00620-X). – DOI 10.1016/S0969-806X(01)00620-X

- [82] NORDT, S. ; PASCH, H. ; RADKE, W.: *INNOLIGA - Innovative Resist Development for Industrial Applications of X-Ray LIGA*. APR 2010. – Vortrag im Rahmen des Projektes INNOLIGA, Darmstadt
- [83] REZNIKOVA, E. F. ; MOHR, J. ; HEIN, H.: Deep photo-lithography characterization of SU-8 resist layers. In: *Microsystem Technologies* 11 (2005), S. 282–291. <http://dx.doi.org/10.1007/s00542-004-0432-1>. – DOI 10.1007/s00542-004-0432-1. – ISSN 0946-7076
- [84] PRITSCHOW, M.: *Titannitrid- und Titan-Schichten für die Nano-Elektromechanik*, Fakultät Maschinenbau der Universität Stuttgart, Dissertation, 2007
- [85] STONEY, G. G.: The tension of metallic films deposited by electrolysis. In: *Proceedings of the Royal Society of London* 82(553), 1909, S. 172-175
- [86] GLANG, R. ; HOLMWOOD, R.A. ; ROSENFELD, R.L.: Determination of Stress in Films on Single Crystalline Silicon Substrates. In: *Review of Scientific Instruments* 36 (1965), S. 7
- [87] LORENZ, H. ; LAUDON, M. ; RENAUD, P.: Mechanical characterization of a new high-aspect-ratio near UV-photoresist. In: *Microelectronic Engineering* 42 (1998), S. 371-374. – ISSN 0167-9317
- [88] FREUND, L.B. ; FLORO, J.A. ; CHASON, E.: Extensions of the Stoney formula for substrate curvature to configurations with thin substrates or large deformations. In: *Applied Physics Letters* 74 (1999), S. 1987
- [89] JEONG, J.H. ; KWON, D. ; BAIK, Y.J.: Analytical model for intrinsic residual stress effects and out-of-plane deflections in free-standing thick films. In: *Journal of Applied Physics* 91 (2002), Nr. 10, Part 1, S. 6333–6340. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1470257>. – DOI 10.1063/1.1470257. – ISSN 0021-8979
- [90] ZHANG, X.C. ; XU, B.S. ; WANG, H.D. ; WU, Y.X.: Error analyses on some typically approximate solutions of residual stress within a thin film on a substrate. In: *Journal of Applied Physics* 98 (2005), Nr. 5. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2039277>. – DOI 10.1063/1.2039277. – ISSN 0021-8979
- [91] HUANG, S.S. ; ZHANG, X.: Extension of the Stoney formula for film-substrate systems with gradient stress for MEMS applications. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering* 16 (2006), FEB, Nr. 2, S. 382-389. – ISSN 0960-1317
- [92] ZHAO, J.H. ; DU, Y. ; MORGEN, M. ; HO, P.S.: Simultaneous measurement of Young's modulus, Poisson ratio, and coefficient of thermal expansion of thin films on substrates. In: *Journal of Applied Physics* 87 (2000), Nr. 3, S. 1575–1577. – ISSN 0021-8979
- [93] YU, H. ; BALOGUN, U. ; LI, B. ; MURRAY, T.W. ; ZHANG, X.: Building embedded microchannels using a single layered SU-8, and determining Young's modulus using a laser acoustic technique. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering* 14 (2004),

Nov, Nr. 11, S. 1576–1584. <http://dx.doi.org/10.1088/0960-1317/14/11/020>. – DOI 10.1088/0960-1317/14/11/020. – ISSN 0960-1317

- [94] YU, H. ; BALOGUN, O. ; LI, B. ; MURRAY, T.W. ; ZHANG, X.: Fabrication of three-dimensional microstructures based on singled-layered SU-8 for lab-on-chip applications. In: *Sensors and Actuators A-Physical* 127 (2006), Mar 13, Nr. 2, S. 228–234. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2005.08.033>. – DOI 10.1016/j.sna.2005.08.033. – ISSN 0924-4247
- [95] BACHMANN, D. ; SCHOEBERLE, St. B.and K. B.and Kuehne ; LEINER, Y. ; HIEROLD, Ch.: Fabrication and characterization of folded SU-8 suspensions for MEMS applications. In: *Sensors and Actuators A-Physical* 130 (2006), Nr. Sp. Iss. SI, S. 379-386. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2005.12.020>. – DOI 10.1016/j.sna.2005.12.020. – ISSN 0924-4247
- [96] DELLMANN, L. ; ROTH, S. ; BEURET, C. ; RACINE, G.A. ; LORENZ, H. ; DESPONT, M. ; RENAUD, P. ; VETTIGER, P. ; ROOIJ, N.F. de: Fabrication process of high aspect ratio elastic and SU-8 structures for piezoelectric motor applications. In: *Sensors and Actuators A-Physical* 70 (1998), Nr. 1-2, S. 42–47
- [97] PETERMANN, F.: *Charakterisierung mechanischer Eigenschaften galvanisch abgeschiedener mikrotechnischer Materialien*, Fachhochschule Münster, Diplomarbeit, Dezember 2006
- [98] *SU-8: A thick photo-resist for MEMS*. http://mems.mirc.gatech.edu/msmaweb/site/members/processes/processes_files/SU8/SU-8.htm. Version: 1999. – Modified 02.2001, Zugriffsdatum: 07.2010
- [99] GRIMM, J. ; VOGEL, J. ; SCHÖNFELD, M. ; SAUPE, J. ; FEIGE, H.-J. ; CAPPEK, M. ; ASSMANN, H.: *Capabilities of the Characterization of the Mechanical Properties of UV-Sensitive Polymers by Means of Test Structures and Manufactured Components*. Sep 2010. – Vortrag im Rahmen des ACAPOLY Workshop, Berlin
- [100] HAMMACHER, J. ; FUELLE, A. ; FLAEMIG, J. ; SAUPE, J. ; LOECHEL, B. ; GRIMM, J.: Stress engineering and mechanical properties of SU-8-layers for mechanical applications. In: *Microsystem Technologies - Micro- and Nanosystems-information Storage and Processing systems* 14 (2008), Nr. 9-11, S. 1515–1523. <http://dx.doi.org/10.1007/s00542-007-0534-7>. – DOI 10.1007/s00542-007-0534-7. – ISSN 0946-7076
- [101] YI, L. ; XIAODONG, W. ; CHONG, L. ; ZHIFENG, L. ; DENAN, C. ; DEHUI, Y.: Swelling of SU-8 structure in Ni mold fabrication by UV-LIGA technique. In: *Microsystem Technologies* 11 (2005), S. 1272–1275. <http://dx.doi.org/10.1007/s00542-005-0604-7>. – DOI 10.1007/s00542-005-0604-7. – ISSN 0946-7076
- [102] WOUTERS, K. ; PUERS, Robert: Accurate measurement of the steady-state swelling behavior of SU-8 negative photo resist. In: *Procedia Chemistry* 1 (2009), Nr. 1, S. 60 – 63. <http://dx.doi.org/10.1016/j.proche.2009.07.015>. – DOI 10.1016/j.proche.2009.07.015. – ISSN 1876-6196

- [103] WOUTERS, K. ; PUERS, R.: Diffusing and swelling in SU-8: insight in material properties and processing. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering* 20 (2010), Nr. 9, S. 095013. <http://dx.doi.org/10.1088/0960-1317/20/9/095013>. – DOI 10.1088/0960-1317/20/9/095013
- [104] GENGENBACH, U. ; SIEBER, I. ; WALLRABE, U.: *Design for LIGA and Safe Manufacturing*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. – 143-188 S. <http://dx.doi.org/10.1002/9783527622573.ch6>. <http://dx.doi.org/10.1002/9783527622573.ch6>. – ISBN 9783527622573
- [105] GRIFFITHS, S. K. ; CROWELL, J. A. W. ; KISTLER, B. L. ; DRYDEN, A. S.: Dimensional errors in LIGA-produced metal structures due to thermal expansion and swelling of PMMA. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering* 14 (2004), Nr. 11, S. 1548. <http://dx.doi.org/10.1088/0960-1317/14/11/017>. – DOI 10.1088/0960-1317/14/11/017
- [106] MEYER, P. ; SCHULZ, J. ; HAHN, L. ; SAILE, V.: Why you will use the deep X-ray LIG(A) technology to produce MEMS? In: *Microsystem Technologies* 14 (2008), S. 1491-1497. <http://dx.doi.org/10.1007/s00542-007-0503-1>. – DOI 10.1007/s00542-007-0503-1. – ISSN 0946-7076
- [107] DEGEN, R. ; SLATTER, R.: *The Micro Harmonic Drive Gear*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. – 351-394 S. <http://dx.doi.org/10.1002/9783527622573.ch15>. <http://dx.doi.org/10.1002/9783527622573.ch15>. – ISBN 9783527622573
- [108] DEGEN, R.: *Persönliche Mitteilung, Micromotion GmbH*. 2011. – 04.05.
- [109] DU, L. ; ZHANG, B. ; LIU, Y.: Reducing SU-8 hygroscopic swelling by ultrasonic treatment. In: *Nano-Micro Letters* 2 (2010), S. 197-203. <http://dx.doi.org/10.5101/nml.v2i3.p197-203>. – DOI 10.5101/nml.v2i3.p197-203
- [110] ERCEVIC, K.: *Persönliche Mitteilung, Micromotion GmbH*. 2011. – 20.04.
- [111] REZNIKOVA, E. ; MOHR, J. ; MATTHIS, B. ; BÖRNER, M. ; NAZMOV, V. ; MATHUNI, J. ; HEMPEL, E.: LIGA Fabrication of Gold Amplitude and SU-8 Phase Gratings for Hard X-ray Talbot Interferometer. In: *8th Internat. Workshop on High-Aspect-Ratio Micro-Structure Technology (HARMST 2009), Book of Abstracts*, 2009, S. 51-52
- [112] MANKE, I.: *X-Tomography*. https://www.helmholtz-berlin.de/forschung/funkma/werkstoffe/methoden/x-tomo/index_en.html. Version: 2011. – Zugriffsdatum: 07.2011
- [113] RIESEMEIER, H.: *Beamline Summary: BAMline*. http://www.bessy.de/bit/bit_show_object.html.php?i_bit_id_object=42. Version: 2011. – Zugriffsdatum: 07.2011
- [114] ENGELKE, R. ; MATHUNI, J. ; AHRENS, G. ; GRUETZNER, G. ; BEDNARZIK, M. ; SCHONDELMAIER, D. ; LOECHEL, B.: Investigations of SU-8 removal from metallic high aspect ratio microstructures with a novel plasma technique. In: *Microsystem Technologies* 14 (2008), S. 1607-1612. <http://dx.doi.org/10.1007/s00542-007-0537-4>. – DOI 10.1007/s00542-007-0537-4. – ISSN 0946-7076

- [115] NODA, D. ; TANAKA, M. ; SHIMADA, K. ; HATTORI, T.: Fabrication of Diffraction Grating with High Aspect Ratio Using X-ray Lithography Technique for X-ray Phase Imaging. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 46 (2007), Nr. 2, S. 849-851. <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.46.849>. – DOI 10.1143/JJAP.46.849
- [116] HEUSSLER, S. P. ; MOSER, H. O. ; QUAN, C. G. ; TAY, C. J. ; MOELLER, K. D. ; BAHOU, M. ; JIAN, L. K.: Deep X-Ray Lithography in the Fabrication Process of a 3D Diffractive Optical Element. In: *AIP Conference Proceedings* 879 (2007), Nr. 1, S. 1503-1506. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2436350>. – DOI 10.1063/1.2436350
- [117] LUKER, A. ; STERNBERG, O. ; HEIN, H. ; SCHULZ, J. ; MOLLER, K.D.: Thick capacitive meshes on polyimide substrates. In: *INFRARED PHYSICS & TECHNOLOGY* 45 (2004), Nr. 2, S. 153-157. <http://dx.doi.org/10.1016/j.infrared.2003.09.005>. – DOI 10.1016/j.infrared.2003.09.005
- [118] STERNBERG, O. ; STEWART, K.P. ; HOR, Y. ; BANDYOPADHYAY, A. ; FEDERICI, J.F. ; BORNEFELD, M. ; MATHIS, Y.-L. ; SLIWINSKI, D. ; MOELLER, K.D. ; GREBEL, H.: Square-shaped metal screens in the infrared to terahertz spectral region: Resonance frequency, band gap, and bandpass filter characteristics. In: *Journal of Applied Physics* 104 (2008), Nr. 2. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2955765>. – DOI 10.1063/1.2955765
- [119] HOLLDAK, K. ; RUDOLPH, I. ; SCHADE, U. ; SCHONDELMAIER, D. ; STAATS, G.: *Nahfeldoptik für elektromagnetische Strahlung im infraroten THz- und Sub-THz-Bereich*. 2006
- [120] MA, Z. ; KLYMYSHYN, D.M. ; ACHENBACH, S. ; BORNER, M. ; DAMBROWSKY, N. ; MOHR, J.: An Ultra-Deep High-Q Microwave Cavity Resonator Fabricated Using Deep X-Ray Lithography. In: *IEICE transactions on electronics* 90 (2007), Nr. 12, S. 2192-2197. <http://dx.doi.org/10.1093/ietele/e90-c.12.2192>. – DOI 10.1093/ietele/e90-c.12.2192. – ISSN 09168524
- [121] MA, Z.: *LIGA Cavity resonators and filters for microwave and millimetre-wave applications*, Department of Electrical and Computer Engineering, University of Saskatchewan, Saskatoon, Dissertation, 2007
- [122] FEIERTAG, G. ; EHRFELD, W. ; FREIMUTH, H. ; KOLLE, H. ; LEHR, H. ; SCHMIDT, M. ; SIGALAS, M.M. ; SOUKOULIS, C.M. ; KIRIAKIDIS, G. ; PEDERSEN, T. ; KUHLMANN, J. ; KOENIG, W.: Fabrication of photonic crystals by deep x-ray lithography. In: *Applied Physics Letters* 71 (1997), Nr. 11, S. 1441-1443. <http://dx.doi.org/10.1063/1.120431>. – DOI 10.1063/1.120431
- [123] ZENGERLE, R.: *Mikrosystemtechnik: Technologien & Prozesse, 7. Oberflächenmikromechnik*. http://www.imtek.de/anwendungen/content/upload/vorlesung/2008/mst_t&p_07__oberflaechenmikromechnik_%28omm%29_%28ws_07-08%29.pdf. – Zugriffsdatum: 10.08.2011
- [124] JOHNSON, D. W. ; GOETTERT, J. ; SINGH, V. ; YEMANE, D.: SUEX process optimization for ultra-thick high-aspect ratio LIGA imaging. In: *Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) Conference Series* Bd. 7972, 2011, S.

[125] CHOLLET, F.: *SU-8: Thick Photo-Resist for MEMS*. <http://memscyclopedia.org/su8.html>. Version: 1999. – aktualisiert: 19.05.2009, Zugriffsdatum: 04.2011

Fascinating.

Faszinierend.

- Mr. Spock -

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel „Charakterisierung modifizierter Negativresiste für die Röntgentiefenlithographie“ ohne fremde Hilfe angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Alle Teile, die wörtlich oder sinngemäß einer Veröffentlichung entstammen, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Dissertation wurde noch nicht veröffentlicht und keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegt.

Berlin, den 22. August 2011

(Stephanie Lemke)