



## Thermisch strukturierbarer Positiv Resist AR-P 8100

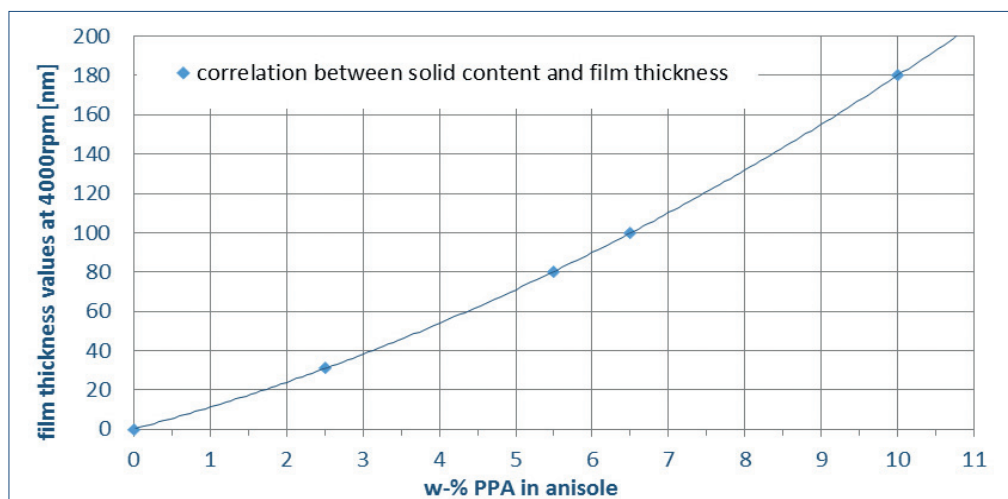
### Information zum PPA, dem Ausgangspolymer für Phoenix 81

Anionisch polymerisiertes Polyphtalaldehyd (PPA), das Ausgangspolymer für den thermo-strukturierbaren Resists Phoenix 81, ist ein weißes Pulver, das bei Raumtemperatur mindestens 4 Wochen lagerstabil ist. PPA kann daher im normalen Versand, ohne den für PPA-Lösungen notwendigen, sehr kostenintensiven Kühltransport versendet werden.

Bei Kühlschrank-Lagerung (8 - 12 °C) ist das PPA-Polymer mindestens 6 Monate haltbar. Wir empfehlen für eine längere Lagerung den Tiefkühlschrank bei -18°C, da hier sichergestellt ist, dass das PPA für mindestens 1 Jahr stabil bleibt.

Das Polymer PPA löst sich sehr gut in Anisol, durch Variation der Polymerkonzentration können für die Realisierung unterschiedlicher Schichtdicken sehr flexibel Lösungen hergestellt werden. Weiterhin können die Schichtdicken auch durch Veränderung der Schleudergeschwindigkeiten variiert werden. Dies ist beispielhaft für AR-P 8100.03 (Feststoffgehalt: 2,5%) und AR-P 8100.06 (Feststoffgehalt: 5,5%) in der Tabelle Eigenschaften I gezeigt.

Die folgende Grafik zeigt den Zusammenhang zwischen Polymerkonzentration und resultierender Schichtdicke.



Abhängigkeit der Schichtdicke vom Feststoffgehalt (anionisches PPA in Anisol, 4000rpm, 30s, open chuck)

### Ansetzen und Vorbereiten der Polymerlösung

1. Zum Ansetzen der PPA Lösungen wird die abgewogene Menge PPA vorgelegt, die berechnete Menge Anisol zugegeben und bei Raumtemperatur gerührt oder geschüttelt, bis nach etwa 10 Minuten eine klare, homogene Lösung vorliegt.
2. Die PPA-Lösung wird in eine Spritze geeigneter Größe überführt und unter Verwendung eines 0,2 µm Spritzenfilters in eine trockene und saubere Flasche filtriert.

### Rezepturbeispiel für eine 2,5% ige Lösung

2,5 g PPA + 97,5 g Anisol = 100,0 g 2,5% ige 0,2 µm filtrierte Polymerlösung. Diese entspricht in den Eigenschaften dem AR-P 8100.03. Hinweis: 2,5% werden in der Produktbezeichnung auf 3% aufgerundet.

### Lagerung

Die PPA-Lösung ist nur bei niedrigen Temperaturen haltbar, wir empfehlen eine Lagerung bei -18°C, dann ist sie mindestens 6 Monate stabil. Vor der Anwendung sollte die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt werden, um ein Einkondensieren von Feuchtigkeit zu vermeiden. Bei einem kurzzeitigen Gebrauch der PPA-Lösung bei Raumtemperatur (bis 3 Stunden) bleibt die hohe Produktqualität bestehen.

## Thermisch strukturierbarer Positiv Resist AR-P 8100

### AR-P 8100 (Phoenix 81) für NanoFrazor-Anwendungen

Thermolabiler Resist für integrierte Schaltkreise & holografische Strukturen

#### Charakterisierung

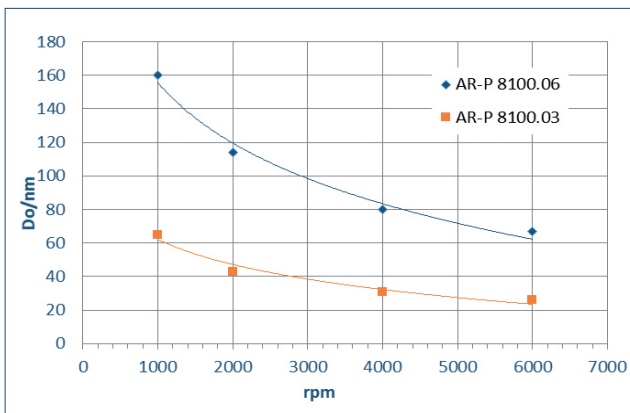
- für tSPL (thermal Scanning Probe Lithography)
- Schichtdicke 20 - 160 nm
- höchstauflösend (< 10 nm) und sehr hoher Kontrast
- sehr prozessstabil
- nicht lichtempfindlich > 300 nm
- gut geeignet für Zweilagprozesse (Lift-off)
- zur Herstellung von „Overlay-Pattern“
- Anwendung für Grauton- und E-Beam lithographie
- Lösung von PPA in safer solvent Anisol

#### Eigenschaften I

Parameter / AR-P	8100.03	8100.06
Feststoffgehalt (%)	3	6
Schichtdicke/4000 rpm (nm)	30	80
Auflösung (nm)	10	
Kontrast (indiv. einstellbar)	1 - 10	
Flammpunkt (°C)	44	
Lagertemperatur (°C)*	-18	

\* Die Produkte sind 6 Monate ab Verkaufsdatum bei vorschriftsmäßiger Lagerung garantiert haltbar und darüber hinaus ohne Gewähr bis Etikettendatum verwendbar.

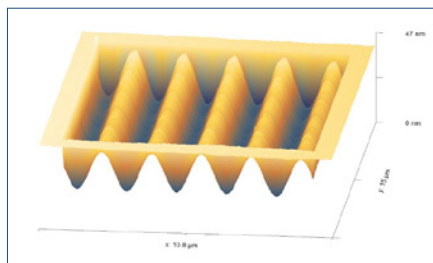
#### Spinkurve



#### Eigenschaften II

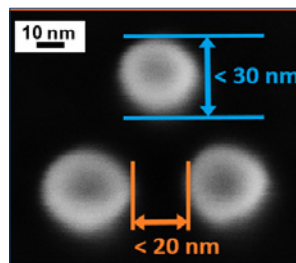
Glas-Temperatur (°C)	Zersetzung > 120 °C	
Cauchy-Koeffizienten	N <sub>0</sub>	1,563
	N <sub>1</sub>	81,9
	N <sub>2</sub>	0
Plasmaätzraten (nm/min) (20 mbar, 120 V Bias, 400 W (ICP), 20 W (RF))	90 H <sub>2</sub> + 10 Ar	42

#### Grauton-Interferenz-Struktur



Geätzte Sinus-Strukturen

#### Resiststrukturen



Plasmonisches Trimer mit 30 nm breiten Goldscheiben im Abstand von 20 nm

#### Prozessparameter

Substrat	Si Wafer
Temperung	110 °C, 2 min, Hotplate
Strukturierung	NanoFrazor

#### Prozesschemikalien


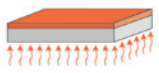
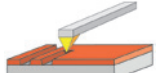
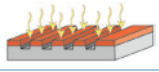
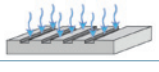
Haftvermittler	AR 300-80 neu, HMDS
Verdünner	AR 600-02
Remover	AR 600-02



## Thermisch strukturierbarer Positiv Resist AR-P 8100

### Prozessbedingungen

Dieses Schema zeigt ein Prozessierungsbeispiel für die Resists AR-P 8100. Die Angaben sind Richtwerte, die auf die eigenen spezifischen Bedingungen angepasst werden müssen. Weitere Angaben zur Prozessierung ☞ „Detaillierte Hinweise zur optimalen Verarbeitung von E-Beamresists“. Empfehlungen zur Abwasserbehandlung und allgemeine Sicherheitshinweise ☞ „Allgemeine Produktinformationen zu Allresist-Photoresists“.

Beschichtung		AR-P 8100.03 4000 rpm, 60 s, 30 nm	AR-P 8100.06 4000 rpm, 60 s, 80 nm
Temperung (± 1 °C)		110 °C, 2 min Hotplate oder 110 °C, 10 min Konvektionsofen	
Strukturierung		tSPL (NanoFrazor), E-Beam	
Kundenspezifische Technologien		z.B. Erzeugung der Halbleitereigenschaften, Ätzen	
Removing		AR 600-02 oder O <sub>2</sub> -Plasmaveraschung	

### NanoFrazor-Technologie

Bei den Polyphthalaldehyden (PPA) handelt es sich um thermisch strukturierbare Resists, die hauptsächlich für die tSPL-Anwendungen mit dem NanoFrazor (SwissLitho AG) entwickelt wurden. Das Kernstück dieses Geräts ist eine heiße Nadel, die die Resistoberfläche abrasiert. Bei jedem Tipp verdampft das thermolabile PPA, dadurch werden die gewünschten Strukturen in die Schicht übertragen. Damit können sowohl 10-nm-Linien als auch anspruchsvolle dreidimensionale Strukturen geschrieben werden.

Mit dem NanoFrazor können die Strukturen auch ohne Vakuumtechnik geschrieben werden. Ebenso ist eine Aufstellung des Gerätes aufgrund der Technologie in einem sauberen Labor möglich. Für das Beschichten der Substrate mit dem Resist Phoenix 81 ist jedoch ein Reinraum notwendig. Die Schreibgeschwindigkeit des NanoFrazor entspricht in etwa der von einfachen Elektronenstrahlgeräten bei der Realisierung höchstauflöser Strukturen.



### Verarbeitungsempfehlungen

Phoenix 81 ist bei Raumtemperatur nicht lagerstabil und sollte daher bei -18 °C aufbewahrt werden. Um eine hohe Produktqualität zu gewährleisten, wird es nur in Pulverform als PPA-Polymer á 1g versendet.

Vor der Beschichtung sollte die PPA-Lösung auf Raumtemperatur erwärmt werden. Ein kurzzeitiges Erwärmen hat dabei keinen signifikanten Einfluss auf die Stabilität.

PPA-Schichten sind thermolabil, eine signifikante Zersetzung erfolgt jedoch erst bei Temperatur > 120°C.

## Thermisch strukturierbarer Positiv Resist AR-P 8100

### Zweilagigenprozess

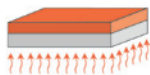
1. Beschichtung  
(Bottomresist)



AR-P 617.03

4000 rpm, 60 s, 90 nm

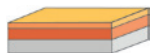
1. Temperung ( $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ )



200  $^{\circ}\text{C}$ , 20 min Hoteplate oder

200  $^{\circ}\text{C}$ , 30 min Konvektionsofen

2. Beschichtung  
(Topresist)



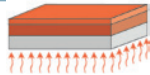
AR-P 8100.03

4000 rpm, 60 s, 30 nm

AR-P 8100.06

4000 rpm, 60 s, 80 nm

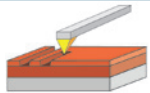
2. Temperung ( $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ )



110  $^{\circ}\text{C}$ , 2 min Hoteplate oder

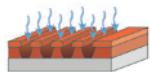
110  $^{\circ}\text{C}$ , 10 min Konvektionsofen

Strukturierung  
(Topresist)



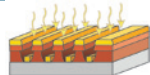
tSPL (NanoFrazor), E-Beam

Entwicklung  
(Bottomresist)



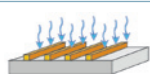
AR 600-50, 30-60 s

Kundenspezifische  
Technologien



z.B. Erzeugung der Halbleitereigenschaften, Lift-off

Removing



AR 300-76, AR 600-71 oder  $\text{O}_2$ -Plasmaveraschung

### Ergänzungen zum Positiv-Zweilagensystem

#### Beschichtung

Der AR-P 617.03 wird zuerst beschichtet und getempert. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird Phoenix 81 als Topresist aufgetragen. Die Schichtdicke kann im Bereich von 20 nm – 160 nm variiert werden. Anschließend wird das Zweilagensystem getempert. Die Dickenverhältnisse beider Schichten beeinflussen die Strukturgeometrie. Für einen starken Lift-off-Effekt sollte die PPA-Schicht dünn und die Unterschicht dick gewählt werden. Dagegen sollten für eine maßhaltige Strukturübertragung beide Schichten im Verhältnis etwa gleich dick sein. Das gesamte System ist im Hinblick auf die jeweilige Anwendung zu optimieren.

#### Entwicklung

Die Entwicklung der unteren Schicht erfolgt ausschließlich in den vom Nanofrazor freigelegten Bereichen, PPA wird vom Entwickler AR 600-50 nicht angegriffen. Die Entwicklung erfolgt isotrop mit definierter Geschwindigkeit. Dabei beeinflussen sowohl die Dauer der Entwicklung als auch die Entwicklertemperatur stark die Ausprägung des Unterschnitts. Je länger der Entwickler einwirkt und je höher die Entwicklertemperatur ist, desto intensiver wird der Unterschnitt ausgeprägt.

#### Liften / Removing

Für das abschließende Liften eignet sich Remover AR 300-76 oder AR 600-71.



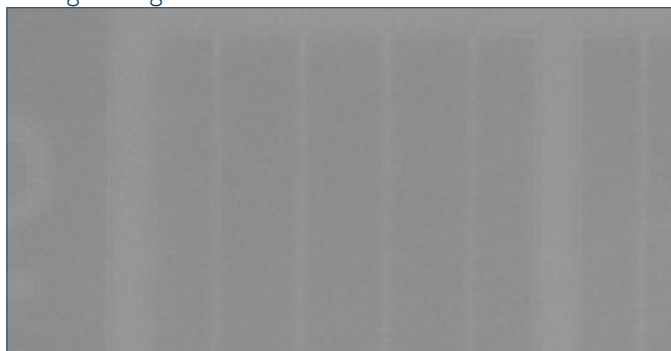
## Thermisch strukturierbarer Positiv Resist AR-P 8100

### Anwendungsbeispiele

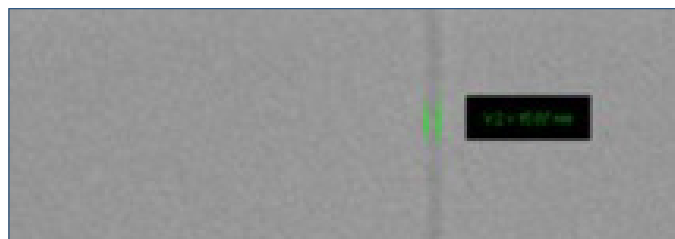
#### Strukturierung von PPA mittels E-Beam lithographie

PPA-Schichten können auch durch Elektronenbeschuss direkt positiv strukturiert werden. Ähnlich wie bei der Bestrahlung der sonst verwendeten E-Beam Resists, wie z.B. CSAR 62 oder PMMA, bewirkt der Elektronenstrahl eine Fragmentierung der Polymerketten. Allerdings sind die aus PPA entstandenen Polymerfragmente instabil und zerfallen direkt in die leichtflüchtigen ortho-Phthalaldehyde.

Während der E-Beambelichtung werden nur äußerst geringe Mengen an monomeren Phthalaldehyde direkt im Gerät freigesetzt, erst der nachfolgende PEB bewirkt eine nahezu vollständige thermische Entwicklung. Jedoch verbleibt selbst im Bereich der dose to clear (bei ca. 30 - 40  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) eine nur wenige Nanometer dicke Restschicht. Durch einen zusätzlichen, kurzen Plasmaätzschritt kann eine rückstandsfreie Substratoberfläche erhalten werden. Die Gradation durchläuft ein Minimum, mit ansteigender Dosis gewinnen die gleichzeitig ablaufenden, vernetzenden Prozesse zunehmend an Bedeutung. Die unerwünschte Nebenreaktion basiert auf den durch die Elektronenbestrahlung erzeugten Radikalen, die die Schicht durch Crosslinken stabilisieren, ein Effekt, der auch bei PMMA, allerdings im Bereich sehr viel höherer Belichtungs Dosen, auftritt und zur Erzeugung negativer PMMA-Architekturen genutzt wird. Für die Bestimmung der Auflösungsgrenzen des AR-P 8100 wurden bei der Firma Raith Linienmuster detailliert untersucht. Linien variabler Breite wurde in die PPA-Schicht geschrieben und nach PEB und anschließender Metallisierung mit Platin wurden Metallstege mit einer Breite < 20 nm erhalten. Die höchste bisher erhaltene Auflösung betrug 16 nm.

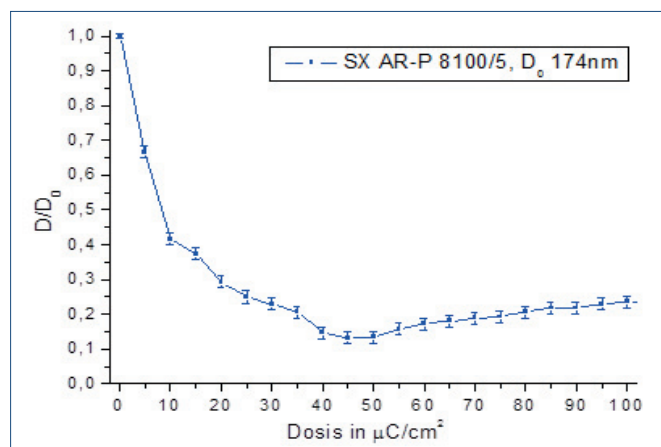


In PPA (Resist AR-P 8100) geschriebene Linien



Nach Sputtercoating mit Platin erhaltener 16 nm breiter Steg (Schichtdicke: 4 nm)

Durch Zusatz von PAGs (photo acid generator) zu PPA (Muster SX AR-P 8100/5) kann die Empfindlichkeit gesteigert und die Gradation besser gesteuert werden. Durch die Belichtung wird in situ Säure freigesetzt, die durch den anschließenden PEB bei 95 - 100°C die PPA-Schicht zersetzt, also positiv entwickelt. Der thermisch induzierte, lösungsmittelfreie Entwicklungsschritt verläuft nahezu vollständig, trotz Zusatz von PAGs verbleibt eine sehr dünne Restschichtdicke.

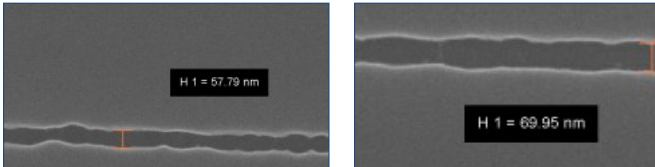


Gradation von SX AR-P 8100/5 nach PEB 98°C

Werden PAG-haltige Resists in einem Zweilagprozess mit AR-P 617 verwendet, stört die verbleibende Restschicht den weiteren Prozessverlauf nicht. Sie wird bei der anschließenden Entwicklung gelöst. Nach der E-Beambelichtung und PEB wird der Bottomresist AR-P 617 mit Entwickler AR 600-50 selektiv entwickelt. Über die Dauer des Entwicklungsschrittes kann der Unterschnitt gezielt eingestellt werden. Dementsprechend können zuverlässlich prozessierbare Lift-off-Resistarchitekturen erzeugt werden. Mit dieser Methode werden Metallstege (Platin) realisiert:

## Thermisch strukturierbarer Positiv Resist AR-P 8100

### Anwendungsbeispiele



Im Zweilagprozess realisierte Platinstege, Breite 58 nm (links), 70 nm (rechts)

Allerdings ist das Prozessfenster recht schmal, bereits eine geringe Variation der Dosis beeinflusst deutlich die Linienebreite.

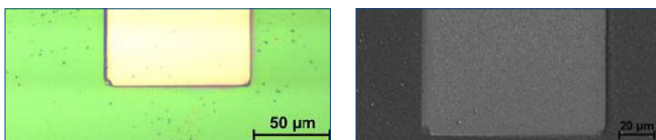
### Strukturierung von PPA mittels Photolithographie

PPA-Schichten können auch mittels Photolithographie, mit Wellenlängen  $< 300$  nm, direkt strukturiert werden. Die UV-Bestrahlung führt zur Spaltung der Polymerketten unter Bildung leichtflüchtiger Bestandteile. Durch Zusatz von PAGs (photo acid generator) kann die Empfindlichkeit deutlich gesteigert werden. Durch die Belichtung wird in situ Säure freigesetzt, die durch den anschließenden PEB bei 95 - 100°C die PPA-Schicht zersetzt, also positiv entwickelt.

Der thermisch induzierte, lösungsmittelfreie Entwicklungsschritt verläuft nahezu vollständig. Die durch die UV-Bestrahlung ebenfalls induzierten Vernetzungsprozesse können jedoch eine verbleibende, nur wenige Nanometer dicke Restschicht verursachen. Durch einen kurzen Plasmaätzschritt entsteht eine rückstandsfreie Substratoberfläche.

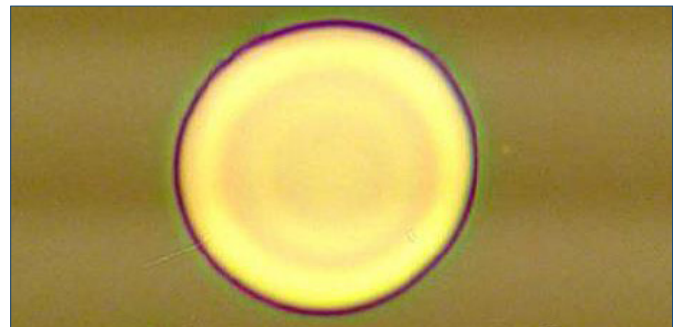
### Strukturierung mit Laser (Puls)

PPA-Schichten können auch durch Laserablation strukturiert werden. Mit AR-P 8100 beschichtete Substrate wurden am IOM Leipzig mit gepulstem Laserlicht bei unterschiedlichen Wellenlängen strukturiert. Dabei konnten Architekturen mit sehr geringer Kantenrauigkeit realisiert werden. Im Absorptionsbereich von PPA, bei 248 nm, wurde ohne Schädigung des Siliziumsubstrates eine vollständige Ablation erreicht.



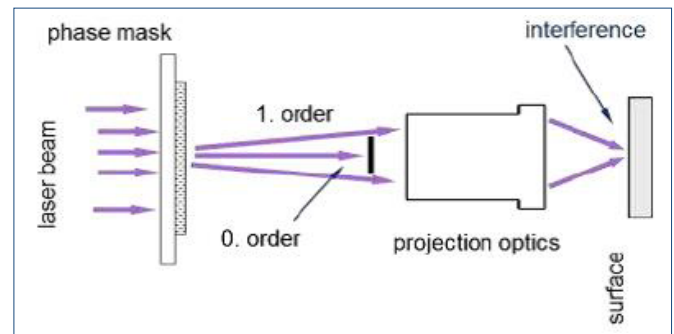
0,5 J/cm<sup>2</sup> 248 nm, 20 ns, Doppelpuls-Belichtung,  
700 nm PPA auf Si-Wafer

Obwohl PPA bei einer Wellenlänge von 355 nm nur eine sehr geringe Absorption zeigt, kann dennoch selektiv, mit vergleichsweise hoher Empfindlichkeit ablatiert werden. Die realisierten Strukturen zeigen dabei erneut sehr glatte Kanten.

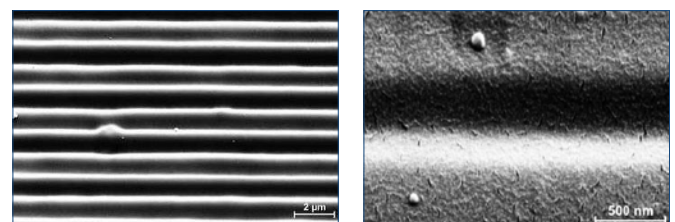


0,1 J/cm<sup>2</sup>, 355 nm ps-Laser, Einpuls-Belichtung, 700 nm PPA auf Si-Wafer

Der Laserstrahl kann auch zur Erzeugung von 3D-Strukturen eingesetzt werden. Interferenzprojektion durch eine Phasenmaske erlaubt die Herstellung von Gitterstrukturen mit sinusförmigem Verlauf und sehr geringer Oberflächenrauigkeit.



Experimenteller Aufbau Interferenzprojektion



REM-Aufnahme realisiertes PPA-Gitter mit sinusförmigem Verlauf (Periode ~750 nm); 248 nm, 20 ns Pulse, Anzahl Pulse: 10, 700 nm PPA auf Si-Wafer