

Zweihundert Jahre Lithographie

Gerhard Kilger

Vor ungefähr 200 Jahren erhielt das lithographische Verfahren seinen Namen nach dem Stein, auch wenn es ursprünglich nicht auf Stein entdeckt wurde und auch heute nur noch selten mit Steinen zu tun hat. Sein Erfinder veröffentlichte dies so:

Der Steindruck
erfunden
Zu München von Aloys Senefelder 1796
Durch ihn
Zur chemischen Druckerey erhoben 1798

Vom Stein werden heute noch nach wie vor künstlerische Grafiken gedruckt, die den hochwertigen rasterfreien Werkcharakter dieser Technik nutzen. Für die kommerzielle Verwendung in der Druckindustrie spielt Senefelders originaler Steindruck keine Rolle mehr.

Allerdings haben sich aus dem Prinzip der „chemischen Druckerey“ die lithographischen Reproduktionsverfahren entwickelt, die heute zur Herstellung von Druckträgern neben den digitalen Techniken inzwischen fast den gesamten Bereich der Druckbranche bestimmen. Lithographieherstellung hat hierbei mehr mit Film, Farbwerten, Auflösung und Kosten zu tun als mit dem mühseligen Umgang mit Steinen.

Selbst für die Druckbranche jedoch wenig bekannt ist die Tatsache, wie bestimmend die lithographischen Prozesse für die Herstellung von hoch integrierter Mikroelektronik geworden sind. Die wichtigsten Bauteile der Informations- und Kommunikationstechniken sind lithographisch hergestellt. Man kann sogar sagen, alles was wir heute sehen, hören und lesen und nicht natürlichen Ursprungs ist, hat mit Lithographie zu tun.

Entsprechend der enormen Bedeutung ist ihre Geschichtsschreibung allerdings weit zurückgeblieben: Auch nach 200 Jahren bleibt eine gründlich ausgearbeitete Geschichte der Lithographie in diesem Sinne ein Desiderat.

Anlässlich der Herausgabe der vorliegenden Festschrift soll der Beitrag zum einen einen Bruchteil zur Geschichte der Lithographie beitragen, zum anderen auf einen Vergleich der Entdeckung Alois Senefelders mit Herangehensweisen im modernen Forschungsbereich der Elektronenstrahlolithographie eingehen. Für bemerkenswert hält der Verfasser folgende Begebenheit:

In den 60er Jahren unseres Jahrhunderts kämpften einige Physiker mit einem Effekt, der die damals noch junge Erfindung der Rasterelektronenmikroskopie in ihrer Nutzung stark beeinträchtigte: Durch Kontamination wurde das mikroskopische Betrachtungsfeld so zugedeckt, dass die Beobachtung unbefriedigend ausfiel. Anstatt nun diesen Kontaminationseffekt endgültig auszumerzen, entschloss sich der damalige Leiter des Instituts für Angewandte Physik der Universität Tübingen Prof.

G. Möllenstedt, den Effekt irgendwie zu nutzen: „Irgendetwas muss sich doch mit dem Dreckeffekt machen lassen.“ Nach kurzer Zeit war seinem damaligen Mitarbeiter, Prof. R. Speidel, mit dem gezielten Einsatz eines elektronenmikroskopischen Schreibstrahls die Geburt der Elektronenstrahlolithographie gelungen. Darauf soll weiter unten eingegangen werden.

Bemerkenswert nämlich ist die Begebenheit dadurch, dass sie auch für die Entdeckungsgeschichte Alois Senefelders geradezu typisch ist. Zwar hat Senefelder 20 Jahre nach seiner Entdeckung die Geschichte als konsequenten Pfad zur Lithographie beschrieben, studiert man jedoch sein „vollständiges Lehrbuch der Steindruckerey ... nebst einer vorangehenden ausführlichen Geschichte dieser Kunst von ihrem Entstehen bis auf gegenwärtige Zeit“ genau, so fällt besonders die Zufälligkeit der Entdeckungen bei Senefelders unstetigem Lebensweg auf. Dies muss ihm selbst durchaus bewusst gewesen sein, die eigentliche Entdeckung nämlich, der Überdruck einer ganz neuen „Buchdruckerschrift“ von Papier zu Papier kennzeichnet folgendes Zitat:

„Zwey sind der Wege, auf welchem der Mensch zur Tugend emporstrebt: schließt sich der eine dir zu, thut sich der andere dir auf. Handelnd erringt der Glückliche sie, der Leidende duldend. Wohl ihm, den sein Geschick liebend auf beyden geführt.“

Was hatte denn Senefelder tatsächlich entdeckt und wie entdeckte er es?

Um es vorweg zu sagen: Er hatte sich vor seiner entscheidenden Entdeckung 1798 ziemlich verzettelt und druckte dann – erstmals flach – von chemisch behandeltem Papier auf Papier. Er hatte nämlich beobachtet, dass bereits bedrucktes Papier in Gummiwasser ölige Tropfen nur dort anzog, wo Druckfarbe auf dem Papier vorhanden war. Dieses aufgesogene Öl konnte durch „Überdruck“ abgegeben werden, somit waren ihm bis zu 50 identische Abzüge möglich. Auf Stein versuchte er dies erst einige Tage später, weil sich das Papier als Druckträger als zu wenig stark erwies, nicht jedoch weil er die Lithographie erfinden wollte. Als der Stein sich allerdings auch chemisch viel zu verlässiger als Papier erwies, begriff Senefelder sehr schnell, was er entdeckt hatte. Und warum hatte er von Papier auf Papier „überdruckt“? Weil ihm die Herstellung von seitenverkehrter Schrift bei der Druckvorlagenherstellung als zu lästig erschien.

Senefelders Entdeckerweg ist sehr eng an seine subjektiv beschriebene Lebensgeschichte geknüpft. Seine Eltern ließen ihn Jura studieren. Sein Ziel jedoch war, Schauspieler zu werden. Als seine spontane Theatergruppe keine adäquate Literatur entdeckte, schrieb er die Stücke selbst. Abgewiesen von den bekannten Schauspielhäusern ernannte er sich selbst als Dichter und veröffentlichte seine Werke selbst. Da ihm bald die Druckkosten über den Kopf stiegen, begann er selbst zu drucken. Im Tiefdruckverfahren erschien ihm jedoch der Kupferpreis zu hoch, so dass er anfang, auf dünnen Steinplatten von Kellheimer Kalkstein zu experimentieren, nicht ohne vorher einen Letternguss aus Ton, feinem Sand, Mehl und Kohlestaub zu erfinden, dem er nach Beimischen von Gips und Siegelwachs die Qualität einer Stereotypie zusprach. Für den Kupfertiefdruck hatte er einen brauchbaren Deckfirnis entwickelt, der Wachs, Seife und Kienruß enthielt und damit zufälligerweise die Grundsubstanz für die später entdeckte Lithographie enthielt.

Allmählich hatte er sich so sehr mit drucktechnischen Problemen befasst, dass er beschloss, Drucker zu werden. Dabei vertiefte er sich immer mehr in Eigenschaften des Steins, obwohl zu seiner Zeit die überlieferten Drucktechniken hochentwickelt waren und ein Bedarf für einfachere Techniken allenfalls für mittellose Dichter bestanden hatte. Ein tatsächlicher Bedarf bestand bestenfalls im Noten- und Landkartendruck. Es ist deswegen nicht verwunderlich, dass die Experimente von Senefelder besonders von dem Musikalienhändler Falter und dem Hofmusiker Gleißner in München aufgegriffen wurden. Senefelder hatte dazu jedoch unter großen Anstrengungen seine Experimente in ihre kommerzielle Anwendungen zu überführen. Dies gelang ihm erst mit dem Hochätzen des Steins. Diese eigentlich nicht sehr aufsehenerregende Erfindung nannte er den Steindruck und gestand zu, dass dieser auch von anderen Erfindern (beispielsweise „Professor bey der Militär-Akademie Herr Schmied – jetzt Dechant in Miesbach“) angewandt und betrieben wurde. Senefelder hatte hierzu jedoch die Ätzung und das Einfärben zu verbessern und konstruierte die ersten brauchbaren Steindruckpressen, von denen er nach eigenen Angaben 75 Abzüge in der Viertelstunde zustande brachte. Senefelder erzählt einen weiteren Zufall, „welchem die jetzige Lithographie ihr Daseyn zu verdanken hat“. Ein aus Papiermangel zufällig auf den Stein geschriebener Waschzettel hatte ihn auf den Gedanken gebracht, diese Schrift hoch zu ätzen. Tatsächlich verhinderte diese Idee und das darauf erhaltene Privilegium, konsequent mit den Eigenschaften des Steins weiter zu experimentieren, so dass es erst 2 Jahre später (1798) zum ersten Flachdruck vom Stein gekommen ist. In diesen 2 Jahren war Senefelder mit seinen Förderern Falter und Gleißner wirtschaftlich fast gescheitert, weil durch seine neuen Pressen und die angestellten Arbeiter kaum saubere Drucke zustande kamen. Die Steindruckerei erhielt in dieser Zeit sogar einen sehr schlechten Ruf.

Demgegenüber war die „chemische Druckerey“ – der neuerfundene Flachdruck also – ein großer Durchbruch, der vor allem sehr schnell von dem bekannten Musikalienhändler André aus Offenbach entdeckt und gefördert wurde. André stellte seinen Notendruck sehr schnell vom Zinndruck auf Lithographie um und erwarb mit seiner Familie und Alois Senefelder in ganz Europa Privilegien, die in den ersten Jahren des 19. Jahrhunderts zum raschen wirtschaftlichen Durchbruch der neuen Drucktechnik führten.

Das besonders Bemerkenswerte der Lithographie war außer ihrer wirtschaftlichen Bedeutung die technischen Möglichkeiten, die sich durch die chemische Veränderung der Oberfläche eines Druckträgers ergeben. Mechanische Bearbeitung oder Hoch- bzw. Tiefätzung erzeugen letztendlich immer grobe Strukturen von druckenden und nichtdruckenden Stellen. Das lithographische Verfahren, bei dem durch die schwache Ätzung kein Material entfernt wird, bietet die Möglichkeit, zwei unterschiedliche Komponenten bis in molekularen Bereich nebeneinander zu erzeugen. In der Praxis bedeutet dies: Alles was gemalt, gezeichnet oder geschrieben wird, kann unverändert einschließlich aller Grauwerte abgedruckt werden. Diese Mikroauflösung wird zum einen bis heute für die Herstellung von künstlerischen Grafiken genutzt, zum anderen hat diese Eigenschaft zur Mikrominiatisierung in der Halbleitertechnologie geführt, auf die weiter unten eingegangen werden soll.

Abb. 1 *Rasterelektronenmikroskopaufnahme der Steinoberfläche
(ca. 15.000-fach vergrößert).
(Nachweis: Gerhard Kilger)*

Senefelder hat in den Jahren nach seiner Entdeckung die Methoden der Ätzung dieser sensibel reagierenden Steine selbst zur Perfektion entwickelt und 20 Jahre später in seinem Lehrbuch beschrieben. Was passiert beim Ätzen auf der Steinoberfläche?

Um die auf den Stein gebrachte Zeichnung drucken zu können, müssen die beiden Komponenten des Druckträgers – eine Fett abstoßende (hygroskopische) und Fett anziehende (lipophile) – erst geschaffen werden. Dies geschieht durch die Steinätzung, bei der jedoch nicht freiliegende Schichten abgetragen werden. Führt man dem aufgetragenen Fett verdünnte Salpetersäure (HNO_3) zu, so zersetzt es sich in Seife und alkalische Substanzen, die Seife verbindet sich mit dem Kalk zur sogenannten Kalkseife. Diese Kalkseife bildet die druckende Komponente und ist auch ohne Fett wasserabstoßend und geradezu fettgerig. Führt man gleichzeitig dem freiliegenden, ursprünglich kohlesauren Kalk verdünnte Salpetersäure (HNO_3) und Gummi Arabicum zu, so wird die Kohlensäure aus ihm ausgetrieben; er wird salpetersauer, bindet die Moleküle des Gummi Arabicum und wird hygroskopisch, d. h. Wasser anziehend.

Abb. 2 *Die zwei gleichzeitigen Reaktionen. (Nachweis: Gerhard Kilger)*

Dieser beschriebene fast simple chemische Prozess ist allerdings in der Praxis schwer anzuwenden. Denn erstens muss die Ätzung so ins Gleichgewicht gebracht werden, dass weder Verätzung noch Zugehen die Zeichnung verdirbt, und zweitens, dass mikroskopisch eng aneinander liegende Stellen gleichermaßen richtig geätzt werden. Bei der besonderen Schwierigkeit, die beiden chemischen Reaktionen (Kalkverseifung und Hygroskopierung) genügend nah nebeneinander ablaufen zu lassen, um Graustellen zu schaffen, stößt man auf das Problem der Mikroätzung. Grauwerte zu ätzen bedeutet, ein natürliches Mikroraster zu ätzen (wohlgermerkt ohne Rasterfolie). Dieses wird auf dem Stein durch sein Korn und die Porendichte bestimmt. Dabei gilt, dass sich jede chemische Reaktion (im isotropen Medium) kugelförmig ausbreitet, d. h. es kommt zur Unterätzung, wie sie ja auch bei der Aquatinta bekannt ist. Grundsätzlich gilt: Die Reaktion darf nicht tiefer als das kleinste Korn sein. Beim lithographischen Prozess führt das jedoch zu der Schwierigkeit des Zugehens: Zuwenig Wasser anziehende (salpetersaure) Kalkstellen werden vom Fett zugedeckt: Bei vorwiegend fettigen Stellen muss also die Reaktionstiefe viel größer sein, um Wasser zu halten.

Abb. 3 *Verätzung und schwache Ätzung. (Nachweis: Gerhard Kilger)*

Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, dass sich dort, wo wenig freie Stellen zwischen vorwiegend seifigen Stellen stark geätzt werden sollen, die Ätze sich schnell verbraucht, weil das Alkali die Säure neutralisiert. Dadurch werden diese Stellen oft gar nicht geätzt, während kleine seifige Punkte in großen freien Flächen einer viel zu heftigen Reaktion ausgesetzt werden. Dies führt zu einer Kontrastanhebung, die nur durch individuelles Ätzen ausgeglichen werden kann. Bis zur Druckreife des Steins muss dieser Prozess sogar mehrfach durchgeführt werden.

Alois Senefelder waren im Laufe der Jahre diese chemischen Vorgänge durchaus bewusst, er scheute nicht die Mühe, sich selbst in Chemie immer wieder fortzubilden. Auch wenn er zu seiner Zeit ca. 100 Jahre Steindruck vor ihm lagen, war er seiner Zeit soweit voraus, dass er das lithographische Verfahren auf Druckträger ausdehnen wollte, die nicht die enormen Gewichtsprobleme der Steine aufwiesen. Insofern schließen die Entwicklungen des Offset-Drucks, der Photolithographie und Elektronenstrahlolithographie an Senefelders Entdeckung an.

Seit den 50er Jahren des 20. Jahrhunderts begannen auch die Hersteller von elektronischen Bauteilen sich der photolithographischen Techniken zu bemächtigen. Elektronische Schaltungen wurden bis dahin durch Drähte verlötet. Bei sogenannten „gedruckten“ Schaltungen wurde ein kreuzungsfrei entworfener Schaltkreis auf eine kupferbeschichtete Platine belichtet und geätzt. Die Schaltelemente wurden anschließend eingelötet. Mit diesen Hybrid-Schaltungen und den schon weit entwickelten Transistoren konnten in den 60er Jahren die ersten elektronischen Billigeräte den Markt erobern.

Die Möglichkeiten der Photolithographie in Verbindung mit der Halbleitertechnologie waren damit längst nicht ausgeschöpft. Denn auch Transistoren und die anderen elektronischen Bauteile ließen sich drucken! Der Schritt zur sogenannten integrierten Schaltung gelang schnell. Dazu hatte man auf polierte Siliziumplättchen dünne Schichten aufzubringen, die belichtet und geätzt werden konnten. Zusätzlich wurde sie Si-Oberfläche in physikalisch unterschiedliche Komponenten durch Diffusion geschaffen, damit durch sogenannte pn-Übergänge Transistoren und Schaltelemente entstehen konnten, die in die 2-dimensionale Schaltung integriert wurden. Beherrschbar waren diese integrierten Schaltungen nur durch ein mehrmaliges Beschichten, Belichten, Ätzen usw., so dass mehrere Lagen von dünnen Schichten überlagert werden mussten. Das Verfahren wurde so aufwendig, dass sich die Herstellung erst in Massenaufgaben rentabel zeigte. Als leistungsfähige „Druckmaschine“ wurde die „Step-and-repeat-Kamera“ entwickelt. Jeder Druckvorgang hatte also den photolithographischen Herstellungsprozess zu wiederholen. Da übereinander belichtet wurde, entstanden wie beim Mehrfarbendruck die Probleme der Positionierung. Gegenüber der Drucktechnik schienen diese sogar ins Uferlose zu wachsen, beispielsweise machte der kleinste Kratzer oder Fehler auf dem Original die gesamte Auflage unbrauchbar. Für die Ausbeute von integrierten Schaltungen waren ca. 5% typisch, dennoch setzten sie sich vollständig auf dem Markt durch. Der wirtschaftliche Erfolg der gedruckten Schaltung war so groß, dass es das Ziel war, möglichst alle Bauteile eines elektronischen Gerätes auf „eine Seite“ zu drucken. Da die Photolithographie eine hohe Auflösung anbot, strebte man nun eine hohe Integrationsdichte an: LI (Large Integration), VLI (Very Large Integration) waren die Stichworte in den 70er Jahren, die hochentwickelte Computertechnik machte ca. 10^4 (10.000) integrierte

Schaltelemente notwendig. Um die notwendigen Rechenoperationen in möglichst kurzer Rechenzeit zu erledigen, waren diese in einem Schaltkreis unterzubringen.

Abb. 4 *Photolithographische Belichtung eines Mikroschaltkreises (ca. 4x4 mm²) (Nachweis: Gerhard Kilger)*

Nun kamen noch weitere Anforderungen auf die Photolithographie zu: Die Herstellungsmethoden durften keine Fehler zulassen. Schon ein feinstes Staubkorn machte den gesamten Schaltkreis unbrauchbar. Die Herstellung wurde in Reinräumen vollzogen, um jede Verunreinigung auszuschließen, dennoch gelang es nicht, die Fehlerquote bei besten Bedingungen besser als 3 Fehler je cm² zu machen. Es gab nur eine Konsequenz, die Schaltkreise so klein zu dimensionieren, dass sie mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zwischen die Fehler passten: 4x4 mm ist die Fläche, die Größe des sogenannten Chips. Auf diese Größe mussten allerdings die 10⁴ Schaltelemente gedruckt werden. Mitte der 70er Jahre setzten sich mit dieser Technik die ersten Mikroprozessoren durch. Die dünnen Schichten auf den Siliziumchips wurden immer dichter gepackt, bis endlich auch die Photolithographie auf ihre Grenzen stieß. Die Auflösung bei bestenfalls 1/1000 Millimeter – gegeben durch die Wellenlänge des Lichts – machte eine höhere Integration nicht möglich. Für eine höhere Integration wurden noch kleinere Wellenlängen notwendig: Bereits in den 70er Jahren begann man experimentell mit der Röntgen- und der Elektronenstrahlithographie.

Abb. 5 *Elektronenlithographische Belichtung eines Mikroschaltkreises (ca. 0,4 x 0,4 mm²), aufgenommen im Rasterelektronenmikroskop. (Nachweis: Gerhard Kilger)*

Besonders die Elektronenstrahlithographie versprach danach große Erfolge, denn mit den ersten Elektronenstrahlmikroschreibern war es bereits in den 60er Jahren am Institut für angewandte Physik der Universität Tübingen gelungen, Verkleinerungen herzustellen, durch die die Textmenge der Bibel auf ein Drittel eines Daumennagels gepasst hätte.

Abb. 6 *Elektronenlithographische Herstellung von kleinsten Mikrogittern (0,0025 mm). (Nachweis: Gerhard Kilger)*

Die lithographische Abbildung erfolgte in den siebziger Jahren in einer dünnen Schicht PMMA (Polymethylmetacrylat), die auf poliertes Silizium aufgebracht wurde. Nach der „Belichtung“ durch Elektronen kann diese Schicht entwickelt werden, d. h. Äthanol legt die belichteten Stellen frei. Diese Mikrobeltungen erfolgten durch einen Schreibstrahl mit einem Durchmesser weit unter 1/1000 Millimeter. Um eine Abbildung zu übertragen, wurde eine weitere Drucktechnik verwendet: Über einen

hoch auflösenden Scanner wurde eine ca. DIN A3 große Abbildung von 10^8 (100 Millionen) Bildpunkten auf eine Fläche von ca. 1 mm² faksimiliert.

Mit diesem elektronenlithographischen Verfahren wurde Ende der 70er Jahre der Auftakt in noch höhere Integrationsdichten gegeben, wodurch die heute handelsüblichen Speicherchips und logischen Bausteine möglich wurden.

200 Jahre nach Senefelders Entdeckung ebnen die „schönsten Dreckeffekte“ den Weg zur Informationsgesellschaft.