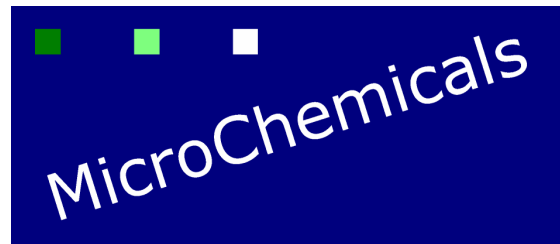


Entwickeln von Fotolack



Version: 2013-11-07 Quelle:

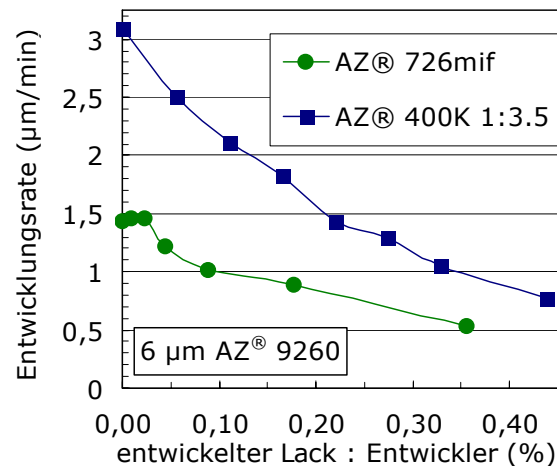
www.microchemicals.com/de/downloads/anwendungshinweise.html

Erschöpfung durch CO₂ und Fotolack

Häufiges Öffnen der Entwicklergebinde bzw. lange Standzeiten von Entwicklerbecken führten zur **Aufnahme von CO₂** aus der Umgebungsluft, welches die Aktivität des Entwicklers vermindert und seine Entwicklungsrate verringert. Einigen AZ[®] Entwicklern ist ein chemischer Puffer zugefügt, welcher die mögliche Standzeit gegenüber reinen NaOH/KOH Ansätzen erhöht.

Bei Entwicklerbecken erhöht eine N₂-Beaufschlagung der Entwickleroberfläche die mögliche Standzeit.

Eine **Anreicherung** von entwickeltem **Fotolack** im Entwickler (kritische Färbung hängt vom entwickelten Fotolack ab) erschöpft den Entwickler ebenfalls. Als Faustregel gilt: Bereits ein Promille in üblichen Entwickleransätzen gelöster Fotolack verringert die Entwicklungsrate messbar, ab einem Prozent ist der Entwickler vollkommen erschöpft (Abb. oben).



Kompatibilitäten von Entwicklern zu Fotolacken und Substraten

Welche Entwickler für welche **Fotolacke** geeignet sind, ist im Dokument Fotolacke und Entwickler (gleiche Quelle) beschrieben.

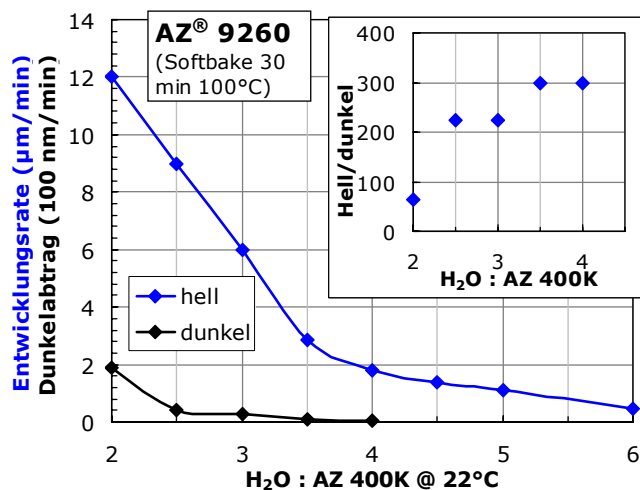
Dabei ist auch zu klären, ob **metallionenfrei** (mit z. B. AZ[®] 326MIF, 726MIF, 826MIF) entwickelt werden muss oder **metallionenhaltige** Entwickler (wie z. B. AZ[®] 400K, 351B) erlaubt sind, bzw. ob eigene Ansätze aus verdünnten Konzentraten verwendet werden sollen oder *ready-to-use* Entwickler bevorzugt werden.

Ebenfalls berücksichtigt werden muss die Kompatibilität des Entwicklers zum **Substrat**: Entwickler greifen Aluminium an und verschleppen auf diesem Weg Al-Spuren über das Substrat. „AZ[®] Developer“ (Metallionenhaltig, eine Natrium-Metasilikat-Lösung) ist auf minimalen Al-Abtrag optimiert, weist jedoch einen etwas höheren Dunkelabtrag für Fotolack auf.

Entwicklerkonzentration und Selektivität

Die Entwicklungs- und Dunkelabtragsrate (= die pro Zeit abgetragene Lackschichtdicke von belichtetem und unbelichtetem Fotolack) nimmt mit zunehmender Entwicklerkonzentration unterschiedlich stark zu. Deshalb ist bei der Verwendung von Konzentraten (z. B. AZ[®] 400K, 351B) auf eine den Anforderungen angepasste Verdünnung zu achten.

Die Abb. rechts zeigt, dass eine Verdünnung dieser Entwickler um 1 : 4 vernünftig hohe Entwicklungsraten bei gleichzeitig hoher Selektivität (Verhältnis Entwicklungsrate/Dunkelabtrag) erlaubt.



Temperaturabhängigkeit der Entwicklungsrate

Die Temperaturabhängigkeit der Entwicklungsrate hängt neben Entwickler und Fotolack (sowie dessen Prozessierung) von den thermischen Aktivierungsenergien aller beim Entwicklungsvorgang beteiligter Teilreaktionen wie Stofftransport, Lösung und Komplexbildung ab.

Ob bzw. wie stark und in welche Richtung (Rate steigt/sinkt mit der Temperatur) die Entwicklertemperatur die Rate beeinflusst, sollte bei kritischen Prozessen oder/und variablen Entwicklertemperaturen in einer eigenen Versuchsreihe bestimmt werden.

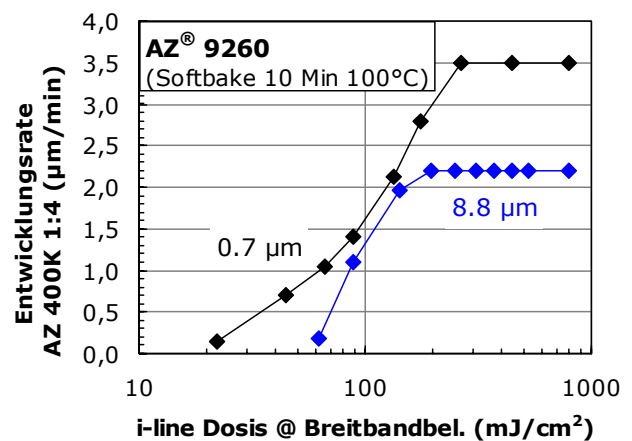
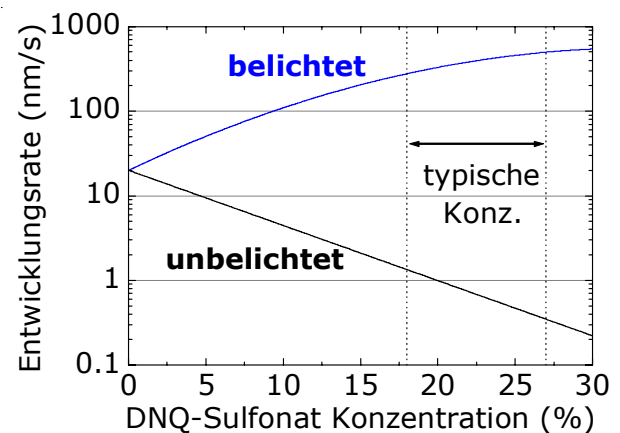
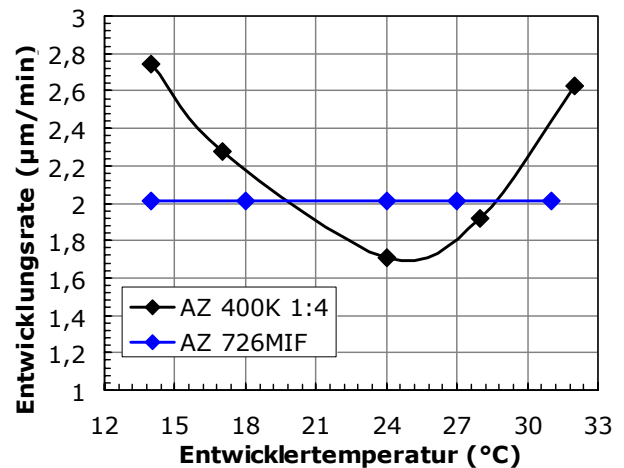
Belichtungsdosis und Entwicklungsrate

Der **Meyerhofer Plot** (Abb. rechts) stellt die alkalische Löslichkeit unbelichteter und komplett belichteter Fotolacke als Funktion der Fotoinitiator-Konzentration dar. Vor der Belichtung verringert der Inhibitor DNQ-Sulfonat die Entwicklungsrate um etwa das gleiche Verhältnis, wie sie durch das Produkt der Fotoreaktion, die Indenkarbonsäure erhöht wird.

Die Abb. rechts unten zeigt die Auswirkung zunehmender Belichtungsdosen auf die mittlere Entwicklungsrate einer dünnen (Eindringtiefe des Lichts > Lackschichtdicke) und dicken (Eindringtiefe < Lackschichtdicke) Fotolackschicht: Ab einer bestimmten Lichtdosis ist der Fotoinitiator komplett umgewandelt, die Entwicklungsrate bleibt konstant. Der Effekt des Bleachings (Abschnitt 9.6) ist bei der dicken Lackschicht ebenfalls zu erkennen: Unterhalb einer Mindestdosis an Licht ist die Schicht nicht durchentwickelbar.

Kompatibilitäten zwischen MIC und MIF Entwicklern

Selbst geringe Spuren an TMAH (aus dessen wässriger Lösung metallionenfreie Entwickler wie der AZ[®] 326 MIF, 726 MIF oder 826 MIF bestehen) können die Entwicklungsrate metallionhaltiger Entwickler (wie dem AZ[®] 400K oder 351B) deutlich verringern. Werden beide Entwicklertypen eingesetzt, ist auf äußerst sauberes Arbeiten zu achten, um Kontaminationen zu verhindern.

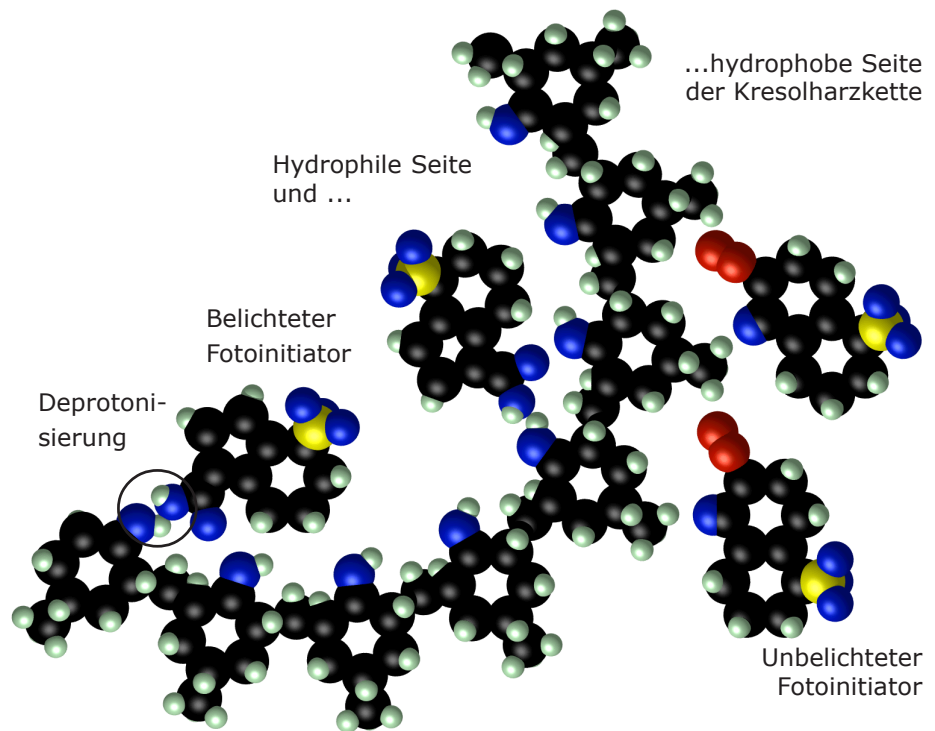


Entwicklung: Vorgänge im Fotolack auf molekularer Ebene

Die bei der Belichtung gebildete Indenkarbonsäure (Foto-reaktion, s. Abschnitt 9.3) wechselt von der hydrophoben zur hydrophilen Seite der Kresolharzkette und unterstützt dort die Deprotonisierung deren OH-Gruppen, was letztendlich die Löslichkeit in (alkalischen) Entwicklern erhöht.

Neben der in der Foto-reaktion gebildeten Indenkarbonsäure erhöht auch Essigsäure (im Fotolack aus dem verbliebenen PGMEA in alkalischen Entwicklern gebildet) die Entwicklungsrate von

belichtetem und unbelichtetem Fotolack. Dies erklärt den erhöhten Dunkelabtrag von Fotolack nach zu kurzem/kühlen Softbake.



„Surface Inhibition Layer“

Entwickelte Lackstrukturen zeigen manchmal einen Überhang, welcher aus einer an der Lackoberfläche verminderten Entwicklungsrate resultiert. Mögliche Erklärungsansätze für einen derartigen *surface inhibition layer* (nicht zu verwechseln mit dem bei Umkehrlacken erwünschten, jedoch über die Umkehrreaktion erzielten Unterschnitt) werden in der Literatur kontrovers diskutiert. Dieser Effekt soll hier ohne Anspruch auf Vollständigkeit knapp zusammengefasst werden:



Die beim Belichten auftretenden kurzwelligen (Wellenlänge um 250 nm, Eindringtiefe wenige 10 nm) Anteile sowie Luftsauerstoff brechen in Kresolharzketten chemische Bindungen. Hohe Temperaturen bei nachfolgenden (z. B. post exposure bake) Backschritten können als Folge oberflächennahe Lackbereiche quervernetzen und im Entwickler schwer löslich machen. Typische Belichtungs Dosen reichen jedoch nicht zu einem signifikanten Spalten von Kresolharzketten aus, und die hohe Diffusionskonstante von O_2 in Fotolack kann keine thermisch induzierte Oxidation ausschließlich nahe der Oberfläche erklären.

Die unterschiedlichen Randbedingungen (polar/unpolar) der Fotolack/Luft und Fotolack/Substrat-Grenzfläche unterstützen eine räumliche Segregation von Harzmolekülen – selektiert nach deren Molekülgröße – und ermöglichen theoretisch die Anhäufung von schwer im Entwickler löslichen Harzkomponenten an der Lackoberfläche. Auch die Bildung räumlicher Gradienten anderer, die Entwicklungsrate mitbestimmender Lackbestandteile (v. a. die bei der Belichtung gebildete Indenkarbonsäure oder Restlösemittel) werden in Zusammenhang mit dem *surface inhibition layer* diskutiert.

Die - manchmal auch mit dem bloßen Auge über ein milchiges Erscheinungsbild beobachtbare - Aufrauung der zu entwickelnden Lackoberfläche während des Entwicklungsstartes vergrößert die Angriffsfläche des Entwicklers und kann darüber die zu Beginn geringe Entwicklungsrate erklären - nicht jedoch die zu Beginn dieses Abschnittes angesprochenen Überhänge im Lackprofil.

Gewährleistungsausschluss

Alle in diesem Dokument enthaltenen Informationen, Prozessbeschreibungen, Rezepturen etc. sind nach bestem Wissen und Gewissen zusammengestellt. Dennoch können wir keine Garantie für die Korrektheit der Angaben übernehmen.

Wir garantieren nicht für die vollständige Angabe von Hinweisen auf (u. a. gesundheitliche, arbeitssicherheitstechnische) Gefahren, die sich bei Herstellung und Anwendung der Rezepturen ergeben (können).

Grundsätzlich ist jeder Mitarbeiter dazu angehalten, sich im Zweifelsfall in geeigneter Fachliteratur über die angedachten Prozesse vorab ausreichend zu informieren, um Schäden an Personen und Equipment auszuschließen.