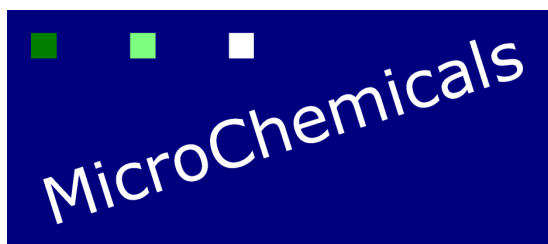


Lösemittel: Theorie und Anwendung

Version: 2013-11-07 Quelle:

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



Lösen

Während bei nasschemischen Ätzprozessen chemische Bindungen eines Festkörpers aufgebrochen werden, bedeutet das Lösen eines Stoffs die Überwindung dessen intermolekularer/-atomarer Wechselwirkungen.

Intermolekulare Wechselwirkungen

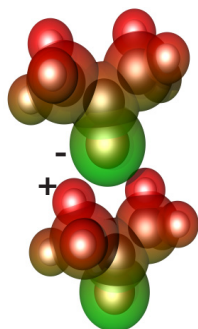
Die physikalischen und chemischen Eigenschaften Dampfdruck, Siedepunkt und Löslichkeiten von Stoffen beruhen auf **Wechselwirkungen** zwischen den beteiligten Molekülen, welche sich aus der Minimierung der elektromagnetischen Energie ihrer Valenzelektronen ableiten. Zur Berechnung und Veranschaulichung bietet es sich an, diese Wechselwirkungskräfte in Klassen aufzuteilen, welche für bestimmte Stoffe (hier mit Schwerpunkt auf Lösemitteln und Polymeren) verschieden relevant sind bzw. dominieren.

Wechselwirkung zwischen Ionen

Das Auftreten von Ionen (elektrisch geladene Atome und Moleküle) beschränkt sich nicht auf Salze: In reinem Wasser bei Raumtemperatur liegt durch Autoprotolyse eines von ca. 1.000.000.000 H₂O Molekülen als OH⁻ oder H₃O⁺ Ion vor, in wässrigen Gemischen von Lösemitteln mit saurem (z. B. Ethyllactat) oder alkalischem Charakter (z. B. NMP) kann die Ionen-Konzentration um Größenordnungen darüber liegen.

Mit einigen eV liegt die ionische Wechselwirkungsenergie benachbarter Ionen in der Größenordnung intramolekularer chemischer Bindungen. Die daraus abgeleitete Kraft fällt näherungsweise mit dem Quadrat des Abstands und dominiert im Falle ihres Auftretens alle übrigen intermolekularen Kräfte.

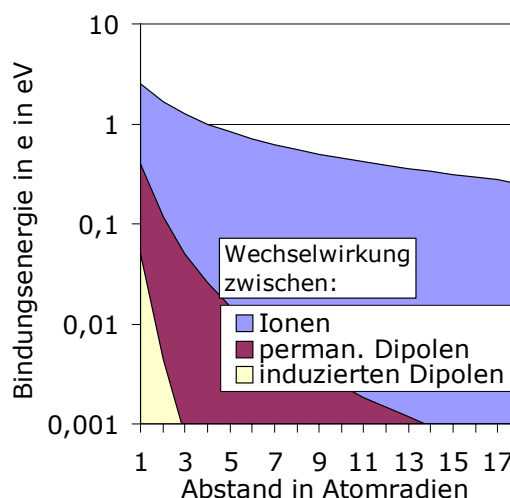
Wechselwirkung zwischen permanenten elektrischen Dipolen



Aceton (polar)

In **polaren Molekülen** bewirkt die unterschiedliche Elektronegativität beteiligter Atome eine Verschiebung des Schwerpunktes der Valenzelektronenwolke des Moleküls vom Schwerpunkt der positiven Kernladungen, woraus ein permanenter elektrischer Dipol resultiert. Die Wechselwirkung der positiven und negativen Pole benachbarter Moleküle bewirkt eine anziehende Kraft, welche im Falle gebundener O- und H-Atome Wasserstoffbrückenbindung genannt wird.

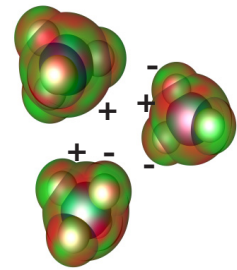
Das **permanente Dipolmoment D** typischer Lösemittel liegt bei einigen Debye ($D_{\text{CCl}_4} = 0$ Debye, $D_{\text{Methanol}} = 1.41$ Debye, $D_{\text{Aceton}} = 2.88$ Debye) und bewirkt Bindungsenergien zwischen benachbarten Molekülen von einigen 100 meV (im Falle von Wasserstoffbrückenbindungen aufgrund der stark unterschiedlichen Elektronegativität zwischen O (3.5) und H (2.2) bis 0.5 eV). Die daraus abgeleitete Kraft fällt mit der vierten Potenz des Abstands.



Wechselwirkung zwischen induzierten elektrischen Dipolen

In allen – auch unpolaren – Atomen und Molekülen fluktuiert ständig die Verteilung der Valenzelektronendichte und erzeugt temporäre elektrische Dipole. Diese induzieren (Verschiebungs- und Orientierungspolarisation) in benachbarten Teilchen entgegengesetzt gerichtete Dipole, was in einer schwachen ($< 100 \text{ meV}$) und sehr kurzreichweitigen (mit der 7. Potenz des Abstands fallenden) anziehenden Kraft resultiert.

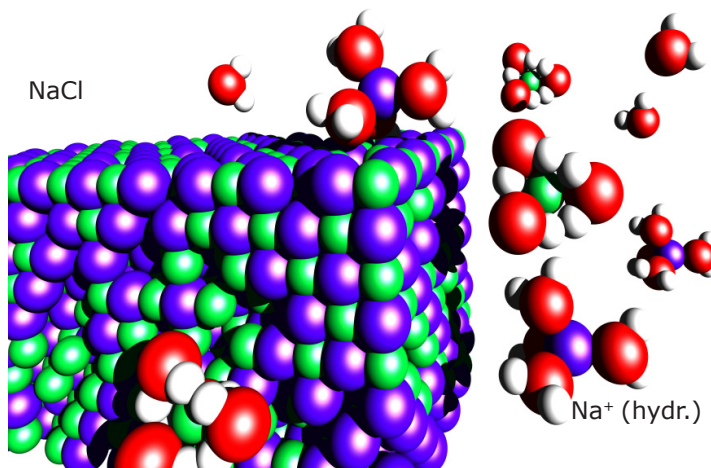
CCl_4 (unpolar)



Gemischte Wechselwirkungen

Ebenfalls bedeutsam sind gemischte Wechselwirkungen wie die zwischen Ionen und Dipolen (welche bei der Auflösung von Salzen in polaren Lösemitteln wie Wasser eine Rolle spielt) oder zwischen permanenten und induzierten Dipolen.

Löslichkeiten: Energie und Entropie



Die Moleküle, Atome oder Ionen von Flüssigkeiten oder Festkörpern besitzen untereinander eine negative Bindungsenergie. Gerade deshalb liegen sie bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck nicht gasförmig vor. Zum Lösen dieser Stoffe muss deshalb zunächst diese Bindungsenergie überwunden werden. Da jedoch zwischen Stoff und Lösemittel ebenfalls die im letzten Abschnitt beschriebenen Wechselwirkungen auftreten, kann sich beim Lösevorgang die Summe der Bindungsenergien weiter senken (**exotherme Mischungswärme**). Ein Beispiel hierfür

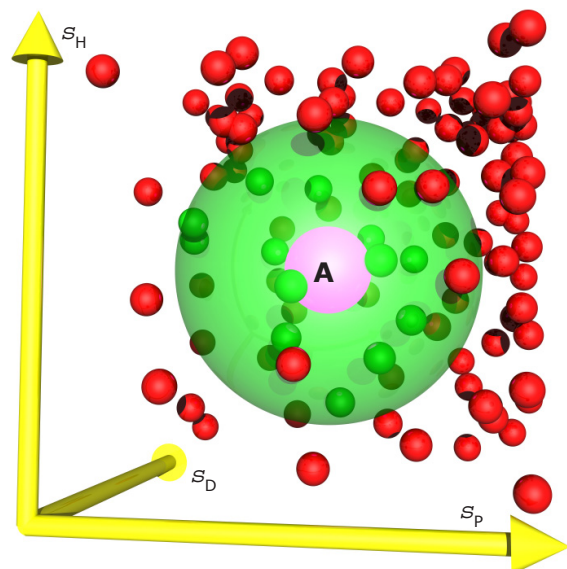
ist die Erwärmung beim Lösen bzw. Verdünnen von KOH oder Schwefelsäure in Wasser.

Beim Lösen von z. B. NaCl in Wasser kühlt sich das Gemisch jedoch unter die Temperatur der Ausgangsstoffe ab, die Mischungswärme ist **endotherm**, es muss Energie zugeführt werden. Bei der Hydratierung der Na^+ und Cl^- durch Wassermoleküle wird weniger Energie frei, als das Lösen aus dem NaCl-Kristall erfordert (Schema oben).

Der Grund, warum – in diesem Beispiel – NaCl trotz notwendiger innerer Energiezunahme ΔU wasserlöslich ist, liegt in dem gleichzeitigen **Entropiezuwachs** ΔS des Gesamtsystems: Gelöste Ionen haben mehr Freiheitsgrade (bzgl. Ort und Geschwindigkeit) und damit eine größere Entropie (Unordnung) als im Kristall gebundene. Bei konstantem Volumen und Druck strebt ein abgeschlossenes System der Temperatur T danach, die freie (Mischungs-) **Enthalpie** $F = U - T \cdot S$ zu minimieren, d. h. eine Löslichkeit ist nur gegeben, wenn gilt: $\Delta U - T \cdot \Delta S < 0$.

Die Hansenparameter

Die im letzten Abschnitt genannte Bedingung $\Delta U - T \cdot \Delta S < 0$ als Voraussetzung für (gute) Löslichkeit zweier Stoffe (z. B. Fotolack und Lösemittel oder zweier Lösemittel untereinander) lässt sich nach Hansen aus der Art und Größe der auftretenden intermolekularen Wechselwirkungen ableiten. Die Löslichkeit zweier Medien **A** und **B** miteinander ist umso größer, je besser die verschiedenen auftretenden Wechselwirkungsenergien von **A** und **B** jeweils übereinstimmen.



Trägt man das zu lösende Medium **A** sowie Lösemittel **B** in einem Diagramm über deren jeweiligen molaren Dipol-, Dispersions-, und H-Brückenbindungsenergien (ausgedrückt über die Hansenparameter s_p , s_D , s_H , siehe Diagramm der vorherigen Seite) auf, zeigen sich geeignete Lösemittel (grüne Punkte innerhalb der grünen Sphäre) nahe **A**, und ungeeignete Lösemittel (rote) weiter entfernt von **A**.

Dampfdruck, Verdunstung und Siedepunkt

Um aus der Flüssigkeit in die Gasphase überzutreten, muss ein Atom bzw. Molekül mit seiner **kinetischen** (Translations-)Energie E_{kin} die **Bindungsenergie** $E_{Bindung}$ zu den übrigen Flüssigkeitsteilchen überwinden. Zur gleichzeitigen Erfüllung dieser Bedingung für alle Moleküle in Wasser oder typischen organischen Lösemitteln wären allerdings einige 1000°C erforderlich.

Bei geringeren Temperaturen (auch am Siedepunkt!) erfüllt nur ein kleiner Teil der Moleküle über die Maxwell-Boltzmann-Energieverteilung (Graph rechts) die Bedingung $E_{kin} > E_{Bindung}$. Für eine exakte Berechnung

müsste zudem der verhältnismäßig kleine Energiegewinn durch Wechselwirkungen in der Gasphase berücksichtigt werden. Ohne äußere Energiezufuhr besitzen die in der Flüssigkeit verbleibenden Teilchen nach dem Übertritt der energiereichen Teilchen in die Gasphase eine geringere mittlere E_{kin} , was einer kleineren Temperatur entspricht (→ **Verdunstungskühlung**). Die Teilchen in der über der Flüssigkeit befindlichen Gasphase besitzen ebenfalls eine Energieverteilung, so dass im Falle $E_{kin} < E_{Bindung}$ die betreffenden Teilchen wieder in die Flüssigkeit eintreten. Der Gleichgewichtszustand beider Übergänge definiert den temperaturabhängigen Dampfdruck einer Flüssigkeit. Übersteigt dieser den Umgebungsdruck, beginnt die Flüssigkeit zu sieden. Unterhalb des so definierten **Siedepunkts** spricht man von Verdunstung.

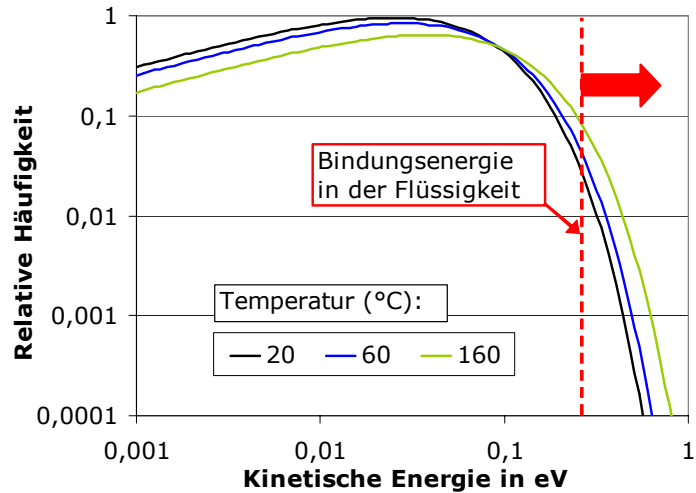
Da die (im Falle polarer Moleküle) Dipolstärke als auch die Polarisierbarkeit mit der Molekülgröße zunehmen, besitzen aufgrund der damit verbundenen hohen Wechselwirkungsenergie Flüssigkeiten aus großen, polaren Molekülen wie NMP einen sehr geringen Dampfdruck und hohen Siedepunkt, während z. B. Aceton als kleines, schwach polares Molekül einen hohen Dampfdruck und geringen Siedepunkt aufweist.

MAK, Explosionsbereich, Flammpunkt und Zündpunkt

Der **MAK-Wert** (maximale Arbeitsplatzkonzentration) ist die höchstzulässige Konzentration eines Arbeitsstoffes als Gas, Dampf oder Schwebstoff in der Luft am Arbeitsplatz, die nach dem gegenwärtigen Stand der Kenntnis auch bei wiederholter und langfristiger, in der Regel täglich achtstündiger Exposition, jedoch bei Einhaltung einer durchschnittlichen Wochenarbeitszeit von 40 Stunden im Allgemeinen die Gesundheit der Beschäftigten nicht beeinträchtigt und diese nicht unangemessen belastigt. In der Regel wird der MAK-Wert als Durchschnittswert über Zeiträume bis zu einem Arbeitstag oder einer Arbeitsschicht angegeben.

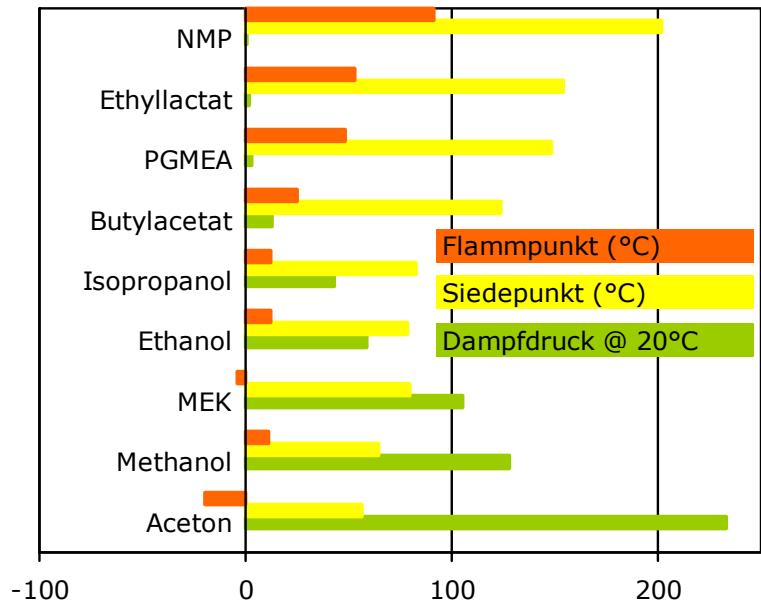
Auch bei der Einhaltung von MAK-Werten sollte man generell bestrebt sein, die Lösemittelkonzentration in der Luft am Arbeitsplatz so gering wie möglich zu halten.

Der **Explosionsbereich** ist der Konzentrationsbereich zwischen der unteren und der oberen Explosionsgrenze. Die untere und die obere Explosionsgrenze bezeichnen die beiden Grenzwerte des Brenngasgehaltes im Brenngas/Luft-Gemisch, bei denen eine selbstständige Flammenausbreitung von der Zündquelle her gerade nicht mehr auftritt. Der untere Explosionsbereich kann wie im Falle von Benzin unter 1 % liegen, der obere Explosionsbereich vieler organischer Lösemittel liegt bei einigen 10 %.



Der **Flammpunkt** ist die niedrigste Temperatur, bezogen auf einen Druck von 101,325 kPa, bei der sich unter den bei der Prüfmethode angegebenen Bedingungen aus einer Flüssigkeit Dämpfe in einer solchen Menge entwickeln, dass sich im Tiegel ein durch Fremdzündung entflammbares Dampf-Luft-Gemisch bildet. Viele organische Lösemittel – darunter Methanol, Ethanol, Isopropanol, Aceton – besitzen Flammpunkte $< 20^{\circ}\text{C}$, bilden also bereits bei Raumtemperatur mit Luft brennbare bzw. explosionsfähige Gasgemische.

Die **Zündtemperatur** stellt ein Maß für die Selbstzündlichkeit dar. Die Zündtemperatur ist die niedrigste Temperatur, bei der sich die Prüfsubstanz im Gemisch mit Luft unter den im Prüfverfahren definierten Bedingungen entzündet. Die Zündtemperatur der meisten organischen Lösemittel liegt oberhalb von 200°C .



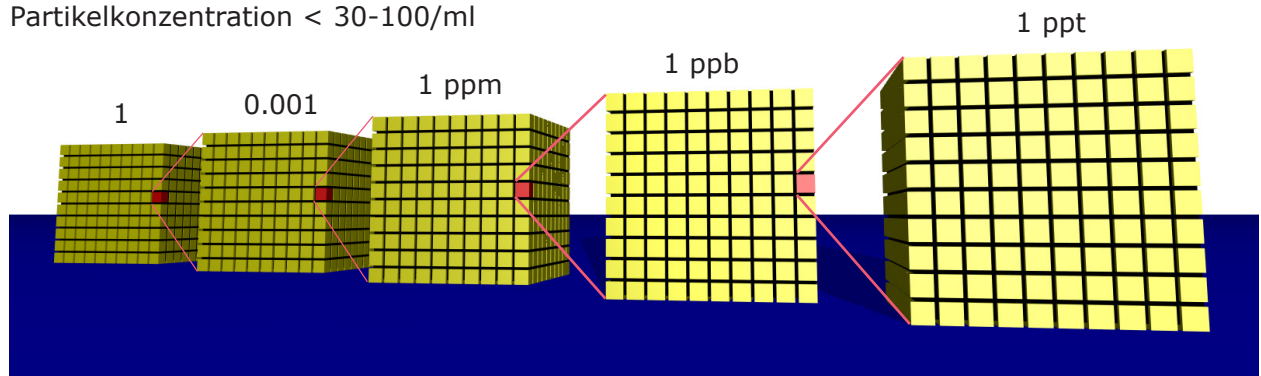
Reinheitsgrade

MOS (metal oxide semiconductor): Metallionenkonzentration je Fremdelement ca. 100 ppb, Partikelkonzentration $< 1.000/\text{ml}$

VLSI (very large scale integration): Metallionenkonzentration je Fremdelement ca. 10-50 ppb, Partikelkonzentration $< 250/\text{ml}$

ULSI (ultra large scale integration): Metallionenkonzentration je Fremdelement ca. 10 ppb, Partikelkonzentration $< 30-100/\text{ml}$

SLSI (super large scale integration): Metallionenkonzentration je Fremdelement ca. 1 ppb, Partikelkonzentration $< 30-100/\text{ml}$



1 **ppm** (parts per million, 10^{-6}) entspricht ungefähr einem Tropfen (ca. $30\ \mu\text{l}$) in einem großen Eimer.

1 **ppb** (parts per billion, 10^{-9}) repräsentiert einen Tropfen in einem kleinen Swimming-Pool.

1 **ppt** (parts per trillion, 10^{-12}) wäre ein Tropfen in einem kleinen See, oder ein $5\ \mu\text{m}$ Partikel, aufgelöst in einer Kaffeetasse, oder immerhin noch ca. 100.000 Atome in einem Tropfen!

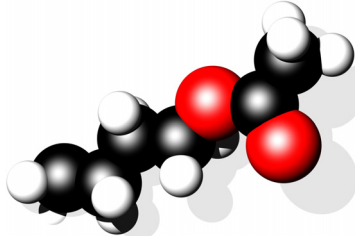
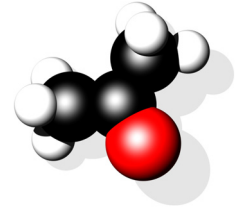
Der sinnvolle Reinheitsgrad von Prozesschemikalien richtet sich u. a. nach der zu realisierenden Strukturgröße (laterale Auflösung), der erforderlichen Ausbeute, der Reinraumklasse und nachfolgenden Prozessschritten.

Eine definitive Aussage über den erforderlichen Reinheitsgrad kann schon deshalb nicht gemacht werden, da sich suboptimale Prozessergebnisse selten eindeutig mit dem Reinheitsgrad der verwendeten Prozesschemikalien korrelieren lassen.

Mit VLSI- und ULSI-Qualität entsprechen wir nahezu allen Anforderungen im Bereich F&E als auch Produktion.

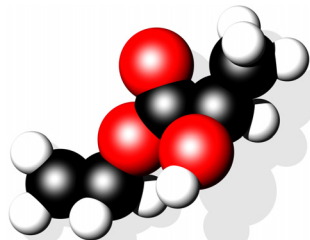
Unsere Lösemittel und ihre Anwendungsgebiete

Aceton eignet sich gut zum Entfernen fettiger Verunreinigungen. Sein großer Dampfdruck bewirkt jedoch rasches Antrocknen, verbunden mit einer Resorption der Verunreinigungen auf das Substrat. Deshalb empfiehlt sich ein unmittelbar nachfolgender Reinigungsschritt mit einem höher siedenden Lösemittel wie z. B. Isopropanol.

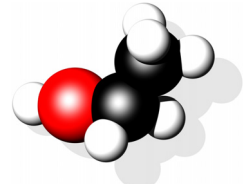


Als Lift-off-Medium ist Aceton nicht gut geeignet, da neben der (v. a. beim Erhitzen stark erhöhten) Brandgefahr bereits gelöste (Metall-)flitter dazu neigen, sich rasch wieder auf dem Substrat festzusetzen.

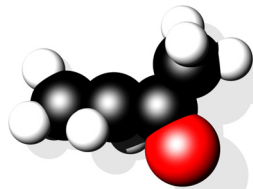
Butylacetat eignet sich als hoch siedendes Lösemittel neben PGMEA zur Verdünnung von AZ® und TI Fotolacken.



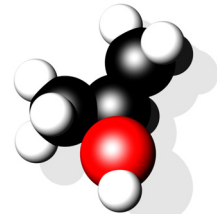
Ethanol wird zur Reinigung sowie als Additiv zum HF-basierten anodischen Ätzen für poröses Silicium verwendet.



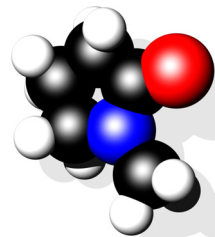
Ethylacetat eignet sich als hoch siedendes Lösemittel neben PGMEA zur Verdünnung von AZ® und TI Fotolacken.



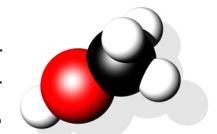
Isopropanol eignet sich nach einem vorherigen Aceton-Reinigungsschritt gut zur Substratreinigung für organische Verunreinigungen und Partikel. Weiter wird es als Additiv für anisotropes Si-Ätzen verwendet.



MEK (Ethylmethylketon) kann als niedrig siedendes Lösemittel zum Verdünnen von Sprühlacken eingesetzt werden, wo eine rasche Trocknung der aufgetragenen Fotolackschicht von Vorteil ist.

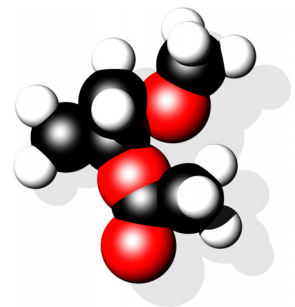


Methanol kann wegen seiner guten Lösekraft für verunreinigtes Aceton in einem dreistufigen Reinigungsprozess (Aceton → Methanol → Isopropanol) zur verbesserten Substratreinigung verwendet werden. Durch seine Giftigkeit sollte sein Einsatz jedoch mit den möglichen Vorteilen abgewogen werden.



NMP (1-Methyl-2-pyrrolidon) ist aufgrund seines geringen Dampfdrucks (kein rasches Antrocknen), der hohen Lösekraft und der geringen Resorptionsrate gelöster Partikel/gelifteter (Metall-)flitter ein hervorragend geeignetes Lift-off Medium, welches aufgrund des hohen Siedpunktes stark erhitzt werden kann. Aus gleichem Grund kann es (u. a. in wässriger Lösung) als organischer Stripper für Fotolacke eingesetzt werden.

PGMEA = AZ® EBR Solvent (Propylenglykolmonomethylethylacetat bzw. 1-Methoxy-2-propyl-acetat) ist aufgrund seiner geringen Neigung zur Partikelbildung und seines geringen Dampfdrucks das Hauptlösemittel bzw. der geeignete Verdünner aller AZ® und TI Fotolacke und eines der wenigen, welches zu deren weiteren Verdünnung geeignet ist. Weiterhin wird es nach dem Aufschleudern von Fotolacken zur Randwallentfernung eingesetzt.



Unsere Gebindegrößen, Qualitätsstufen und Spezifikationen

Wir bieten alle aufgeführten Lösemittel außer Butylacetat und Ethanol in VLSI-Qualität an. Aceton, Isopropanol und NMP erhalten Sie zusätzlich in ULSI-Qualität. Falls Sie weitere Lösemittel in ULSI Qualität beziehen möchten, lassen Sie es uns bitte wissen!

Datenblätter mit Spezifikationen für die jeweiligen Qualitätsstufen senden wir Ihnen gerne auf Anfrage.

Sämtliche aufgeführten Lösemittel sind in 2.5 L Gebinden erhältlich. Größere Gebinde auf

Anfrage. Die meisten Stoffe aus unserer regulären Produktpalette sind generell Lagerware und werden in Deutschland innerhalb 3-5 Werktagen (innerhalb 48 Stunden auf Anfrage) versandt. Lieferzeiten ins Ausland auf Anfrage.

Kontakt

Ihre Anfrage für ein unverbindliches Angebot richten Sie bei Interesse bitte an:

E-mail: sales@microchemicals.eu
Fon: +49 (0)731 36080 409
Fax: +49 (0)731 36080 908

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.