

LAGERUNG UND HANDHABUNG VON FOTOLACKEN UND HILFSSTOFFEN

Fotochemikalien sind üblicherweise mit einem Haltbarkeitsdatum ausgestattet, innerhalb dessen sie unter den vorgegebenen Lagerbedingungen ihre Spezifikationen einhalten. Dieses Kapitel beschreibt, über welche Mechanismen und mit welchen Auswirkungen verschiedene Fotochemikalien und Hilfsstoffe altern, und was deshalb bei der Lagerung und Handhabung beachtet werden sollte, um mit ihnen über einen möglichst langen Zeitraum reproduzierbar arbeiten zu können.

Das Haltbarkeitsdatum

Die Bedeutung des Haltbarkeitsdatums

Vom Zeitpunkt der Produktion an unterliegen Flüssigchemikalien durch chemische Reaktionen einem Alterungsprozess, wodurch sich die Zusammensetzung des Produktes stetig ändert. Bei Positivlacken dominiert hierbei meist der Zerfall der fotoaktiven Substanzen, bei Negativlacken finden Quervernetzungs-Reaktionen des Harzes statt und bei Entwicklern eine graduelle Neutralisation durch Eindringen von CO₂ durch die Gebindewände. Zudem können sich aus den Gebinden Partikel und Fremdmetallionen im Produkt lösen was sich auf dessen Reinheitsgrad auswirkt.

Mit der Angabe des Haltbarkeitsdatums gibt der Hersteller an, wie lange unter den vorgegebenen Lagerbedingungen die Spezifikationen des Produktes hinsichtlich seiner Zusammensetzung, seinen Eigenschaften bei der Prozessierung und seinem Reinheitsgrad eingehalten werden können.

Prozessführung vor und nach Ablauf des Haltbarkeitsdatums

Da es sich bei allen Alterungsprozessen um stetige Änderungen der Produkteigenschaften handelt bedeutet das Haltbarkeitsdatum keineswegs, dass ein Produkt bis dahin unverändert und danach gar nicht mehr eingesetzt werden kann.

Vielmehr kann es bei sehr kritischen Prozessen mit engem Parameterfenster, oder am Rand des optimalen Parameterfensters gefahrenen Prozessen notwendig sein, schon vor Ablauf des Haltbarkeitsdatums bestimmte Parameter wie die Belichtungsdosis oder Entwicklungsdauer von Fotolacken nachzuregeln.

Sehr unkritische Prozesse hingegen können es grundsätzlich erlauben, dafür eingesetzte Fotochemikalien auch deutlich über deren angegebenes Haltbarkeitsdatum hinaus ohne signifikante Auswirkung auf das Ergebnis einzusetzen.

Temperaturgrenzen während der Lagerung

Lagertemperatur und Alterung

Das angegebene Haltbarkeitsdatum bezieht sich stets auf einen bestimmten Temperaturbereich während der Lagerung. Darüber hinaus gehende Temperaturen können dazu führen, dass bestimmte Parameter bereits vor Ablauf der nominellen Resthaltbarkeit außerhalb der angegebenen Spezifikationen liegen. Kühlere Temperaturen hingegen können die Alterung und damit die Drift der Prozessparameter verlangsamen.

Fotolacke

Die Auswirkungen zu hoher Lagertemperaturen von Fotolacken entsprechen einer beschleunigten Alterung. Bei unkritischen Lacken oder/und Prozessen mit breitem Parameterfenster ist eine Lagerung bei Raumtemperatur meist vertretbar.

Bei hinsichtlich Reproduzierbarkeit kritischen Prozessen, besonders wärmeempfindlichen Fotolacken oder der Vorgabe, den Lack auch über die nominelle Resthaltbarkeit hinaus verwenden zu können, sollte eine Lagertemperatur von 5 - 10 °C angestrebt werden (sofern der Hersteller nicht noch geringere Temperaturen vorgibt).

Gekühlte Gebinde müssen jedoch vor dem Öffnen der Umgebungstemperatur angeglichen werden (z. B. am Abend vor der Prozessierung aus dem Kühlschrank nehmen), um beim Öffnen des Gebindes die Bildung von Kondenswasser in der Lackflasche, welches den Lack schädigen kann, zu verhindern. Bei kontinuierlichem Verbrauch kann es daher sinnvoll sein, eine separate Abfüllung in ein kleineres Gebinde bei Raumtemperatur vorzuhalten und aufzubrauchen während das größere Originalgebilde gekühlt gelagert wird.

Entwickler und Remover

Bei wässrigen Entwicklerlösungen sollte lediglich ein Einfrieren verhindert werden, während ein moderates und nicht langfristiges Überschreiten der empfohlenen Lagertemperatur die Produkteigenschaften in der Regel nicht negativ beeinflusst.

Kälteempfindliche Produkte

Das Lösemittel DMSO (Dimethylsulfoxid) besitzt einen Schmelzpunkt knapp unter Raumtemperatur, kann also bereits bei Lagerung in kühleren Räumen einfrieren. Ein Auftauen kann mehrere Tage erfordern, danach ist das Produkt jedoch unverändert einsetzbar.

Gepufferte Flusssäure (BOE) kristallisiert je nach HF-Konzentration in kühler Umgebung aus, was durch ein mehrtägiges moderates Erwärmen grundsätzlich reversibel, jedoch wegen eventuell noch vorhandenen kleinen Kristallen welche sich auf dem Substrat absetzen können jedoch nicht unproblematisch ist.

Lichtbedingungen

Warum Gelblicht?

Die für die Fotoreaktion verantwortlichen Absorptionsbanden üblicher DNQ-basierter Fotolacke liegen im Bereich von 320 - 450 nm Wellenlänge und damit auch deutlich im kurzwelligen sichtbaren blauen und – mit bereits deutlich geringerer Empfindlichkeit – grünen Spektralbereich (vgl. Abb. 40).

Selbst bei reinen i-line (365 nm) Lacken besteht eine Restempfindlichkeit für blaues Licht, die v. a. bei quervernetzenden Negativlacken oder chemisch verstärkten, entsprechend hoch empfindlichen Positivlacken kritisch sein kann.

Deshalb kann nicht nur der UV-Anteil von Sonnen- oder blauem Himmelslicht, sondern auch weißes Kunstlicht aus z. B. weißen Leuchtstoffröhren oder LEDs Fotolack unbeabsichtigt belichten, wenn keine geeignete Abschirmung durch Filter mit einer ausreichend starken Absorption für Wellenlängen unter ca. 520 nm erfolgt (vgl. Abb. 42).

Lagerung von Gebinden

AZ® und TI Fotolacke werden in Lichtschutzflaschen ausgeliefert, so dass der Lack beim Transport und der Lagerung auch bei entfernter Umverpackung vor Weißlicht geschützt ist. Direkte Sonnenstrahlung sollte allerdings aus Gründen der damit verbundenen Erwärmung des Gebindes und des darin befindlichen Lacks vermieden werden.

Bei Entwicklern, Removern, Lösemitteln und Ätzchemikalien sind die Lichtbedingungen unkritisch, soweit in den jeweiligen Datenblättern nicht anders vermerkt.

Lagerung belackter Substrate

Die Handhabung und Lagerung belackter Substrate darf zur Vermeidung einer ungewollten Belichtung nur unter geeigneten Lichtbedingungen erfolgen. Positivlacke würden sonst im Entwickler einen erhöhten Abtrag an den Stellen zeigen die beim eigentlichen Belichten durch die Fotomaske geschützt waren, Negativlacke dort quervernetzen wo keine Quervernetzung statt finden soll.

Entwickelte Positivlackstrukturen sind dann vor ungeeigneten Lichtbedingungen zu schützen, wenn eine maximale alkalische Stabilität der Fotolackmaske für z. B. nasschemisches Ätzen oder die galvanische Abscheidung erforderlich ist, da ein (unfreiwilliges) Belichten die Löslichkeit dieser Lackstrukturen in alkalischen Medien erhöht wie es ja die Grundlage für den Entwicklungsvorgang darstellt. Gleiches gilt bei der Verwendung

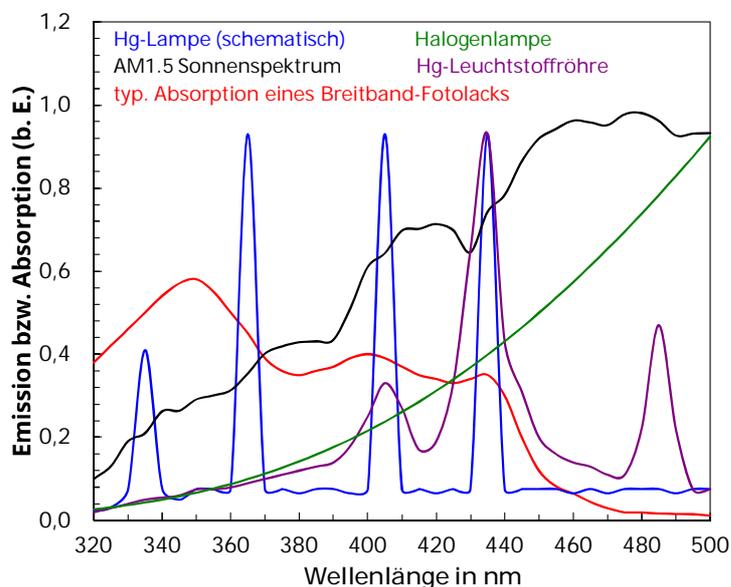


Abb. 41: Die Emissionsspektren verschiedener Lichtquellen sowie das Absorptionsspektrum eines Breitband-Fotolacks im kurzwelligen sichtbaren und nahen ultravioletten Spektralbereich

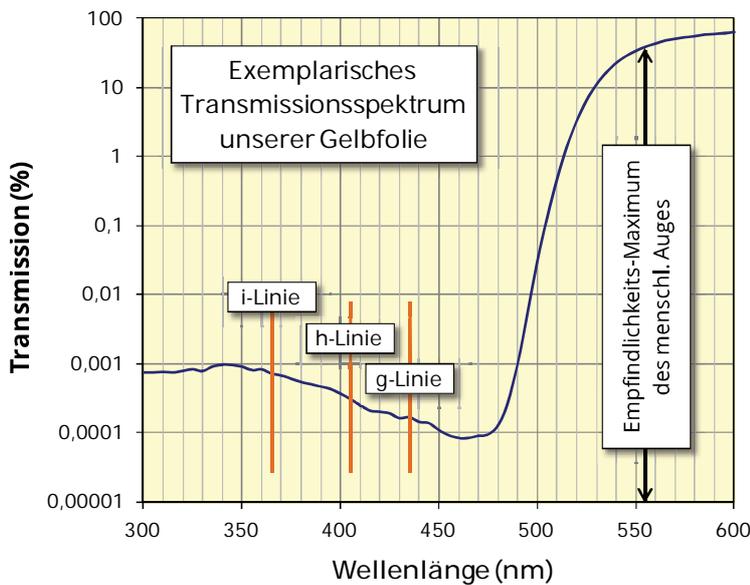


Abb. 42: Links oben: Unsere selbstklebende Gelbfolie mit (temporärer) Trägerfolie für den Einsatz auf z. B. Fensterscheiben oder flächigen Lichtquellen.

Rechts oben: Die gleiche Gelbfolie, montiert in eine Kunststoffhülse mit Endkappen zur Filterung des Lichts weißer Leuchtstoffröhren.

Links: Eine exemplarische Messung der spektralen Transmission unserer Gelbfolie zeigt eine ausreichende Transmission ab Wellenlängen für welche das menschliche Auge besonders empfindlich ist, gleichzeitig eine Blockade des Spektralbereichs welcher g-, h- und i-line empfindliche Fotolacke belichten kann, um mehrere Größenordnungen bis nahe an die Nachweisgrenze.

von im Positivmodus prozessierten Umkehrlacken.

Beurteilung verschiedener Weißlicht-Quellen

Tab. 3 zeigt, unter welchen Beleuchtungsszenarien nach welchen Zeiträumen Fotolackschichten mehr oder weniger kritische Belichtungs Dosen erhalten. Sowohl die Absorption eines beispielhaft gewählten, 2 µm dicken, bei g-, h- i-line empfindlichen Breitbandlacks als auch die spektrale Verteilung und Intensität der Einstrahlung der aufgeführten Lichtquellen sollen hierbei nur als grobe Abschätzung dienen, die Auswirkung nicht optimaler Lichtverhältnisse auf die Fotolackprozessierung zu beurteilen.

Lichtquelle (r.) und Dauer (u.)	Typ. 350 W Mask-Aligner	Direktes Sonnenlicht	Himmelslicht (Mittag)	80 W Hg Leuchtstoffröhre, 2 m Abstand	100 W Halogenlampe (2600 K), 2 m Abstand
1 Sekunde	25 mJ/cm ²	12 mJ/cm ²	1.2 mJ/cm ²	0.075 mJ/cm ²	0.009 mJ/cm ²
10 Sekunden	250 mJ/cm ²	116 mJ/cm ²	12 mJ/cm ²	0.75 mJ/cm ²	0.092 mJ/cm ²
1 Minute	1.5 J/cm ²	0.70 J/cm ²	72 mJ/cm ²	4.5 mJ/cm ²	0.55 mJ/cm ²
10 Minuten	15 J/cm ²	7 J/cm ²	0.72 J/cm ²	45 mJ/cm ²	5.5 mJ/cm ²
1 Stunde	90 J/cm ²	42 J/cm ²	4.3 J/cm ²	271 mJ/cm ²	33 mJ/cm ²
24 Stunden	> 100 J/cm ²	> 100 J/cm ²	> 100 J/cm ²	6.5 J/cm ²	0.79 J/cm ²

Tab. 3: Eine Abschätzung der von typischen Positivlackschichten unter verschiedenen Lichtbedingungen für verschiedene Zeiten absorbierten Lichtdosen. Das Farbschema reicht von grün (für übliche Lacke und Prozesse unkritisch) über gelb und orange bis rot (durchbelichtet).

Wie die Abschätzung zeigt, können direktes Sonnenlicht wie auch das blaue Himmelslicht bereits nach wenigen Sekunden, weiße Leuchtstoffröhren mit ihrem hohen Blaulichtanteil bereits nach wenigen Minuten

Fotolackschichten mit kritischen, also in der Größenordnung der für eine Durchbelichtung notwendigen Lichtdosen belichten.

Mögliche Ursachen für unzureichendes Gelblicht

Viele kommerziell erhältliche Gelbfolien blocken kurzwelliges Licht nur unzureichend: Selbst eine Transmission kurzwelliger sichtbarer Strahlung von nur 0.1 % genügt, dass dadurch gefiltertes direktes Sonnenlicht in weniger als einer Stunde Fotolackschichten nahezu durchbelichtet.

Hinsichtlich ihrer Transmissionseigenschaften optimierte Filterfolien können mechanisch und chemisch altern: Bei Verwendung ungeeigneter Trägermaterialien können Folien durch die Wärmeentwicklung der Lichtquellen feinste Risse bekommen, welche kurzwelliges Licht transmittieren. UV-Strahlung aus älteren Hg Leuchtstoffröhren oder Tageslicht kann unzureichend stabile Farbstoffe in der Gelbfolie zersetzen und so ebenfalls deren Transmission für kurzwelliges Licht ansteigen lassen.

Schnelltest auf geeignete Gelblichtbedingungen

Sehen blaue Gegenstände in Ihrem Gelbraum bläulich, anstatt grau oder schwarz aus? Dies ist bereits ein deutlicher Hinweis auf unzureichende Gelblichtbedingungen.

Belastbare Ergebnisse liefert folgender Test: Belackten Sie ein Substrat und decken es nach dem Softbake zu einer Hälfte mit z. B. einer schwarzen Folie ab. Lagern Sie das auf diese Weise teilweise abgedeckte Substrat nun für einen Tag im Gelbraum an einer exponierten Stelle unter einer Leuchtstoffröhre oder in der Nähe eines Fensters. Geben Sie das Substrat danach für 5 - 10 Minuten in einen für diesen Lack geeigneten Entwickler. Falls Sie feststellen, dass der vom Licht ungeschützte Bereich des Substrats einen (höheren) Lackabtrag aufweist als die abgedunkelte Fläche, deutet dies auf unzureichendes Gelblicht hin.

Unsere Gelbfolie und Filterröhren

Unsere Gelbfolie (als Fensterfolie oder fertig in Filterröhren für Leuchtstoffröhren eingearbeitet, s. Abb. 42) blockt den Spektralbereich unter 520 nm Wellenlänge zuverlässig ab und zeigt gleichzeitig eine ausreichend hohe Transmission bei größeren Wellenlängen, womit sie für den Einsatz in Reinräumen zur Verarbeitung aller gängigen, zwischen 320 und 440 nm empfindlichen Fotolacke bestens geeignet ist.

Umfüllung und Verdünnen von Fotolacken

Umfüllen von Fotolacken

Wir bieten von fast allen Fotolacken auch 250 ml, 500 ml und 1.000 ml Gebinde an, von höherpreisigen Lacken auch 100 ml Gebinde. Soll dennoch in kleinere Gefäße umgefüllt werden, empfiehlt sich ein vorheriger zweistufiger Reinigungsprozess der Gefäße mittels 1. Aceton (entfernt organische Verunreinigungen) und 2. Isopropanol (spült verunreinigtes Aceton rückstandsfrei ab). Das vergleichsweise langsam verdampfende Isopropanol kann den Fotolack schädigen und muss daher vor dem Befüllen mit Lack aus dem Behälter rückstandsfrei verdunstet sein.

Zum Umfüllen und Dispensieren von Fotolacken dürfen nur geeignete Kunststoffe (ungefärbtes Teflon, HD-PE ohne Weichmacher) oder Natrium-arme (low-sodium) Glasbehälter verwendet werden. Zwischen Umfüllung und Beschichtung von Lacken empfiehlt sich eine Wartezeit von – je nach Viskosität – bis zu einigen Stunden, um bei der Umfüllung unvermeidlich eingetragene Luftbläschen ausgasen zu lassen, welche zu Defekten in der aufgetragenen Lackschicht führen würden (vgl. Abschnitt 10.5 auf Seite 50).

Verdünnung von Fotolacken

Wir bieten von fast allen Lackfamilien unterschiedliche Viskositäten, und für die Sprüh- oder Tauchbelackung fertig angesetzte Verdünnungen an. Soll ein Lack dennoch weiter verdünnt werden, ist auf die Verwendung geeigneter Lösemittel zu achten. Wegen ihrem geringen Dampfdruck und ihrer Kompatibilität zu Fotolacken empfehlen sich PGMEA (= AZ[®] EBR Solvent), Butylacetat oder Ethyllactat. Sollen für z. B. die Sprüh- oder Tauchbelackung niedersiedende Lösemittel zugesetzt werden, eignen sich Aceton oder MEK. Nicht als Verdüner für Lacke geeignet bzw. zu empfehlen sind Alkohole wie Isopropanol, Ethanol oder Methanol.

Nicht alle Lacke lassen sich problemlos verdünnen. Niedrig viskose, Fotoinitiator-reiche Lacke wie der AZ[®] 1505, 1512HS oder 6612 reagieren darauf mit rascher Partikelbildung, während bei Dicklacken wie dem AZ[®] 4562 oder 9260 auch eine stärkere Verdünnung meist unkritisch ist.

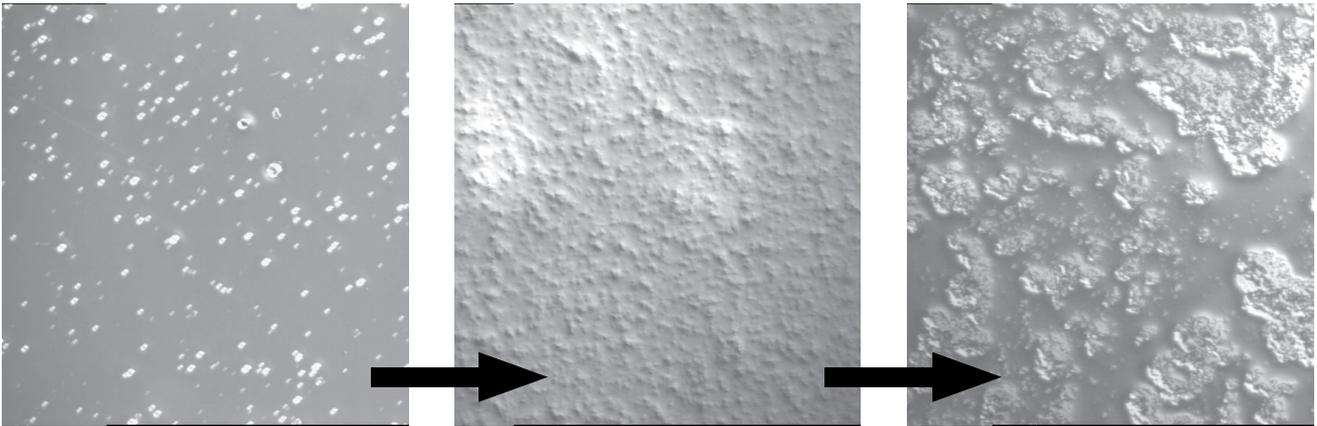


Abb. 43: Viele Positivlacke bilden mit (von links nach rechts) zunehmender Alterung immer mehr und größere Partikel. Nach dem Aufschleudern des gealterten Lacks zeigt sich dem Auge eine matte Lackoberfläche, durch das Lichtmikroskop obiges Erscheinungsbild (jeder Ausschnitt ca. 500 x 500 µm).

Jedoch beschleunigt auch bei diesen unkritischen Lacken eine Verdünnung die Lackalterung. Deshalb ist es generell ratsam, nur die Menge an Lack zu verdünnen, welche sich in einem Zeitraum von wenigen Tagen aufbrauchen lässt.

Um eine zu rasche Partikelbildung verdünnter Lacke zu vermeiden ist beim Verdünnen grundsätzlich darauf zu achten, durch rasches Durchmischen die hochverdünnte Grenzfläche von Fotolack und Lösemittel so kurz wie möglich bestehen zu lassen. Nach dem Verdünnen sollte der Lack einige Stunden ruhen, um eingebrachte Luftbläschen ausgasen zu lassen, welche zu Defekten in der Lackschicht führen würden.

Alterung von Fotolacken: Auswirkungen

Partikelbildung

DNQ-basierte Positiv- und Umkehrlacke neigen bei Überlagerung zur allmählichen Partikelbildung. Nach der Belackung zeigt sich mit dem bloßen Auge zunächst eine raue Lackoberfläche, bis im fortgeschrittenen Stadium die Belackung zunehmend inhomogen wird (starke Welligkeit, Lackabriss hinter größeren Partikeln, Abb. 43).

Von dieser Alterungserscheinung sind manche niederviskose und Fotoinitiator-reiche Dünnlacke wie die AZ[®] 6600 oder 1500 Serie tendenziell stärker betroffen als Dicklacke.

Da dem Lack durch das Ausfällen von Fotoinitiator dieser fehlt, sinkt die Entwicklungsrate bzw. steigt der Dunkelabtrag beim Entwickeln, weshalb eine Filtration von Fotolack mit gebildeten Partikeln bei der Prozessierung nicht zum gleichen Ergebnis führt wie die Verwendung eines frischen Fotolacks.

Verlust an Fotoinitiator bei Positivlacken

Der Fotoinitiator von Positiv-, Umkehr- und einigen Negativlacken zerfällt chemisch auch bei der empfohlenen Lagertemperatur über Monate und Jahre hinweg allmählich.

Bei Positivlacken bedeutet dieser Verlust an Fotoinitiator eine geringere Entwicklungsrate und einen höheren Dunkelabtrag (da unbelichteter Fotoinitiator als Inhibitor die alkalische Löslichkeit verringert, s. Abb. 39 auf Seite 26), somit einen geringeren Kontrast. Darunter leidet nicht nur die Strukturtreue und Flankenteilheit der entwickelten Strukturen, auch lassen sich schmale Strukturen immer schwieriger öffnen. Der aus dem Fotoinitiator freigesetzte Stickstoff löst sich im Lack und kann beim Beschichten Bläschen bilden, wenn die Lackflasche über einen längeren Zeitraum verschlossen war und sich der Stickstoff so anreichern konnte.

Bei Umkehrlacken im Negativmodus und bei Negativlacken ist mit geringerer Fotoinitiator-Konzentration die Umkehr- bzw. Quervernetzung schwächer ausgeprägt, wodurch die belichteten Lackbereiche vom Entwickler stärker angegriffen werden. Die Lackstrukturen können sich dadurch in verschiedener Weise verändern: Bei bis zum Substrat vollständig belichteten Umkehr- und Negativlacken werden senkrechte oder unterschneidene Lackflanken durch den stärkeren Angriff des Entwicklers zunehmend positiv. Bei schwach belichteten Umkehr- und Negativlacken kann in Substratnähe durch die geringe Lichtdosis die Umkehrreaktion bzw. Quervernetzung so schwach ausfallen, dass der Lackabtrag im Entwickler vor allem in Substratnähe

erhöht und mögliche Ursache für das Ablösen kleiner oder schmaler Strukturen im Entwickler ist.

Quervernetzungs-Reaktionen bei Negativlacken

In überlagerten Negativlacken wie z. B. dem AZ® 15 nXT oder Umkehrlacken wie z. B. dem AZ® 5214E können die darin enthaltenen Quervernetzer das Harz während der Lagerung beginnen zu vernetzen, wodurch die Entwicklungsrate des nicht belichteten Negativlacks bzw. flutbelichteten Umkehrlacks abnimmt. Darunter leidet nicht nur die Strukturtreue und Flankensteilheit der entwickelten Strukturen, auch lassen sich schmale Strukturen immer schwieriger öffnen.

Die teilweise Quervernetzung des Harzes verringert auch die Entfernbarekeit der Lackschicht am Ende des Litho-Prozesses: So treten beim Strippen von überlagertem AZ® 5214E oftmals schwer lösliche Rückstände auf dem Substrat auf.

Verfärbung

Bei einem Chargenwechsel von Positiv- und Umkehrlacken fällt gelegentlich ein anderer (meist hellerer) Farbton des frischeren Lacks auf.

Das allmähliche Dunkeln des Fotolacks beruht auf der Bildung hoch absorbierender Farbstoffe durch die Veresterung des Fotoinitiators mit dem Harz, hat jedoch keinen signifikanten Einfluss auf die Prozessierung und Performance des Lacks: Bereits minimale Spuren derart umgewandelten Fotoinitiators färben den Lack im Sichtbaren stark, was die für die Belichtung ausschlaggebende UV-Absorption jedoch nicht signifikant beeinflusst.

Lackhaftung

Eine bei Überlagerung abnehmende Lackhaftung beruht auf allmählichen chemischen Veränderungen des Harzes, was in Grenzen bei diesbezüglich kritischen Prozessen über eine optimierte Substratvorbehandlung oder/und einem Hardbake kompensiert werden kann.

Da in diesem Stadium evtl. bereits auch andere Alterungserscheinungen des Lacks das Litho-Ergebnis verschlechtern, empfiehlt sich bei einer durch Lackalterung bedingten Haftungsverschlechterung die baldige Verwendung einer frischeren Lack-Charge.

Viskosität

Beim Öffnen von Lackgebinden verdampft eine geringe Menge des Lösemittels. Bereits 1% Lösemittelverlust erhöht die Viskosität und damit die durch Aufschleudern erzielte Schichtdicke deutlich (Abb. 44). Als Folge können die für eine Durchbelichtung und anschließende vollständige Durchentwicklung notwendigen Belichtungs Dosen ansteigen.

Durch den geringen Dampfdruck üblicherweise eingesetzter Lösemittel tritt dieser Effekt rein rechnerisch jedoch erst nach mehreren 100 Flaschenöffnungen mit je einem kompletten Austausch der darin befindlichen Lösemittelatmosphäre störend in Erscheinung und lässt sich selbst in diesem Fall oft über eine angepasste Schleuderdrehzahl kompensieren.

Entwickler: Alterung und Entwicklungsrate

Neutralisation durch CO₂

Die Alterung wässrig alkalischer, auf NaOH-, KOH- oder TMAH-basierter Entwickler beruht auf CO₂-Aufnahme aus der Luft, wodurch die Entwicklungsrate abnimmt. Deshalb empfiehlt sich deren Lagerung in gut verschlossenen Originalgebinden.

Bei offenen Entwicklerbädern minimiert eine N₂-Beaufschlagung die CO₂-Aufnahme. Ohne N₂-Beaufschlagung hängt die für reproduzierbare Entwicklungsraten mögliche Standzeit eines Entwick-

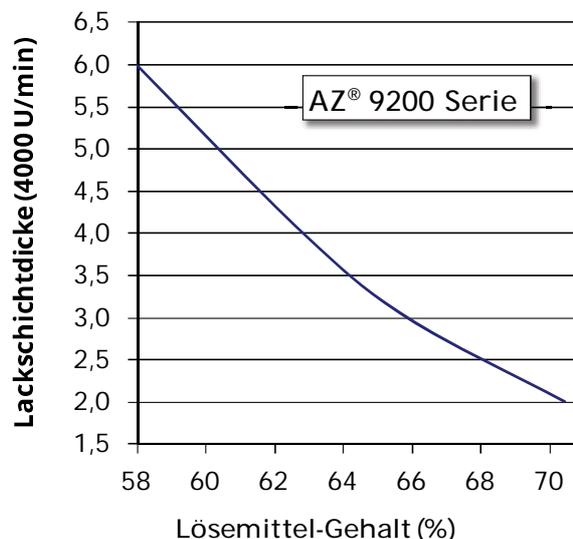


Abb. 44: Die durch Aufschleudern erzielte Lackschichtdicke in Abhängigkeit der Lösemittel-Konzentration im Fotolack.

lerbeckens v. a. vom Verhältnis der Oberfläche des Entwicklers zu dessen Volumen ab, weswegen bei kleinen Ansätzen im Becherglas die Aktivität des Entwicklers bereits nach wenigen Stunden nachlassen kann.

Der CO₂-Eintrag durch das beim Öffnen eines Gebindes mit Luft beaufschlagte Totvolumen eines Entwickler-Gebindes kann i. d. Regel vernachlässigt werden: Ca. $1.7 \cdot 10^{-5}$ mol/L CO₂ von Luft stehen ca. 0.25 mol/L OH⁻-Ionen in der Entwicklerflüssigkeit gegenüber, die deshalb erst bei sehr häufigem Öffnen des Gebindes oder/und einem prozentual sehr geringen Restvolumen des Entwicklers nennenswert vom CO₂ neutralisiert werden.

Chemische Puffer

Manche Entwickler (z. B. AZ® 400K oder AZ® 351B) enthalten chemische Puffer, welche die Abnahme des pH-Wertes durch CO₂-Eintrag auffangen und so – verglichen mit reinen NaOH/KOH Ansätzen – eine über längere Zeit konstante Entwicklungsrate erzielen. Die Erschöpfung des Entwicklers durch Lackanreicherung beim Entwicklungsvorgang wird dadurch jedoch nicht verlangsamt.

Lufttemperatur und Luftfeuchte während und nach der Belackung

Temperatur

Höhere Temperaturen verringern die Viskosität des Lacks und beschleunigen über eine erhöhte Verdunstungsrate des Lösemittels dessen Antrocknung, was sich auf die durch Aufschleudern oder Tauchbelackung erzielte Lackschichtdicke auswirkt.

Die zwischen Softbake und Belichtung v. a. bei dickeren Lackschichten entscheidende Dauer der Rehydrierung von Positivlacken (Kapitel 14) und deren Entwicklungsrate sind ebenfalls temperaturabhängig und wirken sich sowohl auf die Entwicklungsdauer als auch die erzielten Lackprofile aus.

Für reproduzierbare Litho-Prozesse empfiehlt sich daher eine möglichst konstant gehaltene Reinraumtemperatur.

Luftfeuchte

Eine hohe relative Luftfeuchte beschleunigt die H₂O-Adsorption auf den zu belackenden Substraten wodurch sich die Benetzung und Haftung des Fotolacks verschlechtern kann.

Nach erfolgter Belackung und Softbake verhindert eine zu geringe Luftfeuchte die bei vielen DNQ-basierten Positiv- und Umkehrlacken notwendige Rehydrierung (s. Abschnitt 14 auf Seite 66), was sich in einer stark verringerten Entwicklungsrate bis hin zur unvollständigen Durchentwicklung äußern kann. Als ein für die meisten Anwendungen sinnvoller Kompromiss empfehlen wir eine möglichst konstante relative Luftfeuchte von ca. 45 %.

Lagerung belackter Substrate

Unbelichtete Substrate

Die Lagerung belackter Substrate ist grundsätzlich auch über Monate hinweg unkritisch, solange sie ausreichend vor Partikeln und chemischer Kontamination aus der Luft geschützt sind. Wie in Abschnitt 7.3 im Detail beschrieben, müssen belackte Substrate auch vor unzureichenden Lichtbedingungen wie Weißlicht geschützt werden: Die Empfindlichkeit vieler DNQ-basierter Fotolacken liegt nicht nur im nahen ultravioletten sondern auch im kurzwelligen, sichtbaren Spektralbereich, weswegen Tageslicht wie auch künstliche Lichtquellen durch entsprechende Filterfolien mit einer Absorption von Wellenlängen < 520 nm abgeschirmt werden müssen (Abb. 42 auf Seite 32).

Belichtete Substrate

Die Zeitspanne zwischen dem Belichten von Fotolack und dessen Entwicklung ist hinsichtlich einer homogenen Entwicklungsrate kritischer als die Zeit zwischen Softbake und Belichtung (abgesehen vom Thema Rehydrierung, s. Kapitel 14 auf Seite 66). Für die meisten Lacke sind Wartezeiten von Stunden oder Tagen möglich, wenn auch nicht empfohlen. Beim in dieser Hinsicht vergleichsweise kritischen AZ® 15 nXT sollte die Entwicklung nicht länger als wenige Minuten nach dem der Belichtung folgenden Backschritt stattfinden.

Unsere Fotolacke: Anwendungsbereiche und Kompatibilitäten

Anwendungsbereiche ¹		Lackserie	Fotolacke	Schichtdicke ²	Empfohlene Entwickler ³	Empfohlene Remover ⁴
Positiv	Hohe Haftung für nasschemisches Ätzen, kein Fokus auf senkrechte Lackflanken	AZ [®] 1500	AZ [®] 1505 AZ [®] 1512 HS AZ [®] 1514 H AZ [®] 1518	≈ 0,5 µm ≈ 1,0 - 1,5 µm ≈ 1,2 - 2,0 µm ≈ 1,5 - 2,5 µm	AZ [®] 351B, AZ [®] 326 MIF, AZ [®] 726 MIF, AZ [®] Developer	AZ [®] 100 Remover TechniStrip [®] P1316 TechniStrip [®] P 1331
		AZ [®] 4500	AZ [®] 4533 AZ [®] 4562	≈ 3 - 5 µm ≈ 5 - 10 µm	AZ [®] 400K, AZ [®] 326 MIF, AZ [®] 726 MIF, AZ [®] 826 MIF	
		AZ [®] P4000	AZ [®] P4110 AZ [®] P4330 AZ [®] P4620 AZ [®] P4903	≈ 1 - 2 µm ≈ 3 - 5 µm ≈ 6 - 20 µm ≈ 10 - 30 µm	AZ [®] 400K, AZ [®] 326 MIF, AZ [®] 726 MIF, AZ [®] 826 MIF	
		AZ [®] PL 177	AZ [®] PL 177	≈ 3 - 8 µm	AZ [®] 351B, AZ [®] 400K, AZ [®] 326 MIF, AZ [®] 726 MIF, AZ [®] 826 MIF	
	Sprühbelackung	AZ [®] 4999		≈ 1 - 15 µm	AZ [®] 400K, AZ [®] 326 MIF, AZ [®] 726 MIF, AZ [®] 826 MIF	
	Tauchbelackung	MC Dip Coating Resist		≈ 2 - 15 µm	AZ [®] 351B, AZ [®] 400K, AZ [®] 326 MIF, AZ [®] 726 MIF, AZ [®] 826 MIF	
	Steile Flanken, hohe Auflösung und großes Aspektverhältnis für z. B. Trockenätzen und Galvanik	AZ [®] ECI 3000	AZ [®] ECI 3007 AZ [®] ECI 3012 AZ [®] ECI 3027	≈ 0,7 µm ≈ 1,0 - 1,5 µm ≈ 2 - 4 µm	AZ [®] 351B, AZ [®] 326 MIF, AZ [®] 726 MIF, AZ [®] Developer	
		AZ [®] 9200	AZ [®] 9245 AZ [®] 9260	≈ 3 - 6 µm ≈ 5 - 20 µm	AZ [®] 400K, AZ [®] 326 MIF, AZ [®] 726 MIF	
Hoher Erweichungspunkt und hochauflösend für z. B. Trockenätzen	AZ [®] 701 MiR	AZ [®] 701 MiR (14 cPs) AZ [®] 701 MiR (29 cPs)	≈ 0,8 µm ≈ 2 - 3 µm	AZ [®] 351B, AZ [®] 326 MIF, AZ [®] 726 MIF, AZ [®] Developer		
Positiv (chem. verstärkt)	Steile Flanken, hohe Auflösung und großes Aspektverhältnis für z. B. Trockenätzen und Galvanik	AZ [®] XT	AZ [®] 12 XT-20PL-05 AZ [®] 12 XT-20PL-10 AZ [®] 12 XT-20PL-20 AZ [®] 40 XT	≈ 3 - 5 µm ≈ 6 - 10 µm ≈ 10 - 30 µm ≈ 15 - 50 µm	AZ [®] 400K, AZ [®] 326 MIF, AZ [®] 726 MIF	AZ [®] 100 Remover TechniStrip [®] P1316 TechniStrip [®] P1331
		AZ [®] IPS 6050		≈ 20 - 100 µm		
Image reversal	Hoher Erweichungspunkt und unterschrittene Lackprofile für Lift-off	AZ [®] 5200	AZ [®] 5209 AZ [®] 5214	≈ 1 µm ≈ 1 - 2 µm	AZ [®] 351B, AZ [®] 326 MIF, AZ [®] 726 MIF	TechniStrip [®] Micro D2 TechniStrip [®] P1316 TechniStrip [®] P1331
		TI	TI 35ESX TI xLift-X	≈ 3 - 4 µm ≈ 4 - 8 µm		
Negativ (quervernetzend)	Unterschnittene Lackprofile und dank Quervernetzung kein thermisches Erweichen für Lift-off	AZ [®] nLOF 2000	AZ [®] nLOF 2020 AZ [®] nLOF 2035 AZ [®] nLOF 2070	≈ 1,5 - 3 µm ≈ 3 - 5 µm ≈ 6 - 15 µm	AZ [®] 326 MIF, AZ [®] 726 MIF, AZ [®] 826 MIF	TechniStrip [®] NI555 TechniStrip [®] NF52 TechniStrip [™] MLO 07
		AZ [®] nLOF 5500	AZ [®] nLOF 5510	≈ 0,7 - 1,5 µm		
	Hohe Haftung, steile Lackflanken und große Aspektverhältnisse für z. B. Trockenätzen und Galvanik	AZ [®] nXT	AZ [®] 15 nXT (115 cPs) AZ [®] 15 nXT (450 cPs)	≈ 2 - 3 µm ≈ 5 - 20 µm	AZ [®] 326 MIF, AZ [®] 726 MIF, AZ [®] 826 MIF	
AZ [®] 125 nXT			≈ 20 - 100 µm	AZ [®] 326 MIF, AZ [®] 726 MIF, AZ [®] 826 MIF		

¹ Theoretisch können alle Lacke für nahezu alle Anwendungen eingesetzt werden. Mit dem Anwendungsbereich sind hier die besonderen Eignungen der jeweiligen Lacke gemeint.
² Mit Standardequipment unter Standardbedingungen erzielbare und prozessierbare Lackeschichtdicke. Manche Lacke können für geringere Schichtdicken verdünnt werden, mit entsprechendem Mehraufwand sind auch dickere Lackeschichten erziel- und prozessierbar.
³ Metallionenfremde (MIF-) Entwickler sind deutlich teurer und - dann sinnvoll, wenn metallionenfremd entwickelt werden muss

Unsere Entwickler: Anwendungsbereiche und Kompatibilitäten

Anorganische Entwickler

(typischer Bedarf bei Standard-Prozessen: ca. 20 L Entwickler je L Fotolack)

AZ[®] Developer basiert auf Na-Phosphat und Na-Metasilikat, ist auf minimalen Aluminiumabtrag optimiert und wird 1 : 1 verdünnt in DI-Wasser für hohen Kontrast bis unverdünnt für hohe Entwicklungsraten eingesetzt. Der Dunkelabtrag ist verglichen mit anderen Entwicklern etwas höher.

AZ[®] 351B basiert auf gepufferter NaOH und wird üblicherweise 1 : 4 mit Wasser verdünnt angewandt, für Dicklacke auf Kosten des Kontrasts bis ca. 1 : 3

AZ[®] 400K basiert auf gepufferter KOH und wird üblicherweise 1 : 4 mit Wasser verdünnt angewandt, für Dicklacke auf Kosten des Kontrasts bis ca. 1 : 3

AZ[®] 303 speziell für den AZ[®] 111 XFS Fotolack basiert auf KOH / NaOH und wird üblicherweise 1 : 3 - 1 : 7 mit Wasser verdünnt angewandt, je nach Anforderung an Entwicklungsrate und Kontrast.

Metallionenfremde Entwickler (TMAH-basiert)

(typischer Bedarf bei Standard-Prozessen: ca. 5 - 10 L Entwicklerkonzentrat je L Fotolack)

AZ[®] 326 MIF ist eine 2.38 %ige wässrige TMAH- (TetraMethylAmmoniumHydroxid) Lösung.

AZ[®] 726 MIF ist 2.38 % TMAH in Wasser, mit zusätzlichen Netzmitteln zur raschen und homogenen Benetzung des Substrates z. B. für die Puddle-Entwicklung.

AZ® 826 MIF ist 2.38 % TMAH in Wasser, mit zusätzlichen Netzmitteln zur raschen und homogenen Benetzung des Substrates z. B. für die Puddle-Entwicklung und weiteren Additiven zur Entfernung schwer löslicher Lackbestandteile (Rückstände bei bestimmten Lackfamilien), allerdings auf Kosten eines etwas höheren Dunkelabtrags.

Unsere Remover: Anwendungsbereiche und Kompatibilitäten

AZ® 100 Remover ist ein Amin-Lösemittel Gemisch und Standard-Remover für AZ® und TI Fotolacke. Zur Verbesserung seiner Performance kann AZ® 100 Remover auf 60 - 80°C erhitzt werden. Da der AZ® 100 Remover mit Wasser stark alkalisch reagiert eignet er sich für diesbezüglich empfindliche Substratmaterialien wie z. B. Cu, Al oder ITO nur wenn eine Kontamination mit Wasser ausgeschlossen werden kann.

TechniStrip® P1316 ist ein Remover mit sehr starker Lösekraft für Novolak-basierte Lacke (u. a. alle AZ® Positivlacke), Epoxy-basierte Lacke, Polyimide und Trockenfilme. Bei typischen Anwendungstemperaturen um 75°C kann TechniStrip® P1316 auch z. B. durch Trockenätzen oder Ionenimplantation stärker quervernetzte Lacke rückstandsfrei auflösen. TechniStrip® P1316 kann auch im Sprühverfahren eingesetzt werden. Nicht kompatibel mit Au oder GaAs.

TechniStrip® P1331 ist im Falle alkalisch empfindlicher Materialien eine Alternative zum TechniStrip® P1316. Nicht kompatibel mit Au oder GaAs.

TechniStrip® NI555 ist ein Stripper mit sehr starker Lösekraft für Novolak-basierte Negativlacke wie dem AZ® 15 nXT und der AZ® nLOF 2000 Serie und sehr dicke Positivlacken wie dem AZ® 40 XT. TechniStrip® NI555 wurde dafür entwickelt, auch quervernetzte Lacke nicht nur abzulösen, sondern rückstandsfrei aufzulösen. Dadurch werden Verunreinigungen des Beckens und Filter durch Lackpartikel und -häutchen verhindert, wie sie bei Standard-Strippern auftreten können. Nicht kompatibel mit GaAs.

TechniClean™ CA25 ist ein Remover für post etch residue (PER) removal. Äußerst effizient beim selektiven Entfernen organo-metallischer Oxide von Al, Cu, Ti, TiN, W und Ni.

TechniStrip™ NF52 ist ein Sehr effizienter Remover für Negativlacke (Flüssiglacke als auch Trockenfilme). Durch seine Zusammensetzung und speziellen Additive kompatibel mit Metallen üblicherweise eingesetzt für BEOL interconnects oder WLP bumping.

TechniStrip™ Micro D2 ist ein Vielseitig einsetzbarer Stripper für Lift-off Prozesse oder generell dem Auflösen von Positiv- und Negativlacken. Seine Zusammensetzung zielt auf eine verbesserte Kompatibilität zu vielen Metallen sowie III/V Halbleitern.

TechniStrip™ MLO 07 Hoch-effizienter Remover für Positiv- und Negativlacke eingesetzt in den Bereichen IR, III/V, MEMS, Photonic, TSV mask und solder bumping. Kompatibel zu Cu, Al, Sn/Ag, Alumina und einer Vielzahl organischer Substrate.

Unsere Wafer und ihre Spezifikationen

Silicium-, Quarz-, Quarzglas und Glaswafer

Silicium-Wafer werden aus über das Czochralski- (CZ-) oder Floatzone- (FZ-) Verfahren hergestellten Einkristallen gefertigt. Die deutlich teureren FZ-Wafer sind in erster Linie dann sinnvoll, wenn sehr hochohmige Wafer (> 100 Ohm cm) gefordert werden welche über das CZ-Verfahren nicht machbar sind.

Quarzwafer bestehen aus einkristallinem SiO₂, Hauptkriterium ist hier die Kristallorientierung bzgl. der Waferoberfläche (z. B. X-, Y-, Z-, AT- oder ST-Cut)

Quarzglaswafer bestehen aus amorphem SiO₂. Sog. JGS2-Wafer sind im Bereich von ca. 280 - 2000 nm Wellenlänge weitgehend transparent, die teureren JGS1-Wafer bei ca. 220 - 1100 nm.

Unsere Glaswafer bestehen wenn nicht anders angegeben aus im Floatverfahren hergestelltem Borosilikatglas.

Spezifikationen

Für alle Wafer relevant sind Durchmesser, Dicke und Oberfläche (1- oder 2-seitig poliert). Bei Quarzglaswafern ist die Frage nach dem Material (JGS1 oder JGS2) zu klären, bei Quarzwafern die Kristallorientierung. Bei Silicium-Wafern gibt es neben der Kristallorientierung (<100> oder <111>) die Parameter Dotierung (n- oder p-Typ) sowie die elektrische Leitfähigkeit (in Ohm cm)

Prime- Test- und Dummy-Wafer

Bei Silicium-Wafern gibt neben dem üblichen „Prime-grade“ auch „Test-grade“ Wafer, die sich meist nur in einer etwas breiteren Partikelspezifikation von Prime-Wafern unterscheiden. „Dummy-Wafern“ erfüllen aus unterschiedlichen Gründen (z. B. sehr breite oder fehlenden Spezifizierung bestimmter Parameter, evtl. auch Reclaim-Wafer und solche völlig ohne Partikelspezifikation) weder Prime- noch Test-grade, können jedoch für z. B. Belackungstests oder das Einfahren von Equipment eine sehr preiswerte Alternative sein.

Unsere Silicium-, Quarz-, Quarzglas und Glaswafer

Eine ständig aktualisierte Liste der aktuell verfügbaren Wafer finden Sie hier:

☞ www.microchemicals.com/de/produkte/wafer/waferlist.html

Weitere Produkte aus unserem Portfolio

Galvanik

Elektrolyte und Hilfsstoffe für die elektrochemische Abscheidung von z. B. Gold, Kupfer, Nickel, Zinn oder Palladium: ☞ www.microchemicals.com/de/produkte/galvanik.html

Lösemittel (MOS, VLSI, ULSI)

Aceton, Isopropanol, MEK, DMSO, Cyclopentanon, Butylacetat, u. a.

☞ www.microchemicals.com/de/produkte/loesungsmittel.html

Säuren und Basen (MOS, VLSI, ULSI)

Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, KOH, TMAH, u. a.

☞ www.microchemicals.com/de/produkte/saeuren_basen.html

Ätzmischungen

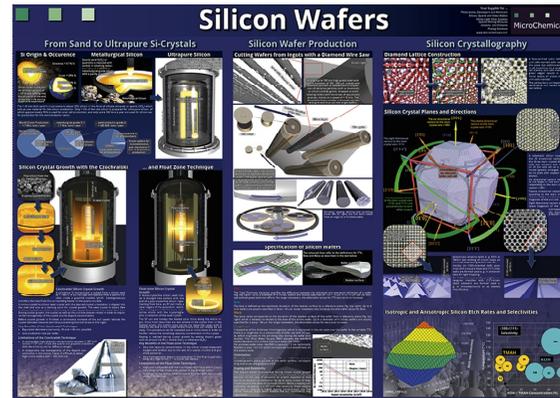
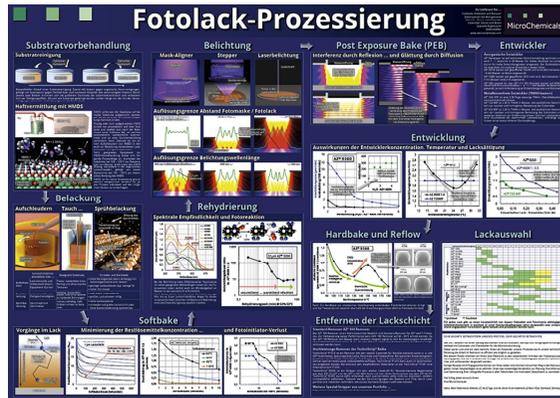
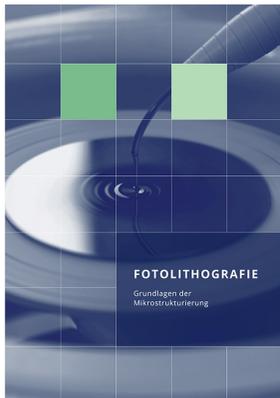
Für z. B. Chrom, Gold, Silicium, Kupfer, Titan, Titan / Wolfram u. a.

☞ www.microchemicals.com/de/produkte/aetzmischungen.html

Weiterführende Informationen

Technische Datenblätter: www.microchemicals.com/de/downloads/technische_datenblaetter/fotolacke.html
Sicherheitsdatenblätter: www.microchemicals.com/de/downloads/sicherheitsdatenblaetter/sicherheitsdatenblaetter.html

Unsere Lithografiebücher und -Poster



Wir sehen es als unsere Aufgabe, Ihnen möglichst alle Aspekte der Mikrostrukturierung anwendungsorientiert verständlich zu machen.

Diesen Anspruch umgesetzt haben wir derzeit mit unserem Buch **Fotolithografie** auf über 200 Seiten, sowie ansprechend gestalteten DIN A0 **Postern** für Ihr Büro oder Labor.

Beides senden wir Ihnen als unser Kunde gerne gratis zu (ggfalls. berechnen wir für außereuropäische Lieferungen Versandkosten):

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

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

Vielen Dank für Ihr Interesse!

Gewährleistungs- und Haftungsausschluss & Markenrechte

Alle in diesem Buch enthaltenen Informationen, Prozessbeschreibungen, Rezepturen etc. sind nach bestem Wissen und Gewissen zusammengestellt. Dennoch können wir keine Gewähr für die Korrektheit der Angaben übernehmen. Insbesondere bezüglich der Rezepturen für chemische (Ätz-)Prozesse übernehmen wir keine Gewährleistung für die korrekte Angabe der Bestandteile, der Mischverhältnisse, der Herstellung der Ansätze und deren Anwendung. Die sichere Reihenfolge des Mischens von Bestandteilen einer Rezeptur entspricht üblicherweise nicht der Reihenfolge ihrer Auflistung.

Wir garantieren nicht für die vollständige Angabe von Hinweisen auf (u. a. gesundheitliche, arbeitssicherheitstechnische) Gefahren, die sich bei Herstellung und Anwendung der Rezepturen und Prozesse ergeben. Die Angaben in diesem Buch basieren im Übrigen auf unseren derzeitigen Erkenntnissen und Erfahrungen. Sie befreien den Verwender wegen der Fülle möglicher Einflüsse bei Verarbeitung und Anwendung unserer Produkte nicht von eigenen Prüfungen und Versuchen. Eine Garantie bestimmter Eigenschaften oder die Eignung für einen konkreten Einsatzzweck kann aus unseren Angaben nicht abgeleitet werden. 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. Alle hier vorliegenden Beschreibungen, Darstellungen, Daten, Verhältnisse, Gewichte, etc. können sich ohne Vorankündigung ändern und stellen nicht eine vertraglich vereinbarte Produktbeschaffenheit dar. Etwaige Schutzrechte sowie bestehende Rechtsvorschriften sind vom Verwender unserer Produkte in eigener Verantwortung zu beachten.

Merck, Merck Performance Materials, AZ, the AZ logo, and the vibrant M are trademarks of Merck KGaA, Darmstadt, Germany

MicroChemicals GmbH
Nicolaius-Otto-Str. 39
89079, Ulm
Germany

Fon: +49 (0)731 977 343 0
Fax: +49 (0)731 977 343 29
e-Mail: info@microchemicals.net
Internet: www.microchemicals.net