

Resisttechnik – ein Beitrag der Chemie zur Elektronik

Von Hartmut Steppan, Gerhard Buhr und Hansjörg Vollmann*

Professor Klaus Weissermel zum 60. Geburtstag gewidmet

Hinter dem Wort „Elektronik“ zeichnet sich für viele der Umriss einer weiteren industriellen Revolution ab. Motor dieser Entwicklung ist der stürmische Fortschritt auf dem Gebiet integrierter Halbleiterschaltungen. Dabei müssen immer mehr und immer kleinere Strukturen auf der gleichen Fläche des Halbleiterkristalls untergebracht werden. Dieser Verkleinerungstrend hat nicht nur die integrierte Schaltung erfaßt, sondern auch deren Montagebasis, die Leiterplatte; integrierte Schaltungen mit 65 536 Speicherplätzen, d. h. mehr als 100 000 Einzelfunktionen auf einem weniger als 1 cm² großen Halbleiterscheibchen, gehören heute schon zum industriellen Standard. Diese Mikrowelt, deren Leistungsfähigkeit kaum noch überschaubar ist, fasziniert jeden naturwissenschaftlich-technisch Interessierten unmittelbar; die Rolle der Chemie beim Erschaffen dieser Welt wird erst bei näherer Betrachtung der Fertigungsverfahren deutlich: Kein mechanisches Werkzeug ist fein genug, keine Maschine hinreichend präzise und schnell, komplizierte Strukturen im Mikrometerbereich mit der geforderten Perfektion herauszuarbeiten. Die Chemie erst hat die Massenproduktion elektronischer Bauelemente und damit deren heutige weite Verbreitung ermöglicht. Auch die Zukunft elektronischer Bauteile wird von der Chemie entscheidend beeinflusst werden: Ob im Bereich der Photoresists für die Herstellung von Leiterplatten mit Leiterbahnbreiten unter 100 µm, ob bei der Überwindung der 1 µm-Barriere in der Halbleiterfertigung durch Einsatz von Elektronen- und Röntgenstrahl-Resists – Photo- und Strahlenchemie müssen neue Fertigungsverfahren entwickeln, und die Polymerchemie muß technisch verwertbare Materialien zur Verfügung stellen.

1. Einleitung

Am 14. April 1981 sitzt ein junger Mann in Frankfurt am Main in seinem Zimmer, er drückt auf einen Knopf, und im nächsten Augenblick erscheint auf dem Bildschirm seines Fernsehapparates in naturgetreuen Farben eine Lande-

bahn in Kalifornien. Im Blau des Himmels taucht ein kleiner Punkt auf, er wird größer, und in wenigen Minuten sieht der Beobachter auf dem Bildschirm, wie der Raumgleiter „Columbia“, der von seinem ersten Weltraumflug zurückkehrt, souverän und präzise einschwebt, auf der Landebahn aufsetzt und ausrollt, als gäbe es nichts Selbstverständlicheres auf der Welt. Der junge Mann in Frankfurt beobachtet das Aufsetzen des Raumgleiters in derselben Sekunde, in der die Landung tatsächlich in Kalifornien erfolgt, obwohl die Landebahn rund neuntausend Ki-

[*] Dr. H. Steppan, Dr. G. Buhr, Dr. H. Vollmann
Forschung Informationstechnik
Kalle Niederlassung der Hoechst AG
Postfach 35 40, D-6200 Wiesbaden 1

lometer von ihm entfernt liegt. Die Information erreicht ihn über einen Nachrichtensatelliten, der über dem Atlantik im Weltraum „geparkt“ ist.

Was uns hier in Erstaunen versetzt, ist das minutiöse Funktionieren einer Technologie, die heute im weitesten Sinne als Elektronik bezeichnet wird. Elektronik ist für viele heute ein Zauberwort, das als Verheißung und als Bedrohung zugleich empfunden wird.

Angewandte Elektronik begegnet uns zunehmend auf vielen Lebensgebieten, z. B. in Spielzeugen, in Uhren, im Auto, in Rechnern, in Datenverarbeitungsanlagen, im Bereich des Fernsehens und des Rundfunks oder im Herzschrittmacher. Betroffen ist neben der Kommunikationstechnik also überwiegend die Steuer- und Regeltechnik.

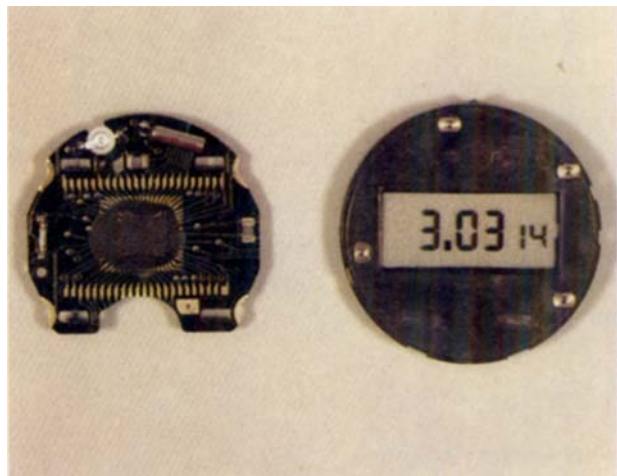


Fig. 1. Blick in das Innere einer Digital-Quarzuhr. Links: Integrierte Schaltung (mit Kunststoff umhülltes Chip) und andere Bauelemente, die auf einer Leiterplatte montiert sind, die die Kontakte für die Anzeige trägt. Rechts: Digitale Liquid-Crystal-Display-(LCD-)Anzeige.

Der Blick in das Innere einer Quarzuhr (Fig. 1) zeigt an einem einfachen Beispiel die wenigen, aber wichtigen Bestandteile dieses elektronischen Gerätes. Von zentraler Bedeutung ist die integrierte Schaltung, ein kleines Siliciumplättchen (Chip), in das auf einer Fläche von ca. 5×5 mm eine Vielzahl von Transistoren, Dioden, Widerständen, Kondensatoren und anderen elektronischen Funktionen eingebaut ist.

Die integrierte Schaltung trägt auch ein ganzes Netz von Leitungsbahnen, die die Einzelelemente auf dem Chip verbinden und in kleinen Kontaktstellen enden. Dünne Metalldrähte verbinden diese wiederum mit Kontakten auf der kleinen Leiterplatte, die ihrerseits den Kontakt mit den übrigen Bauelementen herstellt. Die Leiterplatte hat also eine Doppelfunktion: Sie ist einerseits Träger, d. h. Montagebasis für die Bauelemente, andererseits enthält sie die Leitungsbahnen zwischen diesen Bauelementen.

In diesem Beitrag wird auf die sogenannten Phototechniken näher eingegangen und auf die Chemie, auf der sie basieren; dies sind Techniken, welche die modernen Fertigungsverfahren von integrierten Schaltungen und von Leiterplatten erst ermöglicht haben.

Die Entdeckung des Transistoreffektes im Jahre 1947 durch Bardeen, Barttaint und Shockley schuf die Voraussetzung unserer heutigen Mikroelektronik. Der Transistor hat inzwischen praktisch überall die Elektronenröhre verdrängt.

Der zweite Meilenstein bei der technischen Entwicklung elektronischer Bauteile war die zehn Jahre später stattfindende Einführung der monolithisch integrierten Schaltkreise durch Kilby und Noyce; die Entwicklung des zugehörigen Fertigungsverfahrens, der Planartechnologie, leitet das eigentliche Zeitalter der Mikroelektronik ein.

2. Herstellungstechniken

2.1. Allgemeines

Sowohl bei der Massenfertigung von in Halbleitern integrierten Bauelementen als auch bei der Herstellung von Leiterplatten spielt die Chemie eine entscheidende Rolle. Unter Resist soll in diesem Beitrag eine Masse verstanden werden, die, auf einer Substratoberfläche aufgebracht, den von ihr bedeckten Teil maskiert, d. h. dem Angriff von Agentien, z. B. Ätzmitteln, chemischen oder galvanischen Metallisierungsbädern, entzieht. Der Resist muß also *resistent* gegenüber diesen Agentien sein.

Die Resisttechnik ermöglicht die für die Massenfertigung unerläßliche summarische und undifferenzierte Einwirkung der Bearbeitungsmedien auf das gesamte Werkstück, dessen Oberfläche partiell durch eine Resistschicht geschützt ist. Resisttechniken sind auf anderen Gebieten schon lange bekannt; erinnert sei z. B. an die Herstellung von Hoch- und Tiefdruckformen durch chemigraphische Ätzprozesse.

2.2. Maskiertechniken

Resistmasken mit relativ groben Detailstrukturen (im allgemeinen > 0.3 mm) können im Siebdruckverfahren (Fig. 2) oder magnetographisch (Fig. 3) auf die zu maskierende Oberfläche aufgedruckt werden.

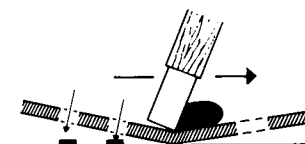


Fig. 2. Aufbringen einer Resistmaske im Siebdruck. Als Resists werden viskose Lösungen oder Pasten verwendet, die nach dem Aufdrucken (und Trocknen, falls sie Lösungsmittel enthalten) bereits die erforderliche Resistenz aufweisen oder diese durch Nachvernetzung erlangen [1].

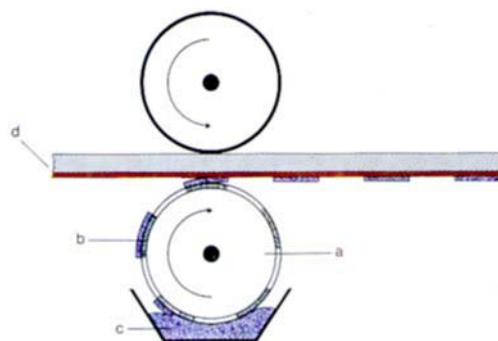


Fig. 3. Aufbringen einer Resistmaske im magnetographischen Druck [2]. Beim Drucken wird von einer um die Drucktrommel (a) gespannten magnetischen Druckform (b) in deren magnetischen Bereichen eine pulverförmige magnetische Resistmasse (c) selektiv aufgenommen und auf das Substrat (d) übertragen. Das Pulverbild wird anschließend durch einen Wärmestoß zu einer porenfreien Resistschicht verschmolzen.

Resistmasken mit feineren Strukturelementen werden meist unter Verwendung von Photoresists nach dem Photodruckverfahren (Fig. 4) erzeugt. Für die Maskierung von Oberflächen mit Photoresists hat sich in Analogie zum Siebdruck die Bezeichnung Photodruck eingebürgert, obwohl es sich hier nicht um ein Druckverfahren handelt.

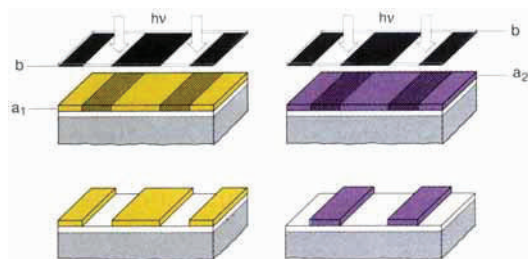


Fig. 4. Aufbringen einer Resistmaske im Photodruck. Die gesamte Substratoberfläche ist zunächst vollständig mit einem positiv (a_1) oder negativ arbeitenden Photoresist (a_2) überzogen. Die Photoresistschichten werden mit einer Bestrahlungsmaske (b) überdeckt, die ein Abbild der zu übertragenden Strukturen in Form strahlungsdurchlässiger und strahlungsundurchlässiger Bereiche trägt. Die Bestrahlung verändert die Löslichkeit der Resistschicht unter den transparenten Zonen der Maske. Nach dem Entfernen der Maske wird das Werkstück mit einer Flüssigkeit, dem Entwickler, behandelt, der die löslichen Bereiche der Resistschicht selektiv entfernt, dort die Substratoberfläche freilegt und sie dadurch weiterer selektiver Bearbeitung zugänglich macht. Bei positiv arbeitenden Photoresists (a_1) entsprechen die ungeschützten Substratflächen den transparenten Bereichen der Bestrahlungsmaske, bei negativ arbeitenden (a_2) den strahlungsundurchlässigen Maskenstrukturen.

Unter Photoresists^[3,4] versteht man im allgemeinen Falle strahlungsempfindliche, im speziellen Falle lichtempfindliche Massen, die ihre Löslichkeit bei Bestrahlung verändern. Je nachdem, ob die Löslichkeit bei der Strahlungseinwirkung erhöht oder erniedrigt wird, sprechen wir von einem positiv bzw. negativ arbeitenden Photoresist. Wie in Abschnitt 3 noch näher ausgeführt wird, werden photochemische oder strahlenchemische Reaktionen genutzt, um eine Verkleinerung oder Vergrößerung des Molekulargewichtes (Polymerisationen oder Vernetzungen unter Bildung dreidimensionaler Netzwerke), eine Änderung der Polarität oder der molekularen Wechselwirkungen der Resistbestandteile zu erreichen.

Die Photoresistschicht wird hauptsächlich nach zwei Verfahren hergestellt: Entweder wird eine Lösung der strahlenempfindlichen Masse auf die Oberfläche gebracht und das Lösungsmittel dann verdampft – dieses Verfahren ist besonders zum Auftragen dünner Schichten im Gebrauch –, oder man geht von sogenannten Trockenresists^[3g,h,5,6] aus; Trockenresists, die als Rollenware im Handel sind, bestehen aus einer Trägerfolie und einer thermoplastischen, lichtempfindlichen Schicht, die ihrerseits von einer Deckfolie geschützt wird. Zur Beschichtung zieht man die Deckfolie ab und laminiert den Verbund aus aktiver Schicht und temporärer Trägerfolie unter Wärmeeinwirkung und Druck auf die zu beschichtende Oberfläche. Auch die gleichzeitige beidseitige Laminierung ist eine heute viel angewendete Technik. Die aktive Schicht von Trockenresists ist verhältnismäßig dick: im allgemeinen 25–50 μm , in manchen Fällen bis zu 100 μm . Die dicken Trockenresistschichten eröffnen eine Reihe von interessanten Möglichkeiten, auf die bei den einzelnen Fertigungsverfahren noch näher eingegangen wird.

2.3. Herstellung integrierter Schaltungen

Höchstintegrierte Schaltungen enthalten zum Teil mehr als 100 000 Bauelemente wie Transistoren, Dioden, Widerstände, Kondensatoren etc. auf einem weniger als 1 cm^2 großen Halbleiterscheibchen, dem Chip; es besteht im wesentlichen aus monokristallinem Silicium, dem am häufigsten verwendeten Halbleitermaterial. Ausgehend von Siliciumscheiben, den sogenannten Wafern – es werden solche mit einem Durchmesser bis zu 12.5 cm verwendet –, werden Hunderte von integrierten Schaltungen zugleich in einem Vielstufenprozeß hergestellt. Je nach Verfahren und Schaltungstyp ist es unabdingbar, fünf bis manchmal mehr als zehn unterschiedliche Resistmaskierungen einzusetzen. Die Wafer werden aus Siliciumeinkristallen^[7] herausgeschnitten.

2.3.1. Monokristallines Silicium

Rohsilicium wird aus Sand durch Reduktion mit Kohle in einem elektrischen Lichtbogen hergestellt; das so erhaltene Material, das vor allem noch Eisen als Verunreinigung enthält, wird in Trichlorsilan umgewandelt, das durch mehrstufige Destillation gereinigt wird. Reintrichlorsilan zersetzt sich in Gegenwart von Wasserstoff an heißen Siliciumstäben ($> 1000^\circ\text{C}$) zu polykristallinem Reinstsilicium. Dies wird dann in einem Quarztiegel aufgeschmolzen, ein Impfkristall der gewünschten Kristallorientierung wird in die Schmelze getaucht und langsam unter Drehen nach oben abgezogen (Temperaturprogramm). Hierbei erstarrt das Silicium in der vorgegebenen Impfkristallorientierung monokristallin. Das Reinstsilicium wird vor dem Ziehen der Einkristalle im Regelfall bereits mit Fremdatomen dotiert, um dem Einkristall ein bestimmtes Leitungsverhalten aufzuprägen (Fig. 5).

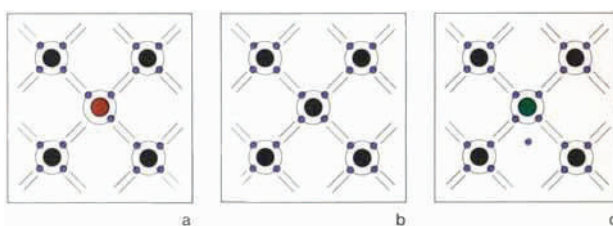


Fig. 5. Es sind schematisch Details aus dem Kristallgitter eines p -dotierten (a), eines undotierten (b) und eines n -dotierten Siliciumkristalls (c) gezeigt. Werden Atome, die wie Bor ein Valenzelektron weniger als Silicium haben, in den Siliciumkristall eingebaut, so entstehen Elektronenlücken, in die beim Leitungsvorgang Elektronen der Nachbaratome nachrücken; ein derart dotierter Siliciumkristall ist p -leitend (Defekt-Elektronenleitung). Werden Atome, die ein Valenzelektron mehr haben als Silicium, z. B. Phosphoratom, eingebaut, so wird das Silicium n -leitend, d. h. Elektronen als Ladungsträger besorgen den Stromtransport.

Die Siliciumeinkristalle werden mit speziellen Diamantsägen in Scheiben zerteilt; nach dem Schleifen und Polieren erhält man schließlich die Wafer.

2.3.2. Planartechnik^[3h,c,e,i,4h-d,8]

Die Herstellung einer integrierten Schaltung mit einer großen Zahl von Einzelementen beginnt mit der Computer-unterstützten Erstellung des Entwurfs durch einen Elektronikingenieur. Da jede integrierte Schaltung eine Vielzahl von Strukturen neben-, in- und übereinander an-

geordnet enthält, die nacheinander aufgebaut werden (Fig. 6), benötigt man für jeden photolithographischen Strukturierungsschritt (Fig. 7) eine besondere Bestrahlungsmaske.

Die Herstellung der Bestrahlungsmasken, die aus Silberhalogenid-Emulsionsschichten auf Spezialgläsern bestehen, soll hier nicht näher erläutert werden. Betont sei jedoch, daß für die in der Fertigung hochintegrierter Schaltkreise benutzten Nicht-Emulsionsmasken (Chrom-, Chromoxid- und Eisenoxidmasken auf Glas oder Quarz, „hard-surface masks“)^[9] Photoresisttechniken angewendet werden.

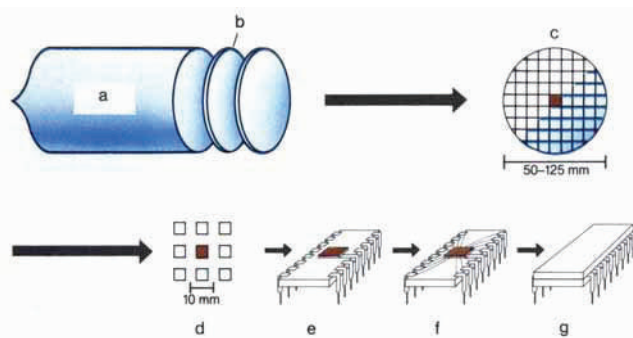


Fig. 6. Herstellung integrierter Schaltungen (schematisch). a) Siliciumkristall, b) Wafer, c) integrierte Schaltungen (IS) auf dem Wafer, d) einzelne IS oder Chips, e) Chips auf Träger montiert, f) verdrahtet und g) verkapselt.

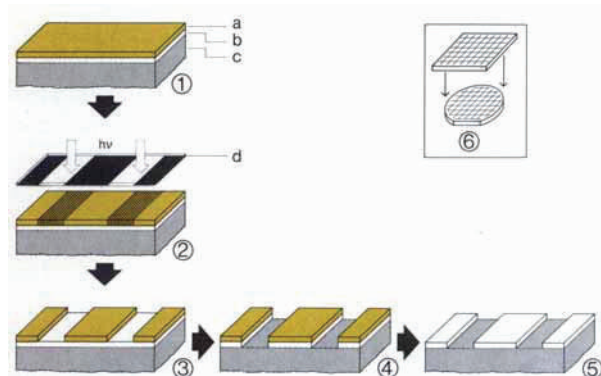


Fig. 7. Photolithographie unter Verwendung eines Positiv-Flüssigresists. ① Ein Substrat (c), das mit einer Zwischenschicht (b) und mit einer positiv arbeitenden Resistschicht (a) bedeckt ist. ② Belichtung unter einer Photomaske (d). ③ Belichtete Bereiche der Resistschicht werden bei der Entwicklung herausgelöst. ④ In den freigelegten Zonen wird die Zwischenschicht abgeätzt. ⑤ Entfernen (Strippen) des Photoresists. Das Substrat ist jetzt nur noch partiell von der Zwischenschicht bedeckt; es sind „Fenster“ geöffnet worden, die das Substrat an diesen Stellen weiterer Behandlung zugänglich machen. Das Substrat kann z. B. der Wafer sein, die Zwischenschicht Siliciumdioxid. Jedoch werden auch metallische Leiterbahnen und Kontakte aus einer metallischen Zwischenschicht mit dieser Technik hergestellt. ⑥ soll den gesamten Photolithographieprozeß vom Aufbringen bis zum Entfernen des Photoresists symbolisieren (s. Fig. 8).

Um die in der Bestrahlungsmaske enthaltene Information zu übertragen, wird die Maske direkt (Kontaktbelichtung) auf die Photoresistschicht aufgelegt oder in einem genau definierten, geringen Abstand von der Waferoberfläche gehalten (Proximity-Belichtung); die Belichtung kann auch durch Projektion unter Verwendung von Lin sen- oder Spiegeloptiken erfolgen^[10]. Bei all diesen Verfahren werden Bestrahlungsmasken verwendet, welche die gesamte, in einer Fertigungsebene zu übertragende Information für sämtliche auf dem Wafer angeordneten integrierten Schaltungen enthalten.

Als modernste Belichtungsmethode, besonders für großflächige Wafer, wird die Repetierbelichtung angewendet. Dabei werden die Informationen für jede Chipfläche einzeln oder für jeweils kleine Gruppen derartiger Flächen nacheinander auf den mit einem Photoresist bedeckten Wafer projiziert. Diese sehr präzise, aber gegenüber den Flächen- oder Streifenbelichtungsverfahren zeitaufwendige Methode stößt in der Genauigkeit bis an die Grenzen des lichtoptisch Möglichen vor.

Wie unter Einbeziehung von Photolithographieprozessen ein einfacher Transistor nach Verfahren der Planartechnik hergestellt wird, sei anhand der Fertigung eines *p*-MOSFET (*Metal-Oxide-Semiconductor-Feld-Effekt-Transistor*, siehe ⑨ in Fig. 8) verdeutlicht. In Figur 8 ist an einem winzigen Ausschnitt (25 × 25 µm) die Herstellung einer integrierten Schaltung dargestellt.

Basismaterial für den *p*-MOSFET ist ein *n*-dotierter Wafer ①. Auf diesem wächst zunächst in einem Oxidationsofen eine dünne Siliciumdioxidschicht ② auf. Es schließt sich der Photolithographieschritt 1 (siehe Fig. 7) an, der die Source- und Drain-Zone ③ definiert; in diesen Bereichen wird die Siliciumoberfläche freigelegt, und nur hier erfolgt die anschließende Dotierung. Alle übrigen Bereiche schützt die photolithographisch erzeugte Siliciumdioxidmaske.

Läßt man in die Source- und Drain-Zonen Atome mit nur drei Valenzelektronen diffundieren, werden diese Zonen *p*-dotiert. Den Prozeß beschließt eine leichte Oxi-

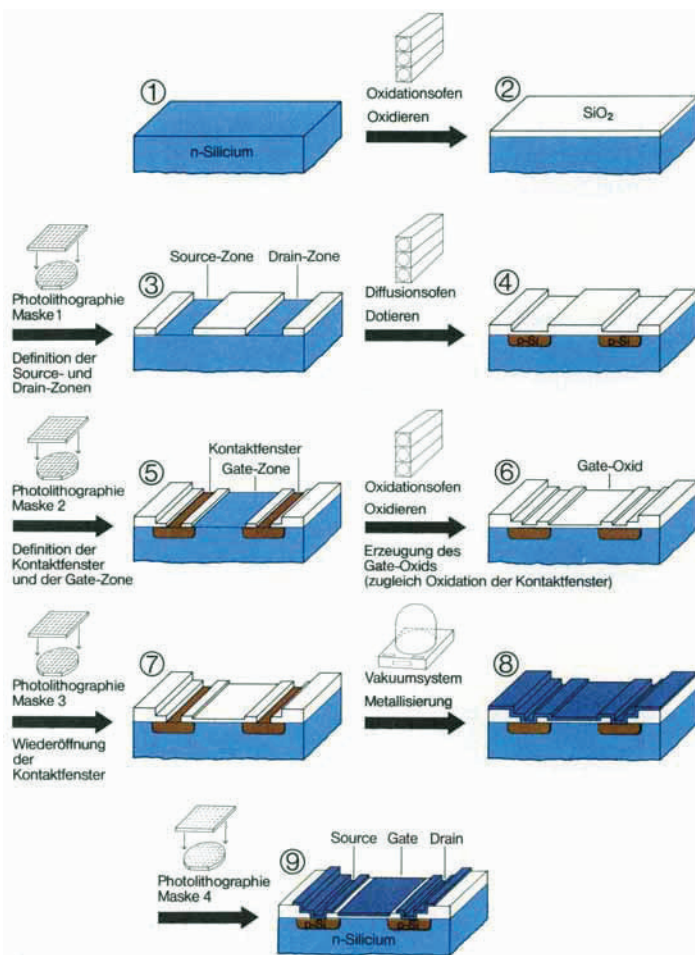


Fig. 8. Planartechnologie: Fertigungsschema für einen einzelnen MOSFET in neun Stufen. In ⑨ steuert eine am Gate angelegte negative Spannung den Stromfluß zwischen Source und Drain. Weitere Erläuterungen siehe Text.

tion der *p*-dotierten Bereiche ④. Im Photolithographieschritt 2 werden die Kontaktfenster in Source und Drain geöffnet, und die Gate-Zone wird geschaffen ⑤. Eine erneute Oxidation erzeugt eine dünne, wohldefinierte Siliciumdioxidschicht, das sogenannte Gate-Oxid ⑥. Da auch die Kontaktfenster im Source- und Drain-Bereich hierbei wieder verschlossen worden sind, müssen diese im Photolithographieschritt 3 erneut geöffnet werden ⑦. Nach einer Metallbedampfung ⑧ werden schließlich im Photolithographieschritt 4 die Metallkontakte für Source, Drain und Gate festgelegt ⑨.

Die gesamte integrierte Schaltung wird dann noch mit einer Passivierungsschicht überzogen, in der an den Rändern in einem weiteren Photolithographieschritt Fenster geöffnet werden, um die Schaltung später kontaktieren und mit den entsprechenden Steckern verbinden zu können, mit denen die integrierte Schaltung auf die Leiterplatte aufgesteckt und verlötet wird (siehe Fig. 6). Zur Erzeugung derartiger Strukturen im μm -Bereich werden höchste Anforderungen an die Qualität der Verarbeitungsgeräte und der Photoresists sowie an die Reproduzierbarkeit des gesamten Verarbeitungsprozesses gestellt^[11].

2.3.3. Entwicklungstendenzen

Die kleinsten Fenster, die derzeit durch Photolithographie bei der Herstellung integrierter Schaltkreise in der Massenproduktion geöffnet werden, haben einen Durchmesser von 2 bis 5 μm (Fig. 9)^[12]. In der letzten Dekade haben wir eine fortschreitende Verkleinerung der Strukturen bis zu diesen Abmessungen erlebt. 1985 werden – so erwartet man – die kleinsten wiederzugebenden Strukturen nur noch einen Durchmesser von 1 bis 2 μm haben^[12]. Im Laboratorium sind heute sogar schon Strukturen im Submikrometerbereich realisiert worden.

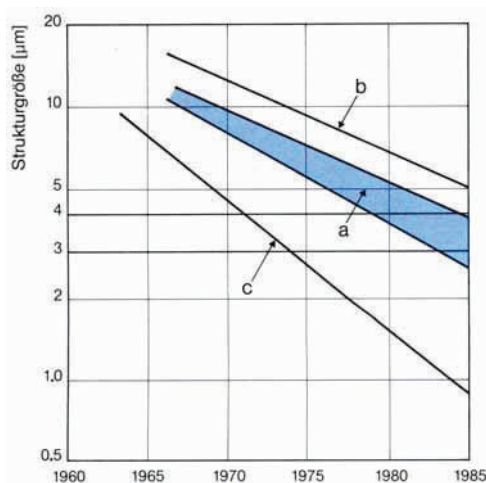


Fig. 9. Strukturgrößen, Entwicklung in den Jahren 1960–1985. a) Bereich der Strukturabmessungen, die in der Massenfertigung beherrscht werden; b) Strukturgrößen in Bauelementen mit geringen Auflösungsanforderungen; c) die Grenzen anspruchsvoller Fertigung.

Um in diese Dimensionen mit photolithographischen Prozessen vorzustoßen, ist eine grundsätzliche Grenze zu überwinden: Heute verwendet man bei der Photolithographie überwiegend die intensive Emission von Quecksilberhochdrucklampen zwischen 366 und 436 nm. Strukturen, deren Dimensionen kleiner sind als diese Wellenlängen, können mit lichtoptischen Verfahren nicht mehr reproduziert werden. Um diese Grenze zu unterschreiten, muß zur

Abbildung Licht kürzerer Wellenlängen verwendet werden, z. B. kurzwelliges UV-Licht ($\lambda = 200\text{--}300\text{ nm}$)^[13, 14b]. Weitergehende Möglichkeiten bietet die Anwendung von Elektronen-, Ionen- und Röntgenstrahlen^[14a–c, e, 15–17].

Durch Elektronenstrahl-Lithographie werden zur Zeit schon in der Mikroelektronik benötigte Photomasken mit sehr feinen Strukturen hergestellt. Ein besonderer Vorteil der Elektronen- und Ionenstrahlen besteht in ihrer einfachen kontrollierbaren Ablenkbarkeit. Hierdurch ist es möglich, Strukturen ohne Maske direkt mit dem Strahl in einer strahlungsempfindlichen Schicht zu erzeugen. Die Röntgen-Lithographie ermöglicht zwar einfache flächige Bestrahlung, sie hat aber zwei Nachteile: Die Masken sind kompliziert zu fertigen, und die Strahlungsquellen sind nicht sehr intensiv. Welches Verfahren für die Wiedergabe kleiner Strukturen schließlich dominieren wird, ist heute noch nicht entschieden.

Die Anwendung dieser energiereichen Strahlen erfordert Resists, die gegenüber diesen Strahlen empfindlich und differenzierbar sind, d. h. die bestrahlten und unbestrahlten Bereiche müssen sich in ihren Eigenschaften, z. B. der Löslichkeit, deutlich unterscheiden. Natürlich wird die Chemie derartiger Resists völlig anders sein als die herkömmlicher Resists zur Bebilderung mit langwelligem UV-Licht^[14d, e, 8c, 13b].

Mit dem Fortschreiten der Miniaturisierung geht ein Bedarf an immer feineren Verarbeitungstechniken einher. So werden z. B. in zunehmendem Maße die starke Unterätzungen hervorrufenden, da isotrop wirkenden Naßätzverfahren durch Trockenverfahren^[14d, 18] (Plasma- und Ionenätzprozesse) abgelöst. Diese lassen sich so führen, daß die Ätzung anisotrop wird, d. h. eine Unterätzung der Resistabdeckung kann vermieden werden. Resists sind für derartige Trockenätzprozesse nur verwendbar, wenn sich ihr Abtrag im Vergleich zu dem des Substrates in Grenzen hält. Eine konsequente Weiterentwicklung dieser Verfahren sind kürzlich publizierte Photoresist-Techniken, bei denen das Entwickeln, das Ätzen der freigelegten Bereiche und die Entfernung der Resistmaske durch eine Kombination rein thermischer Schritte mit Plasmaätzen erfolgt^[19, 20].

Mit der Verkleinerung der lateralen Abmessungen der Strukturen auf einem Chip verringert sich nicht gleichermaßen die Dicke der Strukturen. Es ist also häufig erforderlich, Resistschichten zu differenzieren, deren Höhe größer als die Breite der aufzulösenden Strukturen ist und die sich zudem noch auf strukturierten Oberflächen befinden. Gute Ergebnisse werden hier mit sogenannten Mehrlagen-Resistsystemen erzielt^[14b, 20]. Diese Systeme bestehen aus mindestens zwei unterschiedlichen Resistschichten, die noch durch eine inerte Zwischenschicht getrennt sein können. Ein erster strahlungsunempfindlicher Resist, oder einer, der gegenüber anderer Strahlung empfindlicher ist als der zweite Resist, dient als einebnende Füllmasse für das Höhenprofil des Chips. Die erste Resistschicht wird von einer weitgehend ebenen, sehr dünnen und damit hohe Auflösung gestattenden zweiten Resistschicht überdeckt, die nach Strukturierung eine ideale, direkt aufliegende Maske für die darunterliegende Schicht ist. Die ungeschützten Bereiche dieser Schicht werden durch Bestrahlung solubilisiert oder durch ein anisotropes Plasma entfernt.

2.4. Herstellung von Leiterplatten

2.4.1. Subtraktiv- und Additivtechniken

Wie schon in der Einleitung erwähnt, hat die Leiterplatte eine Doppelfunktion zu erfüllen: Sie ist zum einen die Montagebasis für alle Bauelemente, zum anderen muß sie die Leiterzüge zwischen allen diesen Bauelementen – gegeneinander isoliert – aufnehmen. Sehr viele kleine leitende Verbindungen müssen in geringem Abstand nebeneinander geführt werden. Um die Leiterbahndichte, die heute bei anspruchsvolleren Leiterplatten benötigt wird, zu erreichen, ist es nicht mehr möglich, die Leiterzüge in einer Ebene unterzubringen. Zwei oder mehrere Ebenen sind erforderlich, die gegeneinander isoliert und nur an bestimmten Stellen leitend miteinander verbunden sind, d. h. man muß „durchkontaktieren“ (Fig. 10). Mehrschichtenplatten enthalten heute schon bis zu rund 30 Leitungsebenen.

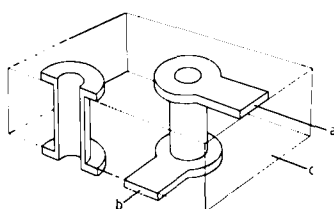


Fig. 10. Schema einer „Durchkontaktierung“: Eine Metallhülse verbindet die Leitungsebene (a) oberhalb mit der Leitungsebene (b) unterhalb der Isolatorplatte (c) leitend.

Die Fertigung einer Leiterplatte beginnt mit dem Entwurf, der sich heute bei komplizierten Leiterplatten wie bei integrierten Schaltungen „Computer-Aided-Design- (CAD-)Methoden“ bedient. Über eine elektronisch gesteuerte Lichtzeichenmaschine, einen sogenannten Photoplotter, wird der Entwurf in Originalgröße auf Silberfilm hergestellt; dieser Film kann als Photomaske für den Photo-druckprozeß dienen^[21].

Eine Vielzahl von Verfahren zur Herstellung von Leiterplatten ist bekannt^[22,23]. Drei wichtige Techniken sind die *Subtraktivtechnik*^[23], die *Semiadditivtechnik*^[23,25] und die *Volladditivtechnik*^[23,24].

Bei der Fertigung von Leiterplatten geht man bei allen drei Verfahren von einem Basismaterial, meist einem isolierenden Schichtpreßstoff, aus; bei Subtraktivtechniken ist dieses Material mit z. B. 35 µm dicker Kupferfolie kaschiert, bei Additivtechniken trägt es eine 20–30 µm starke isolierende Haftvermittlerschicht, den sogenannten Kleber.

Bei der *Subtraktivtechnik* wird zur Herstellung einer Leiterbahn im einfachsten Falle eine der Leiterbahn entsprechende Resistmaske auf das kupferkaschierte Basismaterial aufgebracht und dann das nicht geschützte Kupfer weggeätzt. Bei der *Volladditivtechnik* wird z. B. die Kleberschicht mit einer Resistmaske versehen, die nur die Bereiche der Kleberoberfläche freiläßt, auf denen die metallische, meist kupferne Leiterbahn entstehen soll; sie wird ausschließlich mit chemisch abscheidenden Kupferbädern^[23] selektiv bis zur gewünschten Dicke aufgebaut. Bei der *Semiadditivtechnik* wird kleberbeschichtetes Basismaterial zunächst auf der gesamten Oberfläche im chemischen Kupferbad mit einer dünnen Leitkupferschicht versehen, die häufig galvanisch auf wenige µm verstärkt wird.

Nun wird wie bei der Additivtechnik eine Resistmaske aufgebracht, die den Leiterbahnbereich freiläßt; dieser wird galvanisch bis zur gewünschten Höhe, z. B. 30–40 µm, aufgebaut. Nach dem Entfernen der Resistmaske wird mit einem Ätzmittel im sogenannten Differenzätzprozeß die dünne Leitkupferschicht entfernt; dabei werden jedoch auch Höhe und Breite der Leiterbahn von dem isotrop wirkenden Ätzmedium um etwa den gleichen Betrag reduziert. Eine ganze Reihe von Verfahrenskombinationen und Mischverfahren umfaßt typische Arbeitsschritte verschiedener Prozeßgruppen.

In vielen Prozessen müssen auch nichtleitende Oberflächen, z. B. Kleberschichten und Bohrlochwandungen, verkupfert werden. Dies gelingt nach Aufrauung durch Aktivierung mit Pd- oder Cu-Katalysatoren und anschließende

Tabelle 1. Herstellung einer durchkontaktierten Leiterplatte mit zwei Leitungsebenen.

	Subtraktiv- technik	Semiadditiv- technik	Volladditiv- technik
Basismaterial	Isolierstoffplatte beidseitig mit Kupfer kaschiert (Basiskupfer)	Isolierstoffplatte beidseitig mit Kleber be- schichtet	Isolierstoffplatte kernkatalysiert, beidseitig mit Katalysator ent- haltendem Kleber beschichtet
Lochen, wo durchkontaktiert werden soll	+	+	+
Katalysieren der Lochwandungen und gegebenenfalls der Kleberober- fläche für chemische Metallabscheidung	+	+	–
Chemische Ver- kupferung (dünnes Leitkupfer), gege- benenfalls galvanische Verstärkung auf wenige µm Kupfer	+	+	–
Maskierung mit einem Resist (Photodruck, Siebdruck, Magnetographie)	+	+	+
Aktivierung des Katalysators im Kleber und im Basis- material für die chem. Abscheidung von Kupfer	–	–	+
Aufbau der Leiterbahnen durch Metallabscheidung <i>galvanisch:</i> Kupfer Blei/Zinn	+	+	–
<i>chemisch:</i> Kupfer	–	–	+
Entfernen (Strippen) der Resistmaske	+	+	+
Ätzen des Kupfers	+	+	–
Umschmelzen	+	–	–
Aufbringen einer Lötstopmaske	+	+	+
Heißverzinnen der Lötäugen (Hot Air Levelling)	–	+	+

stromlose Abscheidung von Kupfer. Der Katalysator kann auch in den Kleber und den Isolierstoff des Basismaterials eingearbeitet sein (kernkatalysiertes Basismaterial).

In Tabelle I ist zusammengestellt, welche Arbeitsschritte in den jeweiligen Verfahren bei der Fertigung einer durchkontaktierten Leiterplatte mit zwei Leitungsebenen üblich sind. Für jedes Verfahren ist eine Ausführungsform herausgegriffen und stark vereinfacht erläutert. Heute wird mit Resisttechniken, ganz überwiegend unter Verwendung von Negativ-Trockenresists, ein hoher Anteil der Leiterplatten hergestellt. Leiterplatten mit Leiterbahndurchmessern und -abständen zwischen 250 und 150 µm und darunter – solche werden vorwiegend in der Industrielektronik (Computer, Telekommunikation etc.) eingesetzt – werden fast ausnahmslos mit dieser Technik produziert.

Werden die Verfahren anhand von Tabelle I verglichen, so erscheint die Volladditivtechnik auf den ersten Blick überlegen, da Kupfer gezielt nur dort abgeschieden wird, wo es notwendig ist. Sie hat sich in der Praxis jedoch noch nicht breit durchsetzen können, da mehrere Stufen des Prozesses recht kompliziert sind. In abgeschwächter Form gilt das Gleiche auch für die Semiadditivtechnik.

Über 90% der Leiterplatten werden heute mit Subtraktivtechniken hergestellt. Wegen deren großer Bedeutung wird anhand der sehr gebräuchlichen Metallresist-Technik ein Subtraktivprozeß nochmals im Schemabild (Fig. 11) verdeutlicht. Besonderheit dieses Verfahrens ist, daß die Leiterbahnbereiche nach Maskierung des Basiskupfers mit einem Resist galvanisch aufgebaut werden, und zwar zunächst mit Kupfer und darüber mit einer Blei-Zinn-Schicht, die beständig gegen ammoniakalische Kupferätzte ist. Beim Wegätzen des Basiskupfers nach dem Strippen der Resistmaske dient also die Blei-Zinn-Abdeckung als Ätzresist.

Es ist heute üblich und bei Leiterplatten mit hoher Packungsdichte der Leiterbahnen auch notwendig, diese mit einer Lötstopmaske zu versehen, die nur die Lötäugen freiläßt, in denen die Kontakte der Bauelemente, z. B. integrierter Schaltkreise, verlötet werden. Die Lötstopmaske muß deshalb einige Sekunden eine Temperatur von 260°C aushalten. Sie bleibt Bestandteil der Leiterplatte. Auch Lötstopmasken werden heute zunehmend im Photodruck erzeugt, d. h. ein lichtempfindlicher Lötstopresist, z. B. ein Trockenresist, wird ganzflächig aufgebracht, bildmäßig belichtet, entwickelt und nachgehärtet^[26].

Der anhand von Figur 11 erläuterte Subtraktivprozeß verdeutlicht die Vorteile, die mit der Anwendung eines ziemlich dicken Trockenresists verbunden sind: Zum einen werden beim Laminieren die Bohrlöcher überspannt, ohne daß Resist in die Bohrlöcher gelangt, von wo er nicht leicht wieder zu entfernen wäre. Zum anderen sind die Bereiche, in denen Leiterbahnen galvanisch aufgebaut werden sollen, Hohlwegen mit steilen Wänden vergleichbar. Solange die galvanische Metallabscheidung innerhalb des Grabens erfolgt, ist eine Verbreiterung und damit die Gefahr des Kurzschlusses zwischen nahe beieinander liegenden Leiterbahnen ausgeschlossen.

2.4.2. Entwicklungstendenzen

Der Verkleinerungstrend in der Mikroelektronik machte es notwendig, daß bei den Leiterplatten auf gleichen Flä-

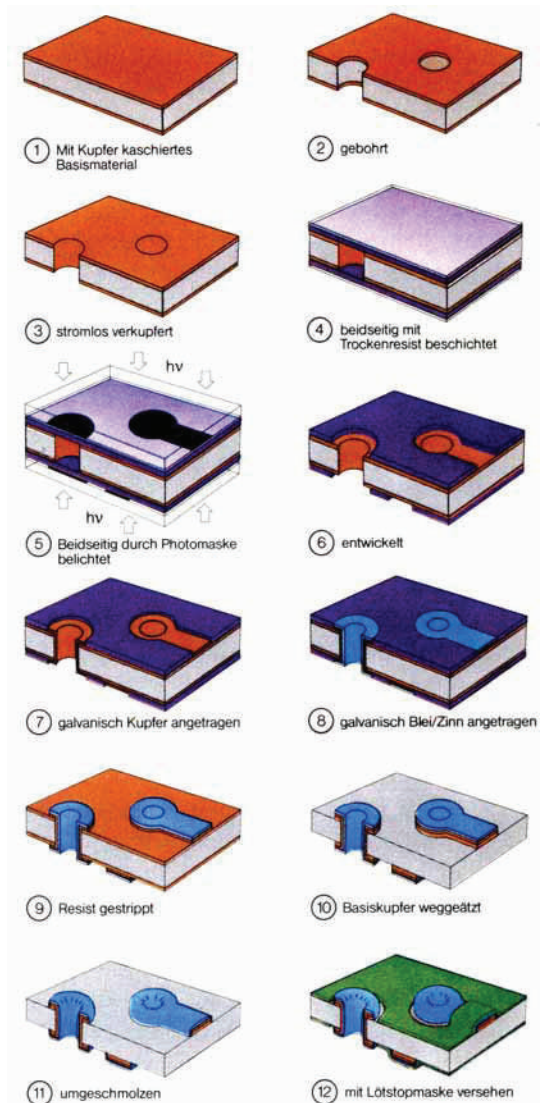


Fig. 11. Herstellung einer durchkontaktierten Leiterplatte nach der Metallresist-Technik unter Verwendung eines negativ arbeitenden Trockenresists. Ein beidseitig mit 35 µm starker Kupferfolie kaschiertes Basismaterial ① wird an den gewünschten Stellen durchbohrt ②. Die Bohrlochwandungen werden für die stromlose Metallabscheidung aktiviert; anschließend wird in einem chemischen Kupferbad eine dünne Leitkupferschicht abgeschieden ③, die häufig galvanisch auf einige µm verstärkt wird. Nach beidseitigem Beschichten mit einem negativ arbeitenden Trockenresist ④ wird beidseitig durch Photomasken belichtet, die an den Stellen, an denen Leiterbahnen und Durchkontaktierungen entstehen, lichtundurchlässig sind ⑤. Die Trägerfolie wird vom Photoresist abgezogen, und es wird entwickelt ⑥ (Lösen unbelichtet gebliebenen Resists). Die Leiterbahnen und die leitenden Verbindungen zwischen Ober- und Unterseite in den Löchern werden durch galvanische Metallabscheidung aufgebaut: Es wird z. B. 30 µm Kupfer ⑦ und darüber ca. 10 µm einer Legierung aus Blei und Zinn „angetragen“ ⑧. Nach Entfernen (Strippen) der nicht mehr benötigten Resistmaske ⑨ wird das freigelegte Basiskupfer durch eine ammoniakalische Kupferätzte entfernt ⑩. Schließlich wird die Leiterplatte umgeschmolzen ⑪, d. h. nach Antragen eines sogenannten Fluxmittels wird über den Schmelzpunkt der Blei-Zinn-Legierung erhitzt, wobei diese die Kupferleiterbahnen umfließt und einhüllt. Um Lötmetall zu sparen und Kurzschlüsse zwischen nahe beieinander liegenden Leiterbahnen während des Lötens auszuschließen, wird die Leiterplatte noch mit einer Lötstopmaske ⑫ versehen, welche die Leiterplatte bis auf die Lötäugen abdeckt.

chen immer mehr Kontakte und Leiterbahnen untergebracht werden müssen. Das bedeutet bei der einfachen durchkontaktierten Leiterplatte den Übergang von der Fein- zur Feinstleiteteknik; Leiterbahnbreiten und -abstände von 150 µm werden schon gefertigt; man arbeitet an Leiterbahnbreiten und Abständen von 100 µm, und sogar Abmessungen bis 50 µm sind im Gespräch.

Das erfordert verbesserte Basismaterialien und Fertigungstechniken; es bedeutet einen künftig noch größeren Anteil des Photodrucks, einen weiter verstärkten Einsatz der Lötstopmaske und möglicherweise – wegen deren besserer Auflösung – ein Wiedervordringen von Flüssiglack-Techniken auf dem derzeit von Negativ-Trockenresist-Anwendungen dominierten Leiterplattensektor.

Künftig könnten auch positiv arbeitende Photoresists Bedeutung erlangen, da diese nicht nur besonders gut auflösen, sondern darüber hinaus beim ersten Photodruckschritt Resistabdeckungen ergeben, die noch lichtempfindlich sind, es also zulassen, in weiteren Photodruckschritten andere Bereiche der Oberfläche Schritt für Schritt für die Bearbeitung zu öffnen.

Es wird vorhergesagt, daß mit der Verringerung der Leiterbahnbreiten und -abstände auch ein Vordringen von Additivtechniken bei der Leiterplattenfertigung einhergeht. Schon die Semiadditivtechnik bringt hier wegen der besonders geringen seitlichen Unterätzung der Leiterbahnen beim Wegätzen der nur wenige μm dicken Leitkupferschicht Vorteile. Noch günstiger ist die Volladditivtechnik, da sie keine abtragenden Ätzschritte und damit keine Unterätzungen kennt.

Es wird heute auch schon an einer Reihe von Verfahren gearbeitet, die die Leiterplatte im klassischen Sinne eines Tages weitgehend verdrängen könnten. Eine Möglichkeit besteht z. B. darin, durch Kombination von Photodruck-Prozessen mit chemischer und galvanischer Metallabscheidung Schritt für Schritt dreidimensionale Leitungssysteme aufzubauen, bei denen das ursprünglich lichtempfindliche Material Bestandteil des fertigen Elements bleibt. Ähnlich wie in der Mikrolithographie der gespeicherte Schaltungsentwurf über einen Elektronenstrahl direkt in eine Photoresistschicht auf dem Wafer „eingeschrieben“ werden kann, ist es auch auf dem Gebiet der Leiterplattentechnik möglich geworden, gespeicherte Entwürfe von Leiterbahnebenen mit einem Laserstrahl direkt, d. h. ohne Zwischenschalten einer Filmvorlage, in Photoresists zu übertragen^[27]. Über analoge Techniken zur filmlosen Herstellung von Druckformen ist kürzlich berichtet worden^[28].

3. Funktion und Chemie der Photoresists

3.1. Vorbemerkungen

Photoresists sind meistens maßgeschneiderte Vielstoffsysteme, die erst im Zusammenwirken der Bestandteile die erforderlichen Eigenschaften erlangen. Einen Eindruck über die vielseitigen Anforderungen, die an einen Photoregist gestellt werden, vermittelt Tabelle 2.

Es ist einleuchtend, daß nicht *ein* Resist und *ein* Maskierverfahren allen diesen Anforderungen, die für spezielle Techniken noch erweitert werden müssen, zugleich genügen kann; es wird eine Vielzahl von Resists benötigt, von denen jeder für einen ihm eigenen Bereich optimal verwendbar ist. In diesem Beitrag können nur einige der in der Praxis genutzten Systeme herausgegriffen und hinsichtlich ihrer Chemie und Wirkungsweise erläutert werden. Ergänzt wird diese Übersicht durch einige interessante neue chemische Systeme und Anwendungsprozesse,

deren Bedeutung für die Praxis noch nicht voll abzusehen ist.

Tabelle 2. Wichtige Eigenschaften technischer Photoresists.

Löslichkeit
gute Lagerfähigkeit unter Lichtausschluß
gute Verarbeitungseigenschaften
gute Substrathaftung
hohe Empfindlichkeit gegenüber der differenzierenden Strahlung
rasche Entwickelbarkeit mit ungiftigen Lösungen
genaue Übertragbarkeit der Vorlage
reproduzierbare wohldefinierte Flankenform beim Entwickeln
Ätzbeständigkeit, Galvanobeständigkeit und Wärmebeständigkeit der Resistmaske
leichte Entfernbarkeit der Resistmaske, wenn diese nicht mehr benötigt wird

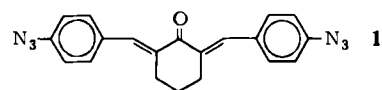
Die Systeme wurden nach ihren Löslichkeitsänderungen als „positiv- oder negativarbeitende Resists“ bezeichnet. Diese Einteilung beschränkt sich auf die photochemischen Systeme, die Licht des Wellenlängenbereiches von 300 bis etwa 500 nm erfordern; sie ist zudem in einigen Fällen nicht ohne Willkür, da Systeme bekannt sind, die je nach Verfahrensweise „umgepolt“ werden können. Gegen kurzwellige UV-Strahlen sowie gegen Elektronen-, Ionen- oder Röntgenstrahlen empfindliche Resists sind ohne Rücksicht auf positive oder negative Arbeitsweise in Abschnitt 3.4 zusammengefaßt.

3.2. Negativ arbeitende Photoresists

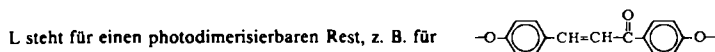
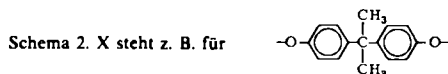
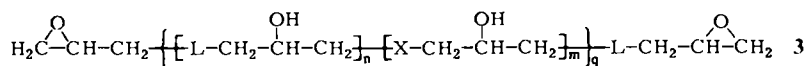
Von den verwendeten Photoresists stellen negativ arbeitende, d. h. solche, deren Löslichkeit durch Bestrahlung herabgesetzt wird, den größten Anteil. Es war ein weiter Weg von den Anfängen (*Niepe*: Syrischer Asphalt, 1826; *Talbot*: Bichromat-Gelatine, 1852) zu den heute für die anspruchsvollsten Arbeiten eingesetzten Photoresists. Nur wenige aus der Fülle prinzipiell geeigneter Systeme, über die bereits mehrfach zusammenfassend berichtet wurde^[29], haben eine technische Anwendung gefunden.

3.2.1. Photovernetzungssysteme

Diazid-Polydiensysteme: Die zur Herstellung integrierter Schaltungen verwendeten Negativ-Photoresists enthalten fast ausnahmslos partiell cyclisiertes Polyisopren als vernetzbare Komponente und eine Diazid-Verbindung als lichtempfindlichen difunktionellen Vernetzer; sehr gebräuchlich ist ein Diazid der Struktur 1. Daneben werden auch Sulfazide als Vernetzer benutzt.

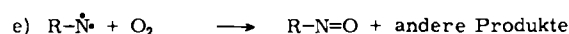
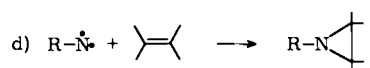
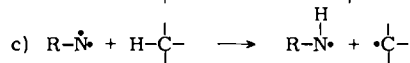
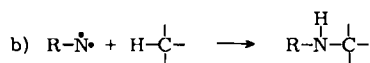


Bei Bestrahlung spalten die Azidgruppen Stickstoff ab, wobei die sehr reaktiven Nitrene ($\text{R}-\dot{\text{N}}$) – sowohl im Singulett- als auch im Triplett-Zustand – entstehen. Ein Reaktionsverlauf wie in Schema 1 wird diskutiert^[29]. Nach a) und d) reagieren Singulett- und Triplettnitrene, die Ein-



schiebungsreaktion b) ist eine typische Singulett-, die Reaktion c) eine typische Triplett-Reaktion.

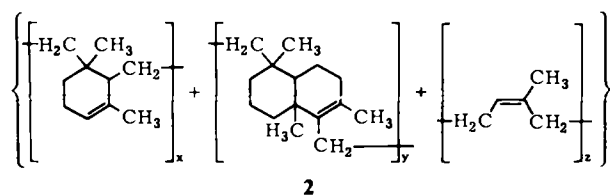
Für die Reaktionen b), c) und d) ist das partiell cyclisierte Polyisopren 2 ein idealer Reaktionspartner; es ist darüber hinaus ein Resistbestandteil, der die Haftung auf Substraten und die mechanischen und chemischen Eigen-



Schema 1.

schaften, also wesentliche Qualitätsmerkmale des Photoresists, entscheidend prägt. Neuerdings sind auch Photoresists, die aus teilcyclisiertem Polybutadien und Diaziden bestehen, im Handel^[30].

In Reaktion e) konkurriert der allgegenwärtige Luftsauerstoff mit den Vernetzungsreaktionen^[31]. Derartige Photoresists werden deshalb häufig unter Stickstoff belichtet.



Photodimerisierungssysteme: Eine ganze Reihe von Photoresists basiert auf der Photodimerisierung als Vernetzungsreaktion. Hierher gehören die nunmehr schon klassischen Zimtsäure-Derivate und die ihnen im Aufbau verwandten Chalkone. Die intensiv untersuchte Vernetzungsreaktion der Zimtsäure-Derivate verläuft im wesentlichen als lichtinduzierte [2 + 2]-Cycloaddition unter Bildung von Cyclobutanen^[29c, 32].

Als Photoresists sind die Systeme technisch interessant, wenn eine Polymerkette eine Vielzahl photodimerisierbarer Gruppen trägt. Beim technisch genutzten Polyvinylcinnamat werden diese Gruppen durch Veresterung von Polyvinylalkohol mit Zimtsäurechlorid hergestellt. Die direkte radikalische Polymerisation von Vinylcinnamat mißlingt wegen dessen Neigung zur Cyclopolymerisation. Möglich ist jedoch die kationische Polymerisation von Vinyloxy-

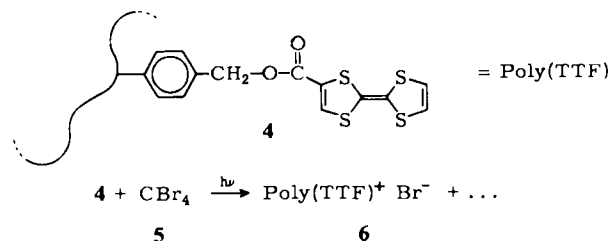
ethylcinnamat^[33]. Bestimmte Verbindungen, bei denen der Cinnamoylrest und die reaktive Doppelbindung nicht direkt verknüpft sind, können auch radikalisch polymerisiert werden^[34]. Technisch besonders bedeutsam ist, daß Zimtsäure-Derivate mit längerwelligem Licht (bis etwa 500 nm) in Gegenwart von Triplett-Sensibilisatoren vernetzt werden können^[29c].

In den letzten Jahren hat ein schon längere Zeit bekannter Typ photodimerisierbarer Epoxidharze 3 Anwendung als Photoresist gefunden^[35, 36]. Die Harze tragen sowohl Gruppierungen, die Photocycloadditionen ermöglichen, z. B. Chalkonreste, als auch Epoxygruppen, die thermisch katalysiert nachvernetzt werden können. Mit derartigen Systemen gelingt es, zunächst in einem Photodruckschritt eine Resistmaske zu erzeugen und diese dann durch Erhitzen weiter zu vernetzen. Eine typische Anwendung ist die Herstellung von Lötstopmasken.

3.2.2. Systeme, bei denen photochemisch die Polarität geändert wird

Bei den im vorigen Abschnitt erwähnten Systemen bilden Polymerketten bei Lichteinwirkung ein dreidimensionales Netzwerk. Die Entwicklung wird mit einem organischen Lösungsmittel vorgenommen, das das unbelichtete Material löst; daneben quellen aber auch die vernetzten Bereiche mehr oder weniger stark. Die störende Quellung kann weitgehend unterdrückt werden, wenn die unpolaren Strukturelemente in polare, z. B. ionische, umgewandelt werden.

Derartige Systeme sind vor der Bestrahlung in Lösungsmitteln geringer Polarität wie Ethern oder Ketonen löslich, danach dagegen unlöslich^[37]. Ein Beispiel ist die Kombination eines Tetrathiafulvalengruppen tragenden Polymers 4 mit Tetrabrommethan 5. Die Lichtreaktion wird als Redoxvorgang gedeutet, bei dem die Salzstrukturen 6 entstehen.



3.2.3. Photoinitierte Systeme

Die Photoreaktionen der in den Abschnitten 3.2.1 und 3.2.2 erwähnten Systeme haben Quantenausbeuten ≤ 1 . Um eine ausreichende Vernetzungsdichte zu erhalten, muß mit hoher Intensität lange bestrahlt werden. Um trotzdem

mit akzeptablen Belichtungszeiten auszukommen, werden diese Systeme als extrem dünne Resistschichten ($< 10 \mu\text{m}$) angewendet.

Bei photoinitierten Prozessen wird ein nur in geringer Konzentration vorliegender Photoinitiator elektronisch angeregt; es bildet sich eine reaktionsfähige Spezies, die eine zur Molekülvergrößerung oder zur Vernetzung führende Kettenreaktion auslöst.

Photoinitierte Polymerisation: Technische Bedeutung haben unter den seit den vierziger Jahren untersuchten Verfahren insbesondere photoinitierte radikalische Polymerisationen; zahlreiche Übersichten^[29a, b, d-g, i, j, l, m] behandeln technische Aspekte und chemische Grundlagen dieser Prozesse. Derartige Systeme werden vor allem als Trockenresists genutzt^[6, 26]. Sie enthalten als wichtigste Bestandteile ein Photoinitiatorsystem, radikalisch polymerisierbare Monomere und polymere Bindemittel. Weiter sind Inhibitoren der thermischen Polymerisation sowie oft modifizierende Zusätze, wie Weichmacher, Farbstoffe und Haftvermittler, zugegen.

Es sind sehr viele Photoinitiatoren und Photoinitiatorsysteme bekannt, aus denen bei Bestrahlung Radikale entstehen, die eine Polymerisation auslösen können^[38, 39].

So werden bei der Photofragmentierung (Benzoinether) sowie bei der Übertragung von Elektronen (Benzophenon/aliphatisches Amin) oder bei der von Wasserstoffatomen (Anthrachinon/aliphatischer Ether) Radikale gebildet. Einige Photoinitiatorsysteme sind sensibilisierbar und können auch mit längerwelligem Licht bestrahlt werden^[40, 41].

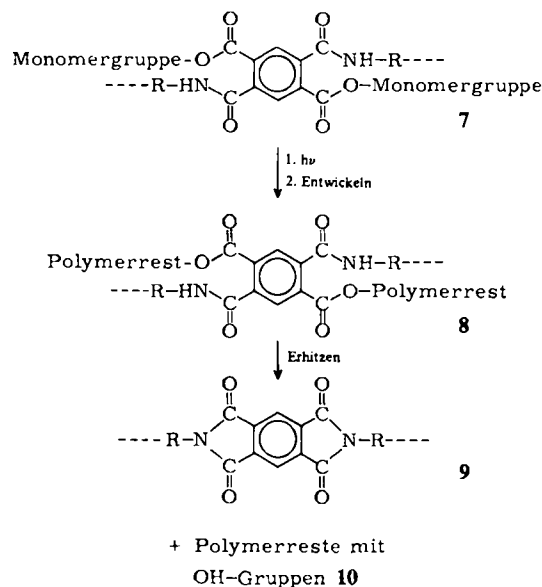
Als Monomere eignen sich Ester und Amide der Acrylsäure und Methacrylsäure mit Oligohydroxy- bzw. Oligoamino-Derivaten; diese Verbindungen sind häufig flüssig.

Feste Schichten müssen außer Monomeren verträgliche polymere Bindemittel enthalten. Diese dienen jedoch nicht nur als Verdickungsmittel, sie bringen vielmehr schon einen Teil der Eigenschaften mit, welche die lichtgehärtete Masse schließlich aufweisen soll. Durch das Bindemittel wird außerdem bestimmt, mit welchem Typ von Entwicklern (organisches Lösungsmittel, wäßriges Alkali) unbelichtete Schichtbereiche ausgewaschen werden. Da die photoinitierte radikalische Polymerisation durch Sauerstoff inhibiert wird, ist es erforderlich, den Sauerstoffzutritt weitgehend zu unterbinden.

Zu den Systemen, die die photoinitierte Polymerisation nutzen, zählt auch ein kürzlich beschriebenes Prinzip zur Herstellung hochtemperaturbeständiger Maskierungen^[42]. Wie Schema 3 zeigt, besteht das unbelichtete Material aus löslichen Polyamiden 7, die polymerisierbare Gruppen tragen. Bei der Verarbeitung werden die Schichten zunächst durch Photodruck differenziert, d. h. nicht vom Licht getroffener unvernetzter Photoresist wird entfernt. Anschließend wird die Resistmaske 8 thermisch unter Abspaltung der polymerisierten Gruppen 10 zum Polyimid 9 umgewandelt. Dieser Photoresisttyp ist insbesondere für Mikroelektronik-Anwendungen von Interesse.

Thiol-En-Systeme: Thiole 12 addieren sich in photoinitierter radikalischer Kettenreaktion an Alkene 15, wobei Thioether 17 entstehen^[29i, 43] (Schema 4).

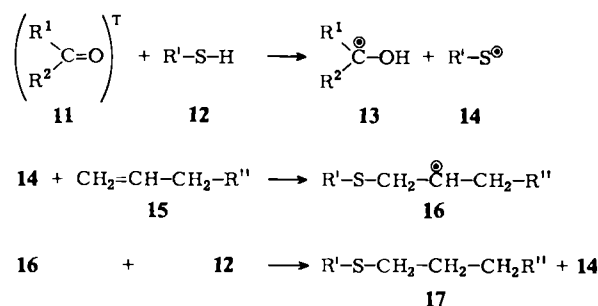
Auch die Radikale 13 können Ketten starten oder abbrechen, sei es durch direkte Reaktion oder durch Wasserstoffabstraktion vom Substrat. Um eine hohe Vernetzungsdichte zu erzielen, werden Thiole und Alkene verwendet,



Schema 3. R ist z. B.

Monomergruppe ist z. B. $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$

die mehrere SH-Gruppen bzw. CC-Doppelbindungen im Molekül enthalten.



Schema 4. $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Aryl}$; $\text{R}', \text{R}'' = \text{Alkyl}$.

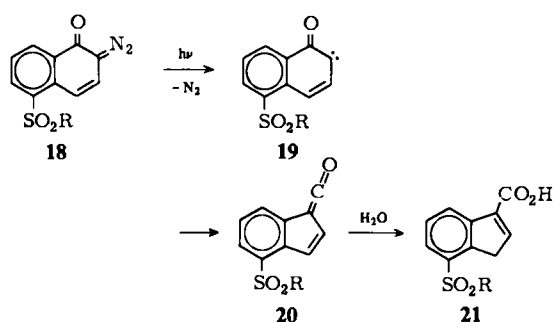
3.3. Positiv arbeitende Photoresists

Anders als bei Negativ- verändert bei Positiv-Photoresists die Photoreaktion nicht die ursprünglichen Eigenschaften des Resists; eine Löslichkeitsänderung vollzieht sich lediglich in den im anschließenden Entwicklungsschritt entfernten Bereichen der Resistschicht. Die so erzeugte Resistmaske ist, wenn sie nicht thermisch oder durch Licht deaktiviert wird, photochemisch noch reaktiv; sie kann nach Durchlaufen eines Prozessschrittes erneut belichtet und in eine anders strukturierte Maske für einen Folgeprozeß umgewandelt werden. Dafür muß der Resist aber auch alle für die Schutzfunktion notwendigen Eigenschaften, z. B. Haftung und „Resistenz“ sowie gute, defektfreie Filmbildung und ausreichende Lichtempfindlichkeit mitbringen. Diese Forderungen sind offenbar nicht einfach zu erfüllen, denn aus der Vielzahl vorgeschlagener Prinzipien scheinen nur wenige Aussicht auf

technische Verwendung zu haben; bis heute hat sich erst ein System durchgesetzt, das allerdings vielfältig abgewandelt wurde.

3.3.1. Diazonaphthalinon-Systeme

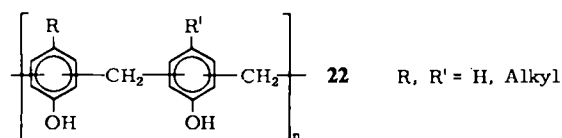
Alle technisch in größerem Umfang verwendeten positiv arbeitenden Photoresists sind Flüssigsysteme, die die licht-induzierte Wolff-Umlagerung^[44] von Diazonaphthalinon-Derivaten (2-Diazo-1-naphthalinone) **18** nutzen. Nach neueren Untersuchungen ist das Endprodukt der S_W-Reaktion^[45] nicht ein Derivat der 1-Indencarbonsäure, sondern der 3-Indencarbonsäure **21**^[46]; Ketene wie **20** wurden als Edukt der Hydratation bestätigt, während Carbene wie **19** bisher nicht nachgewiesen werden konnten^[47].



Schema 5.

In Photoresists^[48] werden neben Verbindungen des Typs **18** nur noch Derivate der Diazooxonaphthalin-4-sulfonsäure genutzt (R repräsentiert überwiegend Aryloxygruppen, gelegentlich auch substituierte Aminoreste).

Aus Schema 5 ergibt sich das Differenzierungsprinzip: die Umwandlung der oleophilen, in wässrigen Systemen unlöslichen Verbindung **18** in das alkalilösliche **21**; in technischen Resists ist die Situation jedoch komplizierter, da außer der lichtempfindlichen Komponente **18** noch ein Bindemittel des Novolaktyps (nicht selbsthärtendes Phenolharz) **22** enthalten ist.



In Figur 12 ist die Situation von den Löslichkeitseigenschaften dieses Harzes her betrachtet, das wegen seiner phenolischen Hydroxygruppen in verdünntem, wässrigem Alkali löslich ist; dies wird durch bestimmte Zusätze charakteristisch verändert.

Die Möglichkeit, derartige Positiv-Photoresists wässrig-alkalisch zu entwickeln, ist einer der wesentlichen Gründe für den Einsatz dieses Systems bei der Erzeugung feinsten Strukturen auf Halbleiteroberflächen und Maskensubstraten: Die Hydrophobie der unbelichteten Resistelemente verhindert deren Quellung während der Entwicklung; Gräben, deren Breite gleich der Dicke der Resistschicht ist, können noch herausgelöst werden.

Für negativ arbeitende Photoresists gilt heute ein minimaler Wert des Verhältnisses von Grabenbreite zu Schicht-

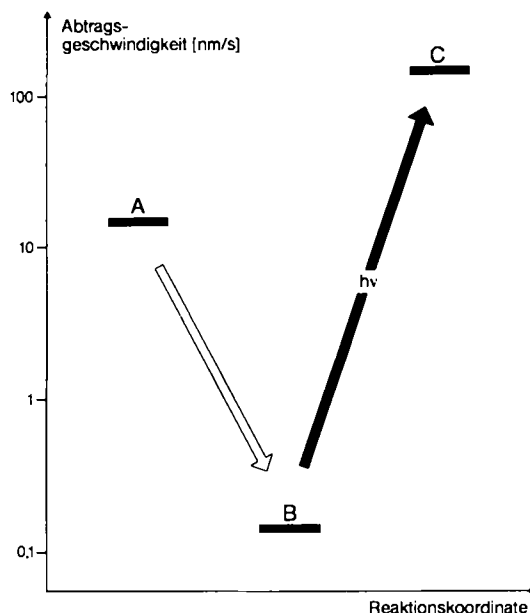


Fig. 12. Durch Zusätze hervorgerufene Löslichkeitsänderungen von Phenolharzen. Eine Schicht aus dem Phenolharz **22** wird in einer wässrig-alkalischen Entwicklerlösung bestimmter Konzentration mit einer Geschwindigkeit A abgetragen. Der Einbau eines Diazonaphthalinon-Derivates in die Harzschicht senkt die Abtragsgeschwindigkeit beträchtlich (B); vermutlich findet eine Assoziation statt, an der die phenolischen Hydroxygruppen des Harzes beteiligt sind. Die Photolyse hebt diese Assoziation auf; die in Gegenwart von ubiquitärem Wasser entstandene Säure **21** wird durch den Entwickler neutralisiert, was die Löslichkeit drastisch erhöht (C). Die Zahlenwerte [48] der Ordinate sind stark von den Versuchsbedingungen abhängig [49] und sollen lediglich die Größenordnung der Löslichkeitsänderungen widerspiegeln.

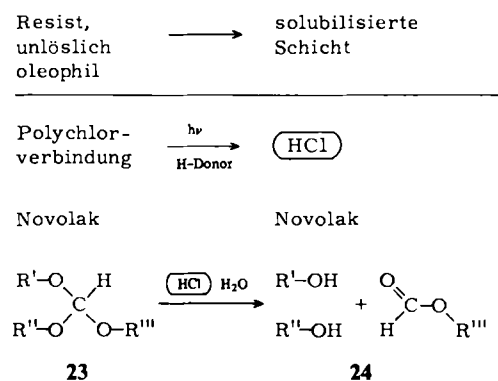
dicke von 3 : 1^[48]; bei gegebener Resistschichtdicke ist daher die mit Positivsystemen erzielbare Auflösung höher. Ein weiterer Vorteil ist die leichtere Ablösung der photochemisch nicht veränderten Resistmaske, wenn diese ihre Funktion erfüllt hat.

3.3.2. Photokatalytische Systeme

Positiv-Photoresists mit Diazonaphthalinon-Derivaten, die ihre technische Bewährungsprobe längst bestanden haben und in der Fertigung integrierter Schaltungen gegenüber Negativ-Photoresists zunehmend an Boden gewinnen, haftet derselbe prinzipielle Nachteil an wie den in den Abschnitten 3.2.1 und 3.2.2 genannten Systemen: Da es sich photochemisch um Einquantenprozesse handelt, ist die Lichtempfindlichkeit der Resists nur innerhalb relativ enger Grenzen manipulierbar. Dieses Problem wird besonders bei größeren Schichtdicken deutlich, denn die Photo-reaktion muß auch die substratnahen unteren Bereiche der Schicht erfassen, um eine durchgehende Solubilisierung des Resists zu gewährleisten. Außer der erforderlichen Lichtmenge sind daher die Absorptionseigenschaften der Schichtbestandteile zu beachten. Eine Lösung dieser Probleme bieten Systeme, die – wie photoinitierte Systeme bei Negativ-Resists – durch Bestrahlung einer nur in niedriger Konzentration vorhandenen, photoreaktiven, absorbierenden Verbindung einen Katalysator erzeugen, der seinerseits die Umwandlung einer photochemisch inerten, nicht im aktinischen Bereich absorbierenden Verbindung einleitet. Damit werden die bei Diazonaphthalinon-Derivaten wesentlichen Funktionen, Photoreaktivität und Löslich-

keitsinhibition, getrennt. Als Katalysatoren bieten sich photochemisch leicht aus lichtempfindlichen Polyhalogenverbindungen zu generierende Halogenwasserstoffsäuren an, als umwandlungsfähige Löslichkeitsinhibitoren z. B. Acetale aromatischer Hydroxyverbindungen, *O,N*-Acetale von *N*-Alkyl-arylsulfonamiden^[50a], aliphatische Polyacetale^[50c], Orthoester- und Amidacetale^[50b], polymere Orthoester^[50f], Enoether^[50d] und Acyliminocarbonate^[50e], alles Verbindungen, die leicht säurekatalysiert hydrolysieren^[51].

Während bei einigen dieser Verbindungsklassen noch Hydrolyseprodukte relativ hoher Acidität – Phenole und *N*-Alkyl-arylsulfonamide – entstehen, die selbst alkalilöslich sind, hydrolysieren die aliphatischen Polyacetale und Orthoester zu Alkoholen. Die im vorigen Abschnitt erläuterte Photosolubilisierung ist im Prinzip jedoch übertragbar, wenn in Figur 12 die Verringerung der Abtragsgeschwindigkeit (B) statt von einem Diazonaphthalinon-Derivat von einem hydrophoben Inhibitor, die Erhöhung (C) von einem hydrophilen Hydrolysat anstelle eines Indencarbonsäure-Derivats hervorgerufen wird (Schema 6). Die Löslichkeitsinhibition durch die Edukte erklärt sich mit der Annahme, daß phenolische Hydroxygruppen des Novolaks über Wasserstoffbrücken zu den Ethersauerstoffatomen der Inhibitoren blockiert werden. Das hydrophile, niedermolekulare Hydrolysat **24** wirkt dagegen als Cosolvens für den wäßrig-alkalischen Entwickler. Schema 6 verdeutlicht die Zusammenhänge.



Schema 6.

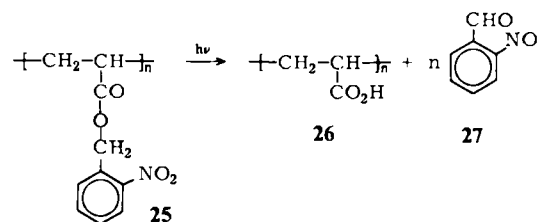
Als Polyhalogenverbindungen haben sich besonders 2-Styryl-^[52a] und 2-Aryl-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazine^[52b] bewährt, deren UV-Absorptionsmaximum in Abhängigkeit von den Substituenten am Arylrest den weiten Bereich von unterhalb 300 nm bis oberhalb 440 nm abdecken. Aus der Vielzahl der Substanzen, die photochemisch Säuren freisetzen, erfüllt diese Verbindungsklasse besonders gut die Forderung nach hoher Effektivität, d. h. hoher „Lichtempfindlichkeit“ des Resists und thermischer sowie solvolytischer Stabilität; diese ist erforderlich, um eine vorzeitige Solvolyse des Inhibitors zu verhindern. Die Reste R des in Schema 6 als Beispiel gewählten Orthoesters **23** können Teile von Polymerketten sein, so daß die Hydrolyse gleichzeitig zur Verringerung des Molekulargewichts beiträgt.

Unter Anwendung der beschriebenen Prinzipien können positiv arbeitende Trockenresists hergestellt werden, die selbst bei Schichtdicken > 50 µm noch mit technisch akzeptablen Lichtmengen solubilisierbar sind. Derart dicke

Schichten mit Diazonaphthalinon-Derivaten sind mindestens um eine Größenordnung lichtunempfindlicher.

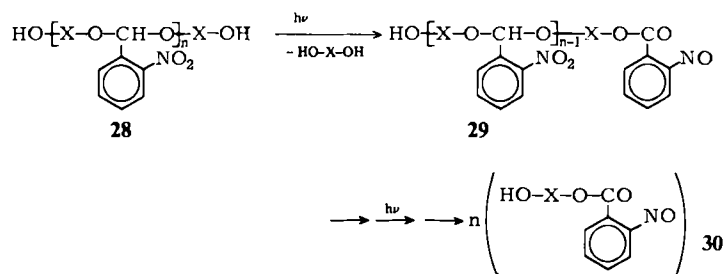
3.3.3. *o*-Nitrobenzyl- und -benzyliden-Systeme

Wie vorteilhaft auch klassische Photoreaktionen^[53] als Funktionsprinzip in Photoresists eingesetzt werden können, sei an den folgenden drei Systemen erläutert, die alle die Wanderung eines Sauerstoffatoms aus der Nitrogruppe eines elektronisch angeregten Nitroarens zum α -C-Atom einer *ortho*-ständigen Seitenkette nutzen. Der technischen Anwendung, und zwar in Trockenresists, am nächsten scheinen Polymere **25** zu sein, die *o*-Nitrobenzylacrylat-Einheiten enthalten, welche photochemisch in Acrylsäure-Einheiten **26** und *o*-Nitrosobenzaldehyd **27** gespalten werden (Schema 7)^[54]. Die belichteten Schichtanteile lassen sich aufgrund der erzeugten freien Carboxygruppen mit alkalischen Lösungen entfernen.



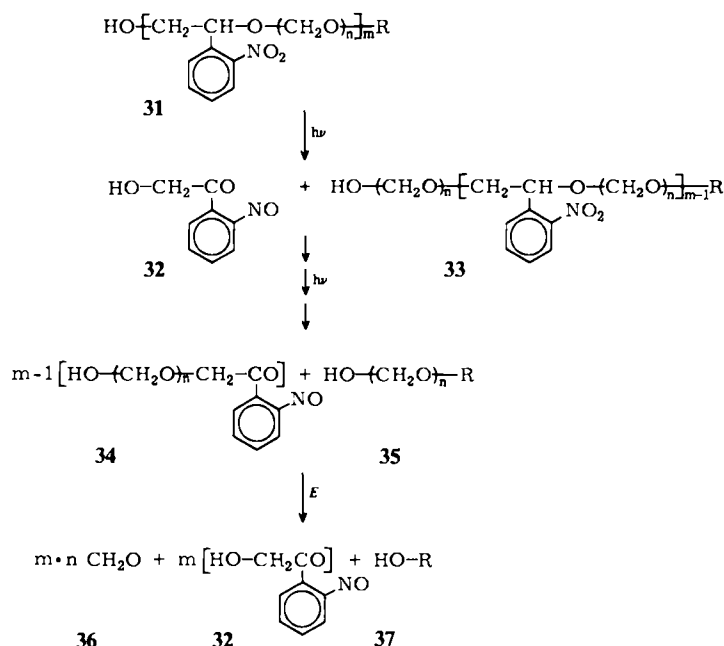
Schema 7.

Ein anderes System^[55] (Schema 8) verwendet Polyacetale **28** aus aliphatischen Diolen und *o*-Nitrobenzaldehyd. Da in diesem Falle photolytisch keine sauren Gruppen entstehen, muß mit organischen Solventien, z. B. 2-Ethoxyethanol, entwickelt werden. Die Differenzierung beruht auf Löslichkeitsunterschieden zwischen den intakten Polymeren der unbelichteten Schichtbereiche und den leichter löslichen Fragmenten **30** an den belichteten Stellen.



Schema 8.

X stellt in Schema 8 den Alkylrest eines Diols, z. B. des 1,4-Cyclohexandimethanols, dar. Das dritte System^[56] (Schema 9) bietet prinzipiell sogar die Möglichkeit einer „trockenen“, lösungsmittelfreien Entwickelbarkeit; die belichteten Stellen können mit organischen oder anorganischen Basen oder einfach durch Erhitzen entwickelt werden; dabei wird in **34** und **35** die Depolymerisation der nach Photofragmentierung nicht mehr endverkappten Polyoxymethylenkette eingeleitet. In Polyoxymethylenketten werden 1,2-Glykol- oder 1,3-Propandiol-Einheiten eingeschoben, die an mindestens einem der endständigen C-Atome eine *o*-Nitrophenylrest tragen. Im Polymer **31** soll R eine die Polyoxymethylenkette blockierende Einheit, z. B. ein Acylrest oder ein *o*-Nitrophenyl(hydroxyethyl)-Rest, sein.

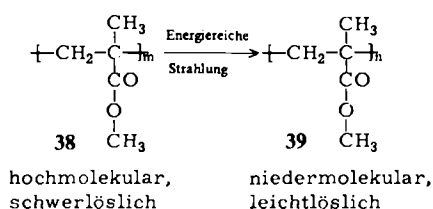


Schema 9. E: Entwicklung durch Erhitzen oder durch basische Solventien.

3.4. Resists, die gegen kurzwellige UV-Strahlung, Elektronen-, Röntgen- oder Ionenstrahlung empfindlich sind

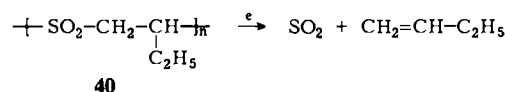
Die Photochemie der gegen elektromagnetische Strahlung mit Wellenlängen $\lambda > 300$ nm empfindlichen Photoresists ist im allgemeinen gut überschaubar. Selektive Reaktionen bewirken in der Resistmasse Löslichkeitsänderungen, die vorhersehbar sind. Energiereichere Strahlung regt jedoch außer den konjugierten π -Bindungssystemen isolierte Doppelbindungen, nichtbindende Elektronenpaare und schließlich σ -Bindungen an. Ionisierende Strahlung, Elektronen-, Röntgen- und Ionenstrahlung, erzeugt sehr reaktive Zwischenprodukte, deren Folgereaktionen wenig selektiv sind, und die eher thermischen als photochemischen Prozessen ähneln. Auf den ersten Blick geringfügige strukturelle Unterschiede der bestrahlten Verbindungen steuern die Reaktion in Richtung einer Fragmentierung oder Depolymerisation (positive Arbeitsweise) oder hin zu Pfropf- und Vernetzungsvorgängen (negative Arbeitsweise). Häufig laufen beide Prozesse nebeneinander ab und sind über die Strahlendosis zu beeinflussen.

Hochmolekulares Polymethylmethacrylat **38** ist ein Resist, der mit allen vier genannten Strahlungsarten zu differenzieren ist. Kurzwellige UV-Strahlung im heute technisch einigermaßen zugänglichen Bereich von 230 nm bis 280 nm induziert über eine $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung der Carbonylgruppe die Fragmentierung zu Bruchstücken **39**, die leichter löslich sind als die Ausgangspolymere. Das gleiche Ergebnis ist durch ionisierende Strahlung zu erzielen, wozu letztlich auch die Röntgenstrahlung gehört, deren Wirkung



auf den Photoelektronen beruht, die nach Absorption der Primärstrahlung emittiert werden.

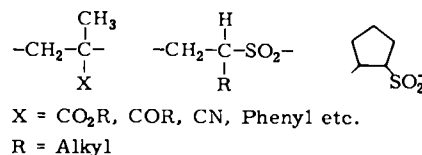
Das leicht zugängliche Polymethylmethacrylat wird wegen seines hohen Auflösungspotentials und seiner guten Verarbeitungseigenschaften als positiv arbeitender Elektronenstrahlresist technisch verwendet, obwohl seine Strahlungsempfindlichkeit zu wünschen übrig läßt^[57]. Ein empfindlicherer Positiv-Elektronenstrahlresist ist Polyethylethylensulfon („Polybutensulfon, PBS“) **40**.



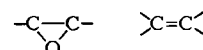
Durch Elektronenstrahlen kann **40** zumindest partiell depolymerisiert werden, wobei die flüchtigen Comonomere SO_2 und 1-Buten entstehen. Bei bestimmten Anwendungen kann das Resistrelief unmittelbar, d. h. „trocken“ und ohne speziellen Entwicklungsschritt, erzeugt werden^[58]. Zu den Positiv-Elektronenstrahlresists sind auch – allerdings wenig empfindliche – Resists auf Diazonaphthalinonbasis zu zählen^[4e, 59].

Als negativ arbeitender Elektronenstrahlresist ist z. B. das Copolymer aus Methacrylsäureglycidester und Acrylsäureethylester zu nennen. Strukturmerkmale, die positive und negative Arbeitsweise in polymeren Elektronenstrahlresist steuern, zeigt Schema 10.

Positiv-Elektronenstrahlresists



Negativ-Elektronenstrahlresists



Alkyl-, Halogenalkyl- und Aryl-Reste

Schema 10.

Ähnliche Struktureinheiten, die meistens noch Elemente höherer Ordnungszahl, z. B. Halogenatome, zur Erhöhung des Absorptionskoeffizienten enthalten, sind auch in Röntgenstrahlresists anzutreffen^[4e, 60, 61].

Ionenstrahlresists^[15e] sind noch wenig untersucht, jedoch sollten aus den bereits genannten Gründen ähnliche chemische Prinzipien wie bei Röntgen- und Elektronenstrahl-empfindlichen Resists gelten. Ionenstrahlen eröffnen die zusätzliche Möglichkeit, anorganisch-organische oder rein anorganische Resistmasken zu erzeugen, indem in bestimmte Bereiche einer organischen Polymerschicht oder einer Siliciumdioxidschicht selektiv Ionen implantiert werden. In einem nachfolgenden Plasmaprozeß werden die weniger resistenten, unbehandelten Zonen herausgeätzt.

Welche dieser neuen faszinierenden Verfahren sich schließlich durchsetzen, und in welchem Ausmaß diese Techniken bei der Fertigung elektronischer Bauelemente verwendet werden, ist noch nicht absehbar. Als „lichtoptisches“ Verfahren, das sich eng an bekannte Technologien anschließt, könnte die Verwendung kurzwelliger UV-Strahlung mittelfristig dominieren. Allen Anforderungen

gerecht werdende Resists fehlen jedoch trotz einer großen Zahl prinzipiell geeigneter Systeme^[13b, 62]. Die Eigenabsorption unterhalb $\lambda = 300$ nm der für klassische Photore-sists geeigneten und in den Fertigungsprozessen bewährten Bindemittel engt das im längerwelligen Bereich erfolgreiche Konzept der Kombination von Bindemittel und photo-reaktiver Komponente stark ein.

4. Ausblick

Das stürmische Vordringen der Mikroelektronik im industriellen, öffentlichen und privaten Bereich verdeutlichen die Daten in Tabelle 3^[63], die ausschließlich den Markt „Integrierte Schaltungen“ erfassen. Wenn Zukunftsprognosen^[64] auch mit allen Vorbehalten zu sehen sind, gehen selbst vorsichtige Schätzungen bis 1991 von einem inflationsbereinigten durchschnittlichen Wachstum von 8–9% pro Jahr aus.

Tabelle 3. Marktvolumen für integrierte Schaltungen (in Millionen Dollar).

	1981	1982 (Schätzung)	Steigerung [%]
USA	5351	6558	22.6
Japan	3797	4603	21.2
Europa	1498	1690	12.8

Die Miniaturisierung der Schaltkreise ist noch nicht an unüberwindbare physikalische Grenzen gestoßen; um den verbleibenden Spielraum auszunutzen, müssen jedoch neue Materialien und Verarbeitungsprozesse entwickelt werden. Der Dienstleistungsfunktion der Photolithographie – der Begriff schließt die Verwendung allgemein strahlungsempfindlicher Resists ein – wird noch lange eine Schlüsselstellung zukommen. Auch auf die bekannten Halbleitermaterialien wird man sicher vorerst nicht verzichten können. Trotz aller Bemühungen sind „Molekulare Schaltkreise“^[65] unter Verwendung von Proteinen oder nichtbiologischen Polymeren wie Polyacetylen noch Zukunftsvision. Die Dimensionen derartiger Schaltelemente könnten bis auf Werte des molekularen Bereichs (ca. 100 nm) schrumpfen. Ob derartige Ansätze schließlich zu einer praktikablen Technik heranreifen, ist ungeklärt. In einer solchen Technik hätte die klassische Photolithographie, falls überhaupt, nur noch am Rande Platz, aber der Chemie fiele, wenn auch in anderer Weise, wiederum eine Schlüsselrolle zu.

Eingegangen am 24. März 1982 [A 415]

- [1] S. G. Wentink, S. D. Koch: *UV Curing in Screen Printing for Printed Circuits and the Graphic Arts*, Technology Marketing Corporation, Norwalk (Connecticut) 1981.
- [2] G. R. Nacci, D. G. Pye, Eur. Pat.-Anm. 4383 (1979), Du Pont.
- [3] A. F. Bogenschütz: *Fotolacktechnik*, E. G. Leuze Verlag, Saulgau 1975; Beiträge von a) A. F. Bogenschütz, S. 1, b) K. G. Clark, S. 4, c) F. Stockley, S. 15, d) G. A. Delzenne, S. 25, e) G. W. W. Stevens, S. 33, f) H. Rukert, S. 47, g) K. Maurischat, S. 53, h) H. Nitsch, S. 67, i) F. Cammerer, S. 73, j) J. Frantzen, S. 79.
- [4] a) E. Roßhaupter, D. Hundt, *Chem. Unserer Zeit* 5 (1971) 147; b) F. Brunner, H. Poetsch, F. Schwarzbach, *Chem.-Ztg.* 96 (1972) 552; c) W. S. DeForest: *Photoresist, Materials and Processes*, McGraw-Hill, New York 1975; d) L. F. Thompson, R. E. Kerwin, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 6 (1976) 267; e) D. J. Elliott, *Semicond. Int.* 1980, Nr. 5, S. 61; f) S. Mitra, *J. Appl. Photogr. Eng.* 7 (1981) 37.
- [5] J. R. Celeste, Belg. Pat. 685011 (1967), Du Pont.
- [6] P. Walker, *J. Appl. Photogr. Eng.* 4 (1978) 33.

- [7] H. Silbernagel, *Chem.-Ing.-Tech.* 50 (1978) 611.
- [8] a) A. B. Glaser, G. E. Subak-Sharpe: *Integrated Circuit Engineering, Design, Fabrication and Applications*, Addison-Wesley, Reading, Mass. 1979; b) R. A. Colclaser: *Microelectronics: Processing and Device Design*, Wiley, New York 1980; c) C. A. Deckert, D. L. Ross, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 45 C; d) R. Paul: *Mikroelektronik, Technologie und Schaltungstechnik*, Hüthig Verlag, Heidelberg 1981; e) E. F. Labuda, J. T. Clemens in Kirk-Othmer: *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed., Vol. 13, Wiley, New York 1981, S. 621.
- [9] T. G. O'Neill, *Semicond. Int.* 1981, Nr. 8, S. 81.
- [10] a) D. J. Levinthal, *Semicond. Int.* 1979, Nr. 1/2, S. 29; b) P. S. Burggraaf, *ibid.* 1981, Nr. 4, S. 115; c) J. H. Bruning, *ibid.* 1981, Nr. 4, S. 137.
- [11] M. J. Bowden, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 195 C.
- [12] M. H. Eklund, G. Landrum, *Semicond. Int.* 1982, Nr. 1, S. 43, 46.
- [13] a) B. J. Lin, *J. Vac. Sci. Technol.* 12 (1975) 1317; b) E. A. Chandross, E. Reichmanis, C. W. Wilkins Jr., R. L. Hartless, *Solid State Technol.* 1981, Nr. 8, S. 81.
- [14] R. Newmann: *Fine Line Lithography*, North-Holland, Amsterdam 1980; Beiträge von a) N. D. Wittels, S. 1, b) B. J. Lin, S. 105, c) H. Kooops, S. 233, d) R. L. Maddox, M. R. Splinter, S. 337, e) E. V. Weber, S. 417.
- [15] a) H. Schaumburg, *Elektronik* 1978, Nr. 11, S. 59; b) P. S. Burggraaf, *Semicond. Int.* 1980, Nr. 5, S. 39; c) A. Zacharias, *Solid State Technol.* 1981, Nr. 8, S. 57; d) H. Braun, *Phys. Bl.* 37 (1981) 311; e) W. L. Brown, T. Venkatesan, A. Wagner, *Solid State Technol.* 1981, Nr. 8, S. 60.
- [16] G. R. Brewer: *Electron-Beam Technology in Microelectronic Fabrication*, Academic Press, New York 1980.
- [17] W. D. Buckley, G. P. Hughes, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 1106.
- [18] a) D. F. Downey, W. R. Bottoms, P. R. Hanley, *Solid State Technol.* 1981, Nr. 2, S. 121; b) H. W. Lehmann, R. Widmer, *Semicond. Int.* 1981, Nr. 4, S. 93; c) T. G. O'Neill, *ibid.* 1981, Nr. 4, S. 67; d) B. A. Heath, *Solid State Technol.* 1981, Nr. 10, S. 75; e) L. Kammerdiner, *ibid.* 1981, Nr. 10, S. 79.
- [19] a) H. G. Hughes, W. R. Goodner, T. E. Wood, J. N. Smith, J. V. Keller, *SPE-Regional Technical Conference: Photopolymers, Principles, Processes and Materials*, Ellenville, N. Y., 10.–12. Oktober 1979, Technical Papers, S. 207; b) J. M. Lewis, E. F. McInerney, US-Pat. 4278753 (1981), Horizons; c) H. Hiraoka, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 1065; d) G. N. Taylor, T. M. Wolf, *ibid.* 127 (1980) 2665; e) T. E. Wood, W. R. Goodner, H. G. Hughes, J. N. Smith, J. V. Keller, *Mess. + Prüf.* 1981, 696.
- [20] a) M. J. Bowden, *Solid State Technol.* 1981, Nr. 6, S. 73; b) M. Hatzakis, *ibid.* 1981, Nr. 8, S. 74.
- [21] P. Lund: *Präzisionsvorlagen für Leiterplatten*, Hanser, München 1979.
- [22] K. G. Faas, J. Swozil: *Verdrahtungen und Verbindungen in der Nachrichtentechnik* (Beiträge von 12 Autoren), Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt 1974.
- [23] G. Herrmann: *Handbuch der Leiterplattentechnik – Laminat Manufacturing Assembly Test*, 2. Aufl. (Beiträge von 17 Autoren), E. G. Leuze Verlag, Saulgau 1982.
- [24] C.-W. Ruff, *Metalloberfläche* 33 (1979) 399, 447.
- [25] L. J. van der Windt, *VDI-Ber.* 387 (1980) 33.
- [26] H. Claus, *Galvanotechnik* 70 (1979) 215.
- [27] a) J. P. Donahue, *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.* 200 (1979) 179; b) *Leiterplatten* 1981, Nr. 4, S. 6; c) *ibid.* 1981, Nr. 11, S. 17; d) *Ind.-Elektrik + Elektron.* 26 (1981) Nr. 14, S. 12; e) *Elektron. Prod. Prüftechn.* 1982, Nr. 1, S. 15.
- [28] H. W. Vollmann, *Angew. Chem.* 92 (1980) 95; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 99.
- [29] a) D. W. Woodward, V. C. Chambers, A. B. Cohen, *Photogr. Sci. Eng.* 7 (1963) 360; b) J. Kosar: *Light-Sensitive Systems: Chemistry and Application of Nonsilver Halide Photographic Processes*, Wiley, New York 1965–1970, Kap. 3, 4 und 5; c) J. L. R. Williams, *Fortschr. Chem. Forsch.* 13 (1969) 227; d) P. Walker, V. J. Webers, G. A. Thommes, *J. Photogr. Sci.* 18 (1970) 150; e) H. Barzynski, K. Penzien, O. Volkert, *Chem.-Ztg.* 96 (1972) 545; f) H. Steppan, *4. Ing. Kongr. Reprogr. Inf.*, Hannover 1975, S. 147; g) A. Ledwith, *Pure Appl. Chem.* 49 (1977) 431; h) J. L. R. Williams, *ibid.* 49 (1977) 523; i) G. A. Delzenne, *Adv. Photochem.* 11 (1979) 1; j) *Makromol. Chem. Suppl.* 2 (1979) 169; k) S. Farid, P. A. Maric, R. C. Daly, D. R. Thompson, D. P. Specht, S. E. Hartmann, J. L. R. Williams, *Pure Appl. Chem.* 51 (1979) 241; l) J. L. R. Williams, R. C. Daly, S. Y. Farid, *Euchem.* 80, *Conf. Photopolymer. Photocrosslink. Org. Coat.*, Stockholm 1980; m) H. Böttcher, *J. Signallaufzeichnungsmaterialien* 8 (1980) 405.
- [30] Y. Harita, M. Ichigawa, K. Harada, T. Tsunoda, *Polym. Eng. Sci.* 17 (1977) 372.
- [31] W. M. Moreau, *SPE-Regional Technical Conference: Photopolymers, Principles, Processes and Materials*, Ellenville, N. Y., 15.–16. Oktober 1979, Technical Papers, S. 137.
- [32] A. Reiser, P. L. Egerton, *Photogr. Sci. Eng.* 23 (1979) 144.
- [33] a) M. Kato, M. Hasegawa, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Lett. Ed.* 8 (1970) 263; b) M. Kato, H. Nakane, *Photogr. Sci. Eng.* 23 (1979) 207.
- [34] a) C. Osada, M. Satomura, H. Ono, S. Asaka, DOS 2164625 (1972), Fuji Foto Film; b) C. Osada, M. Satomura, H. Ono, S. Asaka, DOS 2217158 (1972), Fuji Foto Film; c) M. Satomura, DOS 2341787 (1974), Fuji Foto Film.
- [35] F. Erdmann, DBP 1447016 (1973), Kalle.

- [36] a) E. Losert, *Elektron. Prod. Prüftechn.* 1980, Nr. 1/2, S. 15; b) S. A-C. Zahir, H. Rembold, E. Losert, DOS 2342407 (1974), Ciba-Geigy; c) G. E. Green, DOS 2553346 (1976), Ciba-Geigy; d) DOS 2635929 (1977), Ciba-Geigy; e) G. E. Green, B. P. Stark, J. S. Waterhouse, DOS 2649926 (1977), Ciba-Geigy.
- [37] A. Aviram, D. C. Hofer, F. B. Kaufman, S. R. Kramer, M. Hatzakis, F. Jones, J. M. Shaw, Eur. Pat.-Anm. 27180 (1981), IBM.
- [38] V. D. McGinniss, *Photogr. Sci. Eng.* 23 (1979) 124.
- [39] R. Kirchmayr, G. Berner, G. Rist, *Farbe + Lack* 86 (1980) 224.
- [40] R. Dessauer, C. Looney, *Photogr. Sci. Eng.* 23 (1979) 287.
- [41] A. G. Anderson, Eur. Pat.-Anm. 39025 (1981), Du Pont.
- [42] a) R. Rubner, H. Ahne, E. Kühn, G. Kolodziej, *Photogr. Sci. Eng.* 23 (1979) 303; b) H. J. Boos, G. Kolodziej, R. Rubner, *Galvanotechnik* 68 (1977) 984; c) R. Rubner, W. Kleeberg, E. Kühn, DAS 2462105 (1979), Siemens.
- [43] a) C. L. Kehr, W. R. Wszolek, Am. Chem. Soc. Div. Org. Coat. *Plast. Chem. Pap.* 33 (1973) 295; b) C. R. Morgan, A. D. Ketley, *ibid.* 33 (1973) 281.
- [44] H. Meier, K.-P. Zeller, *Angew. Chem.* 87 (1975) 52; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 32.
- [45] O. Süss, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 556 (1944) 65.
- [46] J. Pacansky, J. R. Lyerla, *IBM J. Res. Develop.* 23 (1979) 42.
- [47] J. Pacansky, D. Johnson, *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 862.
- [48] F. H. Dill, W. P. Hornberger, P. S. Hauge, J. M. Shaw, *IEEE Trans. Electron Devices* ED-22 (1975) 445.
- [49] D. Meyerhofer, *IEEE Trans. Electron Devices* ED-27 (1980) 921.
- [50] a) G. H. Smith, J. A. Bonham, DBP 2306248 (1974), 3 M; b) G. Buhr, H. Ruckert, W. Fraß, DBP 2610842 (1978), Kalle; c) J. Sander, G. Buhr, H. Ruckert, DBP 2718254 (1979), Kalle; d) J. Sander, D. Skaletz, G. Buhr, G. Lohaus, Eur. Pat.-Anm. 6627 (1980), Kalle; e) J. Sander, G. Buhr, H. Ruckert, Eur. Pat.-Anm. 6626 (1980), Kalle; f) G. Buhr, H. Ruckert, DOS 2928636 (1981), Kalle.
- [51] R. H. DeWolfe: *Carboxylic Ortho Acid Derivatives*, Academic Press, New York 1970.
- [52] a) J. A. Bonham, P. C. Petrelis, US-Pat. 3987037 (1976), 3 M; b) G. Buhr, DOS 2718259 (1978), Kalle.
- [53] G. Ciamician, P. Silber, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 34 (1901) 2040.
- [54] a) H. Barzynski, D. Sängler, *Angew. Makromol. Chem.* 93 (1981) 131; b) D. Saenger, H. Barzynski, Eur. Pat.-Anm. 19770 (1980), BASF.
- [55] a) C. C. Petropoulos, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 15 (1977) 1637; b) C. C. Petropoulos, US-Pat. 4086210 (1978), Kodak.
- [56] D. J. Sam, US-Pat. 3991033 (1976), Du Pont.
- [57] Siehe [14a], S. 19-24.
- [58] L. F. Thompson, *Solid State Technol.* 1974, Nr. 8, S. 41.
- [59] M. Kaplan, D. Meyerhofer, *RCA Rev.* 40 (1979) 166.
- [60] G. N. Taylor, G. A. Coquin, S. Somekh, *Polym. Eng. Sci.* 17 (1977) 420.
- [61] E. Spiller, R. Feder in H.-J. Queisser: *X-Ray Optics*, Springer, Berlin 1977, S. 62-64.
- [62] Siehe [14b], S. 192-204.
- [63] *Electronics* 55 (1982) Nr. 1, S. 124, 144, 152.
- [64] I. Mackintosh, *2nd Semi Eur. Symp. Mater. Process. Proc.* 1981, S. 160-177.
- [65] *IEEE Spectrum* 18 (1981) Nr. 12, S. 17.

Chemisches Verhalten mehrfach überbrückter [2_n]Cyclophane**

Von Jürgen Kleinschroth und Henning Hopf*

Professor Klaus Weissermel zum 60. Geburtstag gewidmet

Mehrfach überbrückte [2_n]Cyclophane bilden eine neuartige Klasse aromatischer Verbindungen, in denen zwei Benzolringe durch drei bis maximal sechs Ethano-Brücken miteinander verknüpft sind. Herausragende, sie von den klassischen nichtanellierten Arenen unterscheidende chemische Eigenschaft ist die Reaktivität bezüglich Additionen; beispielsweise reagieren insbesondere einige der höher überbrückten Homologen leicht in Diels-Alder-Additionen, Hydrierungen und ionischen Additionen. Das regenerative Verhalten aromatischer Moleküle ist jedoch in den [2_n]Cyclophanen nicht vollständig zurückgedrängt; so sind typische elektrophile aromatische Substitutionsreaktionen wie die Bromierung, die Friedel-Crafts-Acylierung und die Nitrierung möglich. Außer diesen unter Aufhebung bzw. Erhaltung der Benzolringe ablaufenden Prozessen wurden Reaktionen an und mit den Ethano-Brücken, z. B. deren Spaltung und Funktionalisierung, beobachtet. Schließlich können bei [2_n]Cyclophanen auch Isomerisierungen auftreten.

1. Einleitung

Bei der Extraktion polymerer Verbindungen, die sich bei der Hochtemperaturpyrolyse (900 °C) von *p*-Xylol bilden, isolierten Brown und Farthing im Jahre 1949 winzige Mengen eines Kohlenwasserstoffs, den sie nach einer Röntgen-Strukturanalyse als Tricyclo[8.2.2.2^{4,7}]hexadeca-4,6,10,12,13,15-hexaen (**1**, Schema 1) beschrieben^[1,2]. Da nicht näher erläuterte „konventionelle Methoden“, diese

mit dem Trivialnamen Di-*p*-xylylen belegte Substanz herzustellen, versagten, nahmen die Autoren an, die im Molekül offenbar vorhandene Ringspannung könne nur unter den extremen Bedingungen der Pyrolyse überwunden werden. Daß dem jedoch keineswegs so ist, zeigten schon zwei Jahre später Cram und Steinberg, die **1** durch Wurtz-Kupplung aus 1,2-Bis(4-brommethylphenyl)ethan gewinnen konnten, wenngleich die Gesamtausbeute trotz Anwendung des Verdünnungsprinzips 2.1% nicht überschritt^[3]. Nach Cram werden **1** und seine auf ähnlichen – und anderen konventionellen – Wegen erhältlichen Homologen als [m.n]Paracyclophane bezeichnet; m und n geben die Zahl der Benzolringe verbrückenden CH₂-Gruppen an, die Vorsilbe kennzeichnet den Ort ihrer Verankerung

[*] Prof. Dr. H. Hopf, Dr. J. Kleinschroth
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Schleinitzstraße, D-3300 Braunschweig

[**] Cyclophane, 15. Mitteilung. – 14. Mitteilung: S. H. El-tamany, H. Hopf, *Tetrahedron Lett.* 1980, 4901.