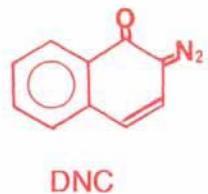
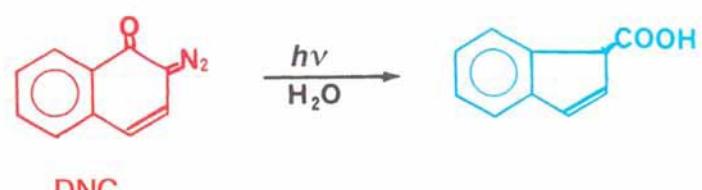
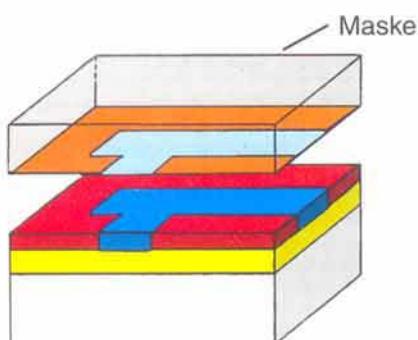


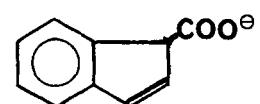
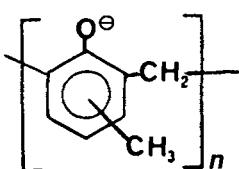
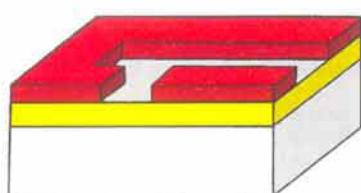
Novolak



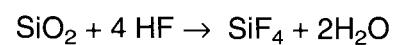
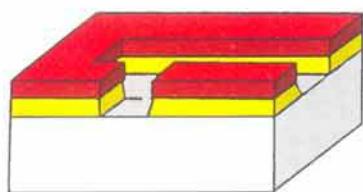
$h\nu$



Base



HF



Einige grundlegende Schritte der Mikrolithographie (Beschichtung, Belichtung, Entwicklung des Films mit Base, Entfernen der SiO_2 -Schicht) und die zugehörigen chemischen Prozesse (rechts).

Novolak-Diazochinon-Photoresiste: abbildende Systeme für den Computerchip

Arnold Reiser*, Hsiao-Yi Shih, Tung-Feng Yeh und Jian-Ping Huang

Dieses Jahr werden etwa zwanzig Milliarden integrierte Schaltkreise weltweit produziert. Fast alle (98%) werden mit einem photoempfindlichen Lack hergestellt, der die Übertragung eines feinen Linienmusters von einem Originaltransparent auf einen Silicium-Wafer ermöglicht. Dieser Photoresist besteht aus zwei Komponenten: einem Novolakharz (einem Phenol-Formaldehyd-Kondensationspolymer mit geringem Molekulargewicht) und einem Diazonaphthochinon(DNC)-derivat, das den photoaktiven Teil des Systems ausmacht. Novolak-Diazochinon-Resiste haben eine entscheidende Rolle bei der Miniaturisierung der Elektronik gespielt. Es sind photographische Materialien mit extrem hoher Auflösung, die Motive bis zu $0.25 \mu\text{m}$ abilden können. Obwohl sie heute in der modernen Computertechnologie unentbehrlich sind, wurde ihr

molekularer Mechanismus bis vor kurzem nicht verstanden. Wir berichten hier über Arbeiten an der Polytechnic University in New York, die zum Ziel haben, die Funktionen dieser wichtigen und faszinierenden Materialien zu ergründen.

Stichworte: Diazonaphthochinone · Mikrolithographie · Novolakresiste · Perkolationstheorie · Photographische Materialien

1. Einleitung

In den frühen vierziger Jahren beobachtete Oskar Süs, ein führender Chemiker der Firma Kalle bei Wiesbaden, daß sich Beschichtungen aus reinem Novolak innerhalb von Minuten in wäßrigen Laugen lösen, ähnliche Beschichtungen, die Diazochinonderivate enthalten, dagegen erst nach einer Stunde oder mehr. Wurden diese Licht ausgesetzt, lösten sie sich sogar schneller als die reinen Novolakfilme. Es hatte den Anschein, daß Diazochinone das Auflösen des Novolaks hemmten, aber ihre inhibierende Wirkung durch Belichtung verloren. Süs erkannte die Möglichkeiten, die sich aus seiner Beobachtung ergaben, und konstruierte daraufhin eine nach dem Positiv-Verfahren arbeitende lithographische Druckplatte, auf der sich bestrahlte und nicht bestrahlte Flächen durch die Größe ihrer Lösungsgeschwindigkeit unterschieden^[1]. Nach dem gleichen Prinzip stellte Süs einen lichtempfindlichen Lack (Kopierlack)^[2] her, der heute als lithographischer Resist bezeichnet wird.

Die Verwendung von Resisten beim Aufbau von Halbleitern wird in Abbildung 1 veranschaulicht. Ein Silicium-Wafer, der

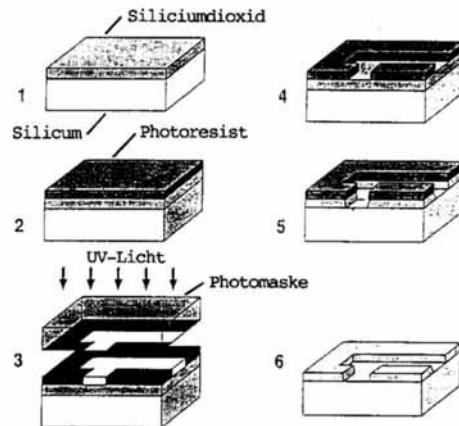


Abb. 1. Grundlegende Schritte der Mikrolithographie: 1) Oxidieren des Silicium-Wafers, 2) Beschichten mit Resist, 3) Belichten durch eine Maske, 4) Entwickeln des belichteten Films in wässriger Base, 5) Entfernen der SiO_2 -Schicht, 6) System, das für lokale chemische Reaktionen bereitsteht.

eine Schicht SiO_2 (Glas) trägt, wird mit einem dünnen Resistfilm bedeckt. Der trockene Film wird mit UV-Licht durch ein Transparent (die Maske) bestrahlt, durch das ein gewünschtes Muster festgelegt wird. Der belichtete Film wird in die Lösung einer Base (den Entwickler) eingetaucht, um den Resist aus den belichteten Flächen zu entfernen. Der Film wird gewaschen und getrocknet und dient dann als Schablone, die die bedeckten Flächen des Wafers schützt, aber chemische Reaktionen auf solchen Flächen ermöglicht, von denen die Bedeckung durch Belichtung und Entwicklung entfernt wurde. So kann die SiO_2 -Schicht durch Flußsäure entfernt werden, und anschließend können verschiedene Dotierungen in klei-

[*] Prof. Dr. A. Reiser

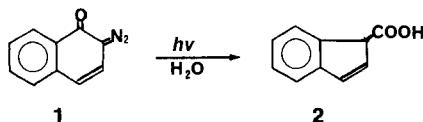
Institute of Imaging Sciences
Polytechnic University, Six Metrotech Center
Brooklyn, New York 11201 (USA)
Telefax: Int. +718/260-3136
E-mail: areiser@duke.poly.edu

Dr. H.-Y. Shih
Polytechnic University
Dr. T.-F. Yeh
Polaroid Graphics Imaging
Waltham, MA 02154
Dr. J.-P. Huang
Lord Corporation, Cary, NC 27511.

nen, scharf abgegrenzten Bereichen des Substrats eingeführt werden.

Novolak-Diazochinon-Resiste haben die Halbleiterindustrie fast von Beginn an bis zum heutigen Stand begleitet, angefangen bei integrierten Schaltkreisen mit einigen 100 Transistoren bis zum 16-Megabit-Chip^[13]. Sie sind zu einem entscheidenden Bestandteil moderner Technologie geworden, allerdings wurde bis vor kurzem ihr molekularer Mechanismus nicht verstanden.

Um das Verhalten dieser Materialien zu verstehen, untersuchte Süs eine Reihe von Diazochinonen und erkannte, daß sie alle, wenn auch in unterschiedlichem Maße, in Novolakharzen photoaktiv waren. Er vermutete, daß die Bildunterscheidung in den Resisten auf einer bei Diazochinonen üblichen Photoreaktion beruhte und fand, daß Diazonaphthochinon **1** (DNC) bei Belichtung mit einer Quecksilberlampe Stickstoff abspaltet und in Gegenwart geringer Mengen Wasser Indencarbonsäure **2** bildet^[4].

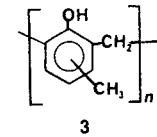


Schema 1. Photolyse von Diazonaphthochinon **1**.

Indencarbonsäure **2** ist in Basen löslich, DNC **1** dagegen nicht; dies schien eine angemessene Erklärung für das beobachtete Verhalten. Mit der Photochemie des Diazochinons kann allerdings weder die Inhibierung des Lösungsvorgangs der nicht belichteten Filme, noch das Verhalten der belichteten Resiste erklärt werden. Tatsächlich ist die Inhibierung des Auflösen von Novolakharzen ein einzigartiges Phänomen, wie durch Vergleich mit dem Lösungsverhalten gewöhnlicher Polymere unter Wirkung von Additiven deutlich wird. Beispielsweise kann durch Zugabe von 10% einer unlöslichen Komponente zu einem Polymethacrylat dessen Lösungsgeschwindigkeit in Aceton um 10 bis 20% geändert werden^[5]; dagegen wird das Auflösen von Novolak in basischem Medium durch Zusatz von 10% eines Diazonaphthochinons (DNCs) um mehr als 2000% langsamer. Mehrere Interpretationen dieses Phänomens sind vorgeschlagen worden^[6–11], aber keine scheint vollständig überzeugend. Wir schlagen hier ein Modell für das Auflösen des Novolaks und für die Inhibierung des Lösungsvorgangs vor, das auf den Prinzipien der Perkolationstheorie basiert^[12].

1.1. Auflösen des Novolaks und die Eindringzone

Novolak **3** ist ein Phenol-Formaldehydkondensationspolymer mit geringem Molekulargewicht. Das Auflösen des Novolaks in wäßriger Base hängt von der Deprotonierung der phenolischen Hydroxygruppen des Polymers P ab^[6].



Hierbei wird die Base verbraucht und ein Molekül Wasser gebildet. Wenn ein Novolakfilm in wäßrige Base (den Entwickler) eingetaucht wird, tritt die Base in die Harzmatrix ein, und eine dünne Schicht (bestehend aus Phenolateinheiten) wird an der Grenzfläche des Harzfilms und der Entwicklerlösung gebildet. Diese Schicht ist eine neue Phase, die Eindringzone (Abb. 2). Sobald eine ausreichende Zahl an Hydroxygruppen ionisiert worden ist, lösen sich die Polymerketten an der Rückseite der Eindringzone vom Festkörper ab. Wenn die Geschwindigkeit des Transfers der ionisierten Novolakketten an der Rückseite und die Bildungsgeschwindigkeit der Phenolat-Ionen an der Vorderseite der Zone gleich sind, hat sich ein stationäres Lösungssystem eingestellt. Ohne ihre Dicke und ihre Zusammensetzung zu ändern, schreitet die Zone in Richtung der Matrix mit konstanter Geschwindigkeit voran; diese ist mit der Lösungsgeschwindigkeit (Verlust an Dicke) des Novolakfilms identisch^[13].

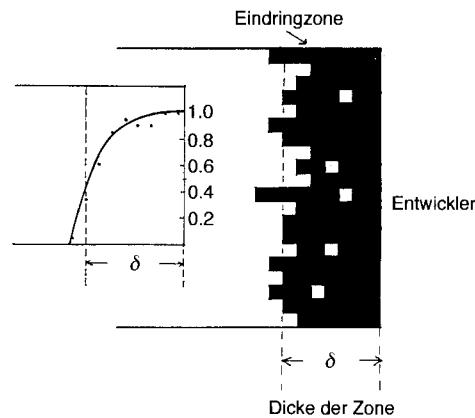


Abb. 2. Die Eindringzone, die an der Grenzfläche der Matrix und der Entwicklerlösung gebildet wird. Die schwarzen Quadrate stellen Phenolat-Ionen dar, die weißen Quadrate noch protonierte Phenoleinheiten. Der Ausschnitt links zeigt das Konzentrationsprofil der Phenolat-Ionen.



Arnost Reiser wurde 1920 in Prag geboren und promovierte 1950 über elektrische Dipolmomente an der Technischen Hochschule Prag, wo er 1952 Dozent für Physikalische Chemie wurde. Später leitete er das Photochemielabor von Kodak in England und beteiligte sich dort an der Entwicklung von Photoresisten, wofür er 1981 die Henderson Medal der Royal Photographic Society bekam. Er ist seit 1982 Distinguished Research Professor und Direktor des Institute of Imaging Sciences an der Polytechnic University in Brooklyn, New York, und erhielt im selben Jahre den Titel D.Sc. vom Council for National Academic Awards, Großbritannien. Er ist ein Fellow der Society of Imaging Science and Technology. Sein Buch „Photoreactive Polymers: The Science and Technology of Resists“ ist 1989 bei Wiley, New York, erschienen.

Die Deprotonierungsreaktion von Phenol ist sehr schnell; damit hängt die Bewegung der Zone ganz von der Geschwindigkeit ab, mit der die phenolischen Hydroxygruppen an der Vorderseite der Zone mit Base versorgt werden. So wird die Lösungsgeschwindigkeit durch die Diffusionsgeschwindigkeit der Base durch die Eindringzone bestimmt. Arcus, der die Eindringzone entdeckte, konnte zeigen, daß diese als separate Phase vorliegt und als eine Art Kontrollmembran wirkt^[14]; unterschiedliche Mittel, einschließlich Licht, beeinflussen die Durchlässigkeit dieser Membran und verursachen das ungewöhnliche Lösungsverhalten des Systems.

Die Zone, die fast vollständig aus Paaren von Phenolat-/Gegenionen aufgebaut ist, ist ein fester Polyelektrolyt mit außergewöhnlich hoher Ionenstärke (Gesamtionenstärke bis zu 10 M). Die elektrostatischen Kräfte zwischen den polymergebundenen Phenolat-Ionen und den Gegenionen verleihen ihr einen hohen Kohäsionsgrad, und dies hat eine unvermutete Konsequenz: Bei Raumtemperatur ist die Eindringzone der meisten Phenolharze in einem starren, glasartigen Zustand. Dies wird durch Messen des Temperaturverlaufs des Lösungsvorgangs in einem geeigneten Temperaturbereich deutlich^[15]. Abbildung 3 zeigt die Arrhenius-Darstellung für ein typisches Novolakharz (Temperatur gegen Lösungsgeschwindigkeit R), das sich in einer 0.2 N KOH-Lösung löst. Der Graph verläuft an einem Punkt nicht kontinuierlich und ist in zwei Zweige geteilt. Die Temperatur an diesem Punkt ist die Glasübergangstemperatur T_g' der Zone. Für das Harz aus Abbildung 3 beträgt die Glasübergangstemperatur $T_g' 30^\circ\text{C}$, die Glasübergangstemperatur T_g im Inneren des Harzfilms dagegen ungefähr 120°C .

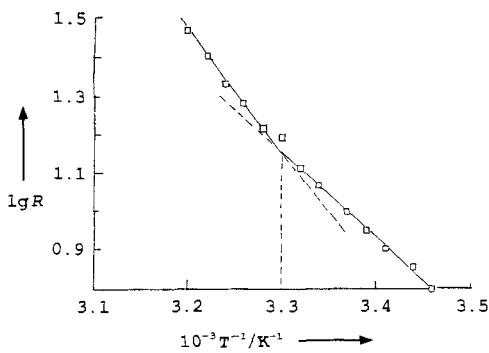


Abb. 3. Arrhenius-Auftragung von $\lg R$ gegen T^{-1} für einen Novolak, der sich in 0.2 N KOH löst. Die Diskontinuität des Graphen entspricht der Glasübergangstemperatur T_g' der Eindringzone ($T_g' = 30^\circ\text{C}$).

Die Bedeutung des Glasübergangs wird durch die Aktivierungsenergien deutlich, die sich aus den beiden Zweigen der Arrhenius-Funktion ergeben. Unterhalb von T_g' beträgt die Aktivierungsenergie E für den Lösungsvorgang $4.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, oberhalb von T_g' beträgt sie $8.6 \text{ kcal mol}^{-1}$. Es ist ungewöhnlich, daß eine höhere Aktivierungsenergie mit einer höheren Diffusionsgeschwindigkeit einhergeht und umgekehrt. Die Ursache hierfür ist eine grundlegende Änderung des Diffusionsmechanismus. Unterhalb der Glasübergangstemperatur sind die hydrophilen Stellen (Hydroxygruppen und Phenolat-Ionen) fixiert, die Verteilung der „offenen“ Bindungen im Perkolationsfeld ist zeitunabhängig, und unter diesen Bedingungen entspricht die Aktivierungsenergie der mittleren Energiebarriere

zwischen benachbarten Stellen, die offene Bindungen bilden. Oberhalb der Glasübergangstemperatur werden die hydrophilen Stellen in der Eindringzone beweglich, die Diffusion der Stellen ist geschwindigkeitsbestimmender Schritt und die Aktivierungsenergie für den Lösungsvorgang ist mit der Bewegung dieser Stellen verknüpft.

Die Grenzfläche zwischen Zone und Harzmatrix ist eine fraktale Oberfläche^[16, 17], die mit einem Konzentrationsprofil der Phenolat-Ionen in der Zone verknüpft ist (Abb. 2). Diesem paßt sich ein ähnliches Konzentrationsprofil der Base an. Dieses ist für die nichtlineare Abhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit von der Basenkonzentration des Entwicklers verantwortlich^[18]. Für Einzelheiten sei auf Lit.^[13, 18] verwiesen.

Die Lösungsgeschwindigkeit R (in cm s^{-1}) ist mit dem Diffusionsfluß F der Base durch die Zone (in $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$) über die Beziehung (1) mit der mittleren Basenkonzentration c in der

$$F = Rc \quad (1)$$

Zone (in mol L^{-1}) verknüpft^[18] (vgl. Abb. 4). Unter Anwendung des Fickschen Gesetzes und unter Vernachlässigung der genauen Form des Konzentrationsprofils in der Eindringzone, kann man in erster Näherung den durchschnittlichen Konzentrationsgradienten in der Zone $\left(\frac{dc}{dx}\right)$ durch das Verhältnis aus Konzentration der Base im Entwickler (c_0) und Dicke δ der Eindringzone ersetzen [Gl. (2)]. Hieraus ergibt sich eine Beziehung (3) zwi-

$$F = -D \frac{dc}{dx} = -D \frac{c_0}{\delta} \quad (2)$$

$$R = 2 \frac{D}{\delta} \quad (3)$$

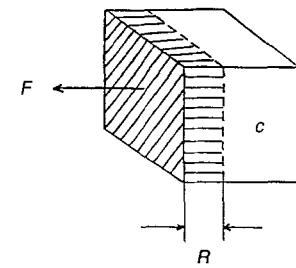


Abb. 4. Diffusionsfluß F (in $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) der Base durch eine Einheitsfläche der Eindringzone (Kontrollmembran) in einem Entwickler mit der Basenkonzentration c (in mol cm^{-3}); R : Wanderungsgeschwindigkeit der Membran in Richtung des Konzentrationsgradienten (in cm s^{-1}).

schen der Lösungsgeschwindigkeit R und dem mittleren Diffusionskoeffizienten D der Base in der Eindringzone (in erster Näherung wird $c = 1/2 c_0$ gesetzt). Durch Einsetzen geeigneter Werte für die Lösungsgeschwindigkeit ($R = 200 \text{ Å s}^{-1}$) und für die Dicke der Eindringzone ($\delta = 100 \text{ Å}$) erhält man die mittleren Diffusionskoeffizienten D der Base in der Zone^[13] zu ca. $10^{-12} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$.

Dieser Wert ist niedrig im Vergleich zu den Diffusionskoeffizienten von kleinen Lösungsmittelmolekülen in gewöhnlichen Polymeren (ca. 10^{-6} bis $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}^{-1}$), er ist allerdings nicht unrealistisch; Barker und Thomas untersuchten die Mobilitäten der Alkali-Ionen in Cellulosefilmen und fanden Diffusionskoeffizienten im Bereich von $10^{-18} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ ^[19].

Es gibt einen grundlegenden Unterschied zwischen der Diffusion eines Lösungsmittels in übliche Polymere und der Diffusion einer Base in Novolakfilme: Novolak und andere Phenolharze sind amphiphile Materialien, die sowohl hydrophile als auch hydrophobe Gruppen enthalten. Ein Novolakfilm kann so als ein hydrophober Festkörper angesehen werden, in den hydrophile Stellen, die phenolischen Hydroxygruppen, eingebettet

sind. Basen-Ionen werden von den hydrophilen Stellen angezogen und durch die hydrophoben Bereiche abgestoßen. Als Folge wandern sie in den Festkörper hinein, indem sie von einer hydrophilen Stelle zur nächsten wechseln^[12]. Dies ist ein typischer Perkolationsprozeß, und somit sollte die Diffusion der Base in amphiphile Festkörper hinein durch die Regeln der Perkolationstheorie bestimmt werden.

2. Perkolationstheorie

Die Perkolationstheorie beschreibt die Fortbewegung eines Teilchens durch ein System von Zellen, von denen einige besetzt und andere leer sind^[20–22]. Abbildung 5 ist eine schematische Darstellung eines zweidimensionalen quadratischen Perkolationsfeldes, in dem nur die besetzten Zellen markiert sind (leere Kreise). Das bewegliche Teilchen kann sich in besetzten Zellen aufhalten und von einer besetzten Zelle zur nächsten wechseln, aber es kann nicht in eine unbesetzte Zelle gelangen. Folglich ist seine Bewegungsfreiheit begrenzt durch die Größe des Clusters aus besetzten Zellen, in dem es sich befindet. Der Zustand

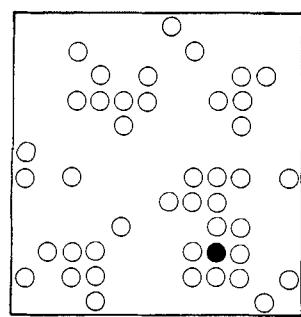


Abbildung 5. Zweidimensionales quadratisches Perkolationsfeld, in dem nur die besetzten Zellen markiert sind (leere Kreise). Der ausgemalte Kreis stellt das bewegliche Teilchen dar.

des Perkolationsfelds ist durch einen Perkolationsparameter p (den Anteil an besetzten Zellen) charakterisiert. In dem Maß wie p zunimmt, nimmt auch die mittlere Größe der Zellcluster zu. In einem Stadium tritt ein „unendlicher“ Cluster auf, d. h. ein Cluster, der sich über das gesamte Perkolationsfeld ausdehnt. In diesem Stadium setzt kontinuierliche Diffusion durch das System ein. Der kritische p -Wert, an dem dies geschieht, wird Perkolationsschwellenwert p_c genannt.

Eine grundlegende Aussage der Perkolationstheorie ist, daß die makroskopischen Eigenschaften des Systems Funktionen der Differenz ($p - p_c$) sind. Für die Diffusion in drei Dimensionen ist diese Funktion ein quadratischer Ausdruck (siehe Beziehung (4)). Um das Konzept der Perkolationstheorie auf einen

$$D \sim (p - p_c)^2 \quad (4)$$

Novolak anzuwenden, definieren wir besetzte Zellen als solche, die entweder eine phenolische Gruppe oder ein Phenolat-Ion enthalten. Beide weisen die Haupteigenschaften einer Perkolationsstelle (einer besetzten Zelle) auf: Sie ziehen ionische Teilchen an oder tolerieren sie. Dies kann in einem Energiediagramm dargestellt werden. In einem hydrophoben Kontinuum wird die Hydroxygruppe durch die Hyperfläche der potentiellen Energie eines Dipols charakterisiert, der mit einem Ion wechselt. In Abbildung 6 ist ein Querschnitt durch die Hyperflächen der potentiellen Energien zweier benachbarter Kaliumphenolatstellen (Dipolmoment $\mu = 3.0$ Debye) gezeigt; die Hyperfläche der potentiellen Energie einer Phenolstelle ($\mu = 1.5$ Debye) ist ebenfalls angedeutet. Die potentiellen Energien

wurden basierend auf der Elektrostatik und einem Lennard-Jones-Potential berechnet^[23]. Das elementare Ereignis bei der Diffusion einer Base ist der Übergang eines Ions von einem Energieminimum zum nächsten. Bei diesem Übergang muß das diffundierende Teilchen die Energiebarriere E_b am Schnittpunkt der Hyperflächen der potentiellen Energien zweier benachbarter Stellen überwinden. Die Wahrscheinlichkeit des Übergangs ist durch den Boltzmannfaktor $\exp(-E_b/RT)$ gegeben. Oberhalb einer kritischen Energiebarriere sollte die Wahrscheinlichkeit des Übergangs zwischen zwei Stellen so gering sein, daß sie vernachlässigt werden kann, für Energiebarrieren unterhalb dieses kritischen Werts erfolgt dagegen der Übergang mit Sicherheit. Diese Annahme ermöglicht es, das Problem des perkolativen Lösungsvorgangs mit dem Formalismus der Perkolationstheorie zu behandeln, bei der ein Übergang entweder erlaubt oder verboten ist.

Abbildung 5 zeigt ein aus hydrophilen Stellen aufgebautes Perkolationsfeld; tatsächlich findet die perkolative Diffusion in einem Bindungsperkolationsfeld statt^[20, 21], wobei eine Bindung jeweils zwischen zwei benachbarten Stellen vorliegt.

In einem Bindungsperkolationsfeld wandert das diffundierende Teilchen entlang einer ununterbrochenen Reihe „offener“ Bindungen. Die Energiebarriere zwischen zwei Stellen ist entscheidend, ob eine Bindung „offen“, d. h. vom diffundierenden Teilchen passierbar, oder „geschlossen“ ist; diese Energiebarriere hängt in erster Linie vom Abstand zwischen zwei Stellen ab. Die Beziehung zwischen Abstand und Energiebarriere kann dadurch verdeutlicht werden, daß die Aktivierungsenergie des Lösungsvorgangs in Harzfilmen bestimmt wird, in denen der mittlere Abstand zwischen den Stellen variiert. In Abbildung 7 ist die experimentell bestimmte Aktivierungsenergie des Lösungsvorgangs als Funktion des durchschnittlichen Abstands zwischen den Stellen für eine Reihe Polyvinylphenolharze dargestellt; der durchschnittliche Abstand zwischen den Stellen wurde durch teilweise Methylierung der Hydroxygruppen des Harzes verändert^[12].

Daß perkolative Diffusion in amphiphilen Festkörpern ein Bindungsperkolationsprozeß ist, wird durch eine Vielzahl von Hinweisen gestützt, unter anderem durch den experimentell ermittelten Perkolationsschwellenwert ($p_c = 0.20$), der nahe dem theoretischen Perkolationsschwellenwert für ein kubisches Bindungsperkolationssystem liegt^[15]. Der theoretische Schwellenwert für Bindungsperkolation in einem kubischen einfachen Gitter beträgt 0.25, der in einem kubisch innenzentrierten Gitter 0.18. (Die Werte für ein Perkolationsfeld, das aus Stellen aufgebaut ist, sind höher: 0.312 und 0.245)^[21].

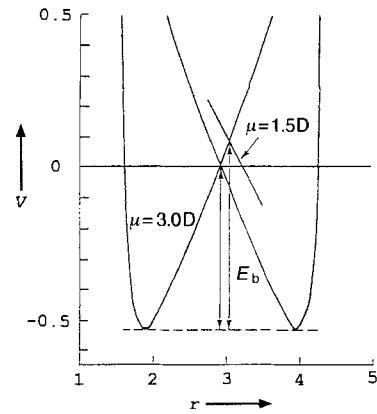


Abbildung 6. Querschnitt durch die Hyperflächen der potentiellen Energie V zweier benachbarter Phenolatstellen (Dipolmomente $\mu = 3.0$ Debye); Schnittpunkt im Abstand r von ungefähr 6 Å; die Hyperfläche der potentiellen Energie einer Phenolstelle (Dipolmoment $\mu = 1.5$ Debye) ist ebenfalls angedeutet; V in eV, r in Å; E_b : Energiebarriere.

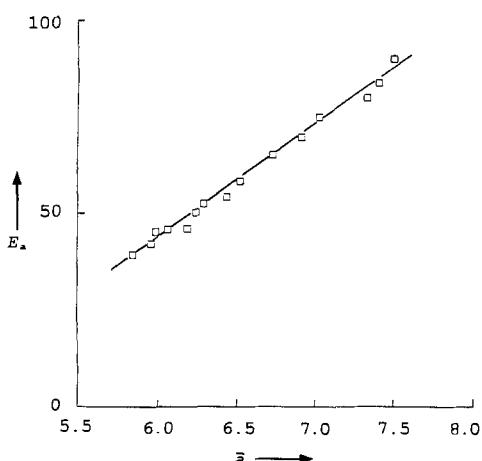


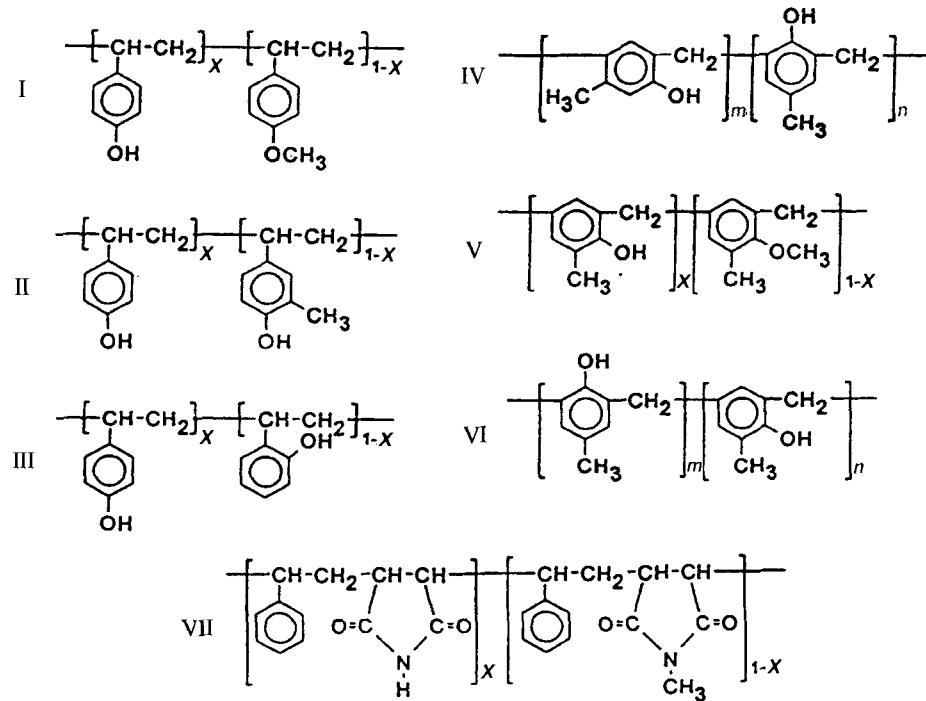
Abb. 7. Aktivierungsenergien E_a (in kJ mol^{-1}) für den Lösungsvorgang in teilweise methylierten Polyvinylphenolharzen als Funktion des mittleren Abstands \bar{a} (in Å) zwischen den Stellen.

2.1. Ein Perkolationsmodell für das Auflösen des Novolaks

Wir prüften das Bindungsperkolationsmodell für das Auflösen des Novolaks, indem wir die experimentell ermittelten Lösungsgeschwindigkeiten dem quadratischen Ausdruck aus Gleichung 4 proportional setzten, und erhielten die Beziehung (5).

$$R \sim (p - p_c)^2 \quad (5)$$

Der Perkolationsparameter p in einem Phenolharz ist der Konzentration der Hydroxygruppen proportional. Wir wählten sieben amphiphile Harze (Schema 2)^[11, 15] und änderten deren Per-



Schema 2. Amphiphile Harze: I) teilweise methylierte Poly(4-hydroxystyrol)harze [1, 5]; II) Copolymere von 4-Hydroxystyrol und 3-Methyl-4-hydroxystyrol [9]; III) Copolymere von 4-Hydroxy- und 2-Hydroxystyrol [10]; IV) Novolakharze, die aus Mischungen von *m*- und *p*-Kresol hergestellt wurden [11]; V) teilweise methylierte *o*-Kresol-Novolakharze; VI) teilweise methylierte Novolakharze, die aus äquimolaren Mengen an *o*-Kresol und *p*-Kresol hergestellt wurden; VII) teilweise methylierte alternierende Copolymere von Styrol und Maleimid.

kolationsparameter entweder durch stufenweise Methylierung der Hydroxygruppen (I, V bis VII) oder dadurch, daß wir die Zugänglichkeit der Hydroxygruppen änderten (sterische Hinderung; II bis IV).

Die Harze I bis III sind Polyvinylphenole, IV bis VI sind Novolakharze, und VII ist ein Copolymer aus Styrol und Maleimid. Durch Modifizierung dieser Harze stellten wir 52 amphiphile Harze mit verschiedenen Werten für p her. Jedes Harz wurde durch dessen Anteil x an unveränderten Hydroxygruppen charakterisiert, unter der Annahme, daß das unveränderte Ausgangsharz ($x = 1$) jeder Reihe einen Perkolationsparameter von eins ($p = 1$) aufwies. Es wurde der Logarithmus der Lösungsgeschwindigkeit $\lg R$ gegen $\lg(p - p_c)$ aufgetragen: Alle Harze hatten einen Perkolationsschwellenwert p_c von 0.20. Die Datenpunkte aus diesen Experimenten liegen auf Geraden (Abb. 8), die eine Steigung von zwei haben, wie theoretisch [Gl. (5)] gefordert. Aus der Abbildung wird deutlich, daß das Lösungsverhalten dieser Systeme verallgemeinert werden kann: Wenn die Korrelationsgeraden nach links verschoben werden, können sie zur Überlagerung mit der Korrelationsgeraden der sich am schnellsten lösenden Harze, den Polyvinylphenolen I, gebracht werden. In diesem Fall liegen die experimentell ermittelten Datenpunkte auf einer Geraden, die durch das Perkolationsgesetz [Gl. (6)] beschrieben wird

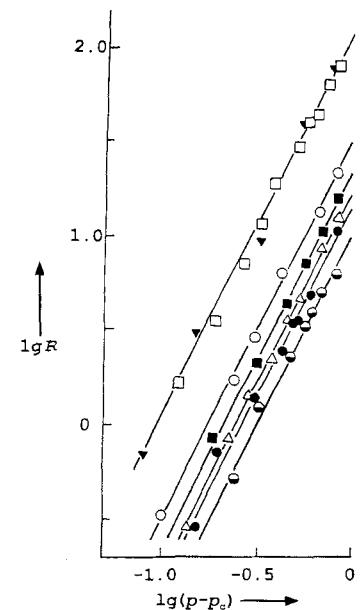


Abb. 8. Auftragung von $\lg R$ gegen $\lg(p - p_c)$ für sieben Reihen amphiphiler Harze (vgl. Schema 2); □ Harz I, △ Harz II, ■ Harz III, ▽ Harz IV, ○ Harz V, ● Harz VI, ◉ Harz VII.

Experimenten liegen auf Geraden, die eine Steigung von zwei haben, wie theoretisch [Gl. (5)] gefordert. Aus der Abbildung wird deutlich, daß das Lösungsverhalten dieser Systeme verallgemeinert werden kann: Wenn die Korrelationsgeraden nach links verschoben werden, können sie zur Überlagerung mit der Korrelationsgeraden der sich am schnellsten lösenden Harze, den Polyvinylphenolen I, gebracht werden. In diesem Fall liegen die experimentell ermittelten Datenpunkte auf einer Geraden, die durch das Perkolationsgesetz [Gl. (6)] beschrieben wird

$$\lg \frac{R}{R^0} = 2 \lg \frac{(p - p_c)}{(1 - p_c)} = f(p) \quad (6)$$

(R^0 : Lösungsgeschwindigkeit des Referenzharzes, nicht methyliertes Polyvinylphenol). Dem Referenzharz wird ein Perkolationsparameter $p = 1$ zugewiesen, alle anderen Harze, einschließlich der Ausgangsharze anderer Reihen, haben kleinere p -Werte. In Abbildung 9 ist $\lg(R/R^0)$ als Funktion des Perkolationsparameters p dargestellt. Die

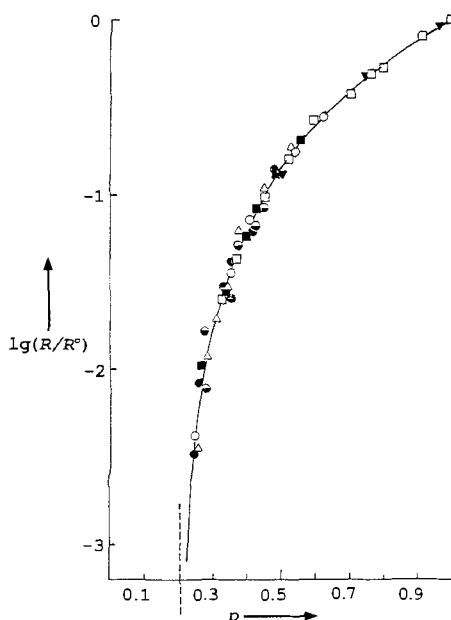


Abb. 9. Dimensionslose Darstellung des Perkolationsgesetzes aus Gleichung (6); die experimentell gewonnenen Datenpunkte beziehen sich auf die sieben Gruppen amphiphiler Harze (vgl. Schema 2); R : Lösungsgeschwindigkeit; R^0 : Lösungsgeschwindigkeit des Referenzharzes; p : Perkolationsparameter.

experimentell gewonnenen Daten der 52 Harze sind in Einklang mit der mit Gleichung (6) berechneten Kurve^[15].

Durch Umformung der Gleichung (6) kann der Perkolationsparameter p bestimmt werden [Gl. (7)]. Diese Gleichung verknüpft den Perkolationsparameter p mit der Lösungsgeschwindigkeit R , was für einen Bindungsperkolationsprozeß angemessen ist.

$$p - p_c = (1 - p_c) \sqrt{\frac{R}{R^0}} \quad (7)$$

2.2. Inhibierung des Lösungsvorgangs

Nachdem das Auflösen des Novolaks als Perkolationsprozeß erkannt war, schien es von vornherein festzustehen, daß Inhibitoren des Lösungsvorgangs dadurch wirken, daß sie hydrophile Stellen (Hydroxygruppen) blockieren. Um dies quantitativ zu prüfen, benötigten wir ein Maß für die Inhibition. Meyerhofer hatte die Kinetik des Lösungsvorgangs bei Resisten untersucht und gefunden, daß der Zusammenhang zwischen Logarithmus der Lösungsgeschwindigkeit R und der Inhibitorkonzentration R_i über einen beträchtlichen Konzentrationsbereich linear ist^[24] (Abb. 10). Wir verwendeten die Steigung des Meyerhofer-Grafen als konzentrationsunabhängiges Maß für die Stärke der inhibierenden Wirkung und bezeichneten sie als Inhibitionsfaktor f_{ij} des Inhibitors i im Harz j [Gl. (8)]. Wenn der Inhibitor

$$f_{ij} = -\frac{d \lg R}{d c_i} \quad (8)$$

durch Änderung der Konzentration der verfügbaren hydrophilen Stellen wirkt, muß er auch den Perkolationsparameter des Systems verändern. Die Änderung von $\lg R$ wird dann durch Gleichung (6) gegeben. Demnach ist der Inhibitionsfaktor f_{ij}

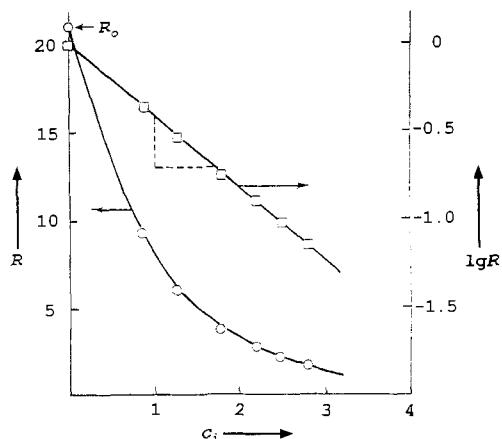


Abb. 10. Meyerhofer-Auftragung des Logarithmus der Lösungsgeschwindigkeit ($\lg R$) gegen die Konzentration des Inhibitors (c_i) in Novolakfilmen, die einen monofunktionellen Diazonaphthochinon(DNC)-Inhibitor enthalten; zusätzlich wurde R gegen c_i aufgetragen; R in $\mu\text{m min}^{-1}$, c_i in Gew.-%.

über Differentiale mit der Steigung der Kurve aus Gleichung (6) am Bildpunkt des nicht inhibierten Harzes verknüpft (Beziehung (9)). Das Differential auf der rechten Seite der Gleichung (9) kann gelöst werden und unter Verwendung der Beziehung

$$f_{ij} = -\frac{d \lg R}{d c_i} = \alpha_i \frac{d \lg R}{d p} \quad (9)$$

zwischen Lösungsgeschwindigkeit R und Perkolationsparameter p [Gl. (7)] in Form von Gleichung (10) geschrieben werden.

$$f_{ij} = \alpha_i \frac{2 \lg e}{1 - p_c} \sqrt{\frac{R^0}{R}} \quad (10)$$

Gleichung (10) ist ein wichtiges Ergebnis (e = Basis des natürlichen Logarithmus). Sie verknüpft zwei scheinbar nicht in Zusammenhang stehende, aber direkt messbare Größen: den Inhibitionsfaktor eines Inhibitor/Harz-Paares und die Lösungsgeschwindigkeit eines reinen, nichtinhibierten Harzes. Wir haben Gleichung (10) geprüft, indem wir Werte für f_{ij} gegen den Kehrwert der Wurzel aus der Lösungsgeschwindigkeit ($R^{-1/2}$) des nichtinhibierten Harzes aufgetragen haben^[25]. Wir verwendeten einen monofunktionellen Diazonaphthochinon(DNC)-Inhibitor, den *tert*-Butylester der 2-Diazonaphthochinon-5-sulfinsäure, mit drei Harztypen: Die Gruppen I und II sind Polyvinylphenole, Gruppe Va enthält teilweise methylierte Novolakharze, die aus 90 % *o*-Kresol und 10 % *p*-Kresol hergestellt wurden. Abbildung 11 veranschaulicht, daß für jede Gruppe der Harze in Übereinstimmung mit Gleichung (10) Geraden erhalten werden, daß die Graphen allerdings nicht kontinuierlich verlaufen und aus zwei Zweigen bestehen, was auf den Glasübergang der Eindringzone zurückzuführen ist.

Um dies zu beweisen, haben wir T_g' für alle methylierten Novolakharze der Gruppe Va (Schema 2) durch Messung der Temperaturabhängigkeit ihrer Lösungsgeschwindigkeiten bestimmt^[25] (Abb. 12). Der Punkt, an dem sich der Graph der Abbildung 12 in zwei Zweige teilt, ist mit der Glasübergangstemperatur ($T_g' = 20^\circ$) des Harzes verknüpft, die mit der Temperatur, bei der die Inhibitionsfaktoren gemessen wurden, übereinstimmt. Wie noch beschrieben wird, hängt die Inhibition

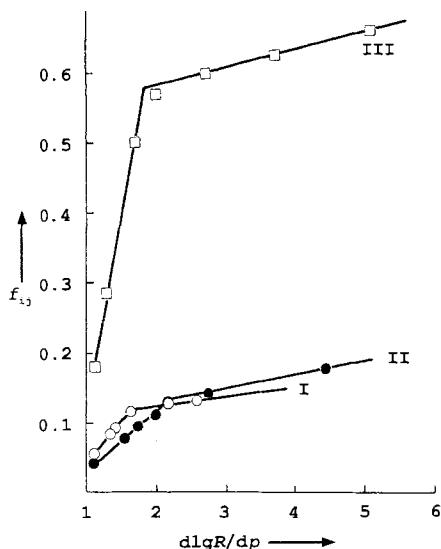


Abb. 11. Inhibitionsfaktor f_{ij} eines monofunktionellen DNC-Inhibitors als Funktion von $d \ln R / dp$ für drei Reihen von Phenolharzen; I) teilweise methylierte Poly(4-hydroxystyrole), II) Copolymeren aus 4-Hydroxystyrol und 3-Methyl-4-hydroxystyrol, III) teilweise methylierte Proben, die aus einem einzelnen Novolakharz abgeleitet sind [15].

von der Bildung von Phenolatclustern in der Eindringzone ab. Die Glasübergangstemperatur T_g' markiert den Beginn der Beweglichkeit der Stellen in der Zone; oberhalb T_g' sind die Phenolatcluster nicht mehr stabil, und die inhibierende Wirkung nimmt nicht mehr mit der Steigung der Funktion des Perkolationsgesetzes [Gl. (6)] zu.

Die Steigung der Graphen in Abbildung 12 hängt nicht nur vom verwendeten Harztyp ab, sondern auch von der Struktur des Inhibitoren. Wir haben eine Gruppe von neun aromatischen Ketonen (Inhibitoren) in sechs teilweise methylierten Novolakharzen untersucht, die unterschiedliche Bildpunkte und Steigungen im Graphen des Perkolationsgesetzes [Gl. (6)] aufweisen.

Diese Harze hatten eine T_g' weit oberhalb Raumtemperatur, so daß die Inhibitionsfaktoren der Additive im Glaszustand der Eindringzone gemessen wurden. Der Gleichung (10) folgend, haben wir in Abbildung 13 die Inhibitionsfaktoren gegen den Kehrwert der Wurzel aus der Lösungsgeschwindigkeit $R^{-1/2}$ der methylierten Novolakharze aufgetragen. Die experimentell ermittelten Punkte aller Inhibitoren 4–11 liegen auf Geraden^[25].

Abb. 12. Temperaturabhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit R (Arrhenius-Auftragung) für eine Gruppe teilweise methylierter Novolakharze (Gruppe III aus Abb. 11); □: Glasübergangstemperatur T_g' der Zone.

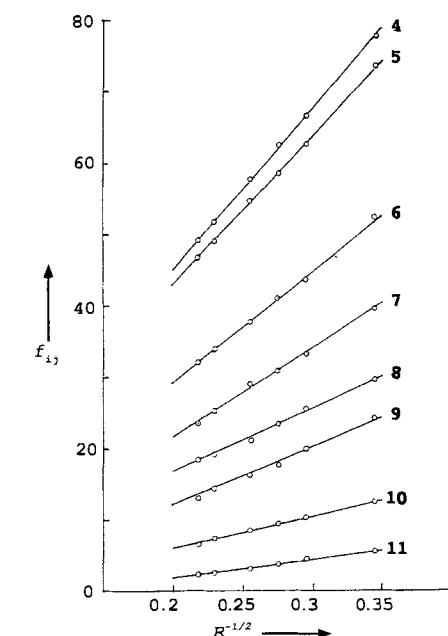
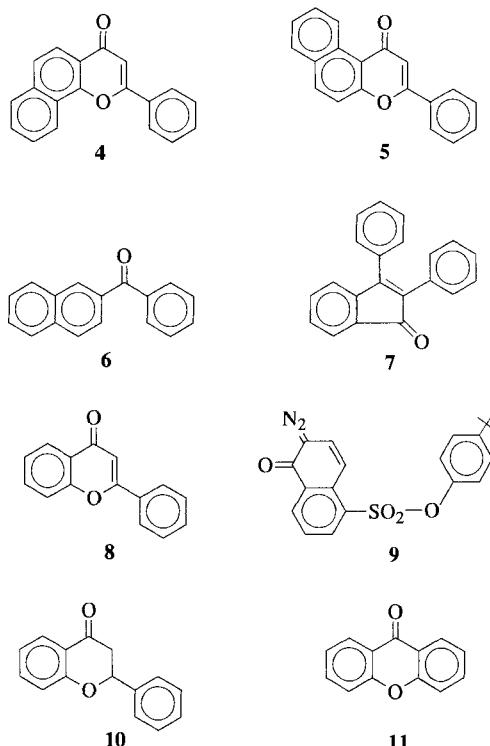


Abb. 13. Inhibitionsfaktoren f_{ij} von acht Additiven (siehe oben), die in teilweise methylierte Novolakharze eingeführt wurden (Gruppe III aus Abb. 11) gegen $R^{-1/2}$ [25].

Die Steigungen der Korrelationsgeraden in Abbildung 13 sind durch eine Proportionalitätskonstante α_i charakterisiert. Diese hat die Dimension eines molaren Volumens und kann als das Volumen in der Harzmatrix verstanden werden, das durch ein Mol Inhibitor für die Perkolation unzugänglich gemacht wird. Angenommen, daß der am wenigsten wirkungsvolle Inhibitor Benzophenon (nicht in Abb. 13 gezeigt) eine einzelne Hydroxygruppe des Harzes blockiert, dann ist das Verhältnis α_i/α_B ein Maß für die Zahl der Hydroxygruppen (hydrophilen Stel-

len), die durch Zusatz eines Inhibitors blockiert werden müssten, um die beobachtete inhibierende Wirkung zu erzielen. Werte für diese Zahl α_i/α_B sind in Tabelle 1 mit den Inhibitierungsfaktoren der aromatischen Ketone aufgelistet^[26]. Ein Molekül des DNC-Inhibitors hätte sieben Hydroxygruppen zu blockieren, ein Molekül α -Naphthoflavon etwa 16. Offensichtlich müssen Inhibitoren in der Lage sein, auf mehr als eine phenolische Hydroxygruppe zu wirken, um die inhibierende Wirkung zu erzielen, die man in kommerziell erhältlichen Resisten antrifft.

Tabelle 1. Zahl der blockierten hydrophilen Stellen (α_i/α_B) für eine Gruppe Inhibitoren.

Inhibitor	f_{ij} [a]	M_i [b]	α_i/α_B
Benzophenon	0.55	182	1
Xanthon	2.26	196	2.13
Flavanon	6.8	223	3.78
DNC-Inhibitor	13.1	396	6.79
Flavon	18.3	221	7.65
2,3-Diphenylindenon	23.6	282	9.73
β -Naphthoflavon	46.6	271	16.4
α -Naphthoflavon	49.1	271	16.6

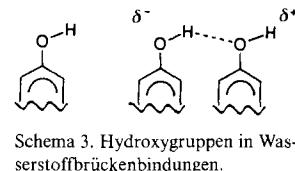
[a] f_{ij} : Inhibitierungsfaktor des Inhibitors i im Harz j. [b] M_i : relative Molekulmasse des Inhibitors.

Um dieses Verhalten zu erklären, haben Honda et al. die Bildung eines supramolekularen Komplexes vorgeschlagen, in dem ein Inhibitormolekül bis zu 18 Hydroxygruppen in einer calixarenähnlichen Konfiguration blockieren könnte. Sie nannten dies das „Octopus-Pot“-Modell^[27]. Supramolekulare Strukturen wurden auch von Dammel und anderen^[28] favorisiert. Obwohl das Octopus-Pot-Modell die großen Inhibitierungsfaktoren mancher Diazochinone erklären kann und solche Strukturen in speziellen Fällen gebildet werden könnten, ist es unwahrscheinlich, daß sie in den Novolakharzen der Mikrolithographie entstehen. Der größte Einwand ist, daß mehrere Wasserstoffbrückenbindungen an ein einzelnes Zentrum zu knüpfen sind; bekannt ist allerdings, daß Wasserstoffbrückenbindungen nur zwischen einzelnen Donor-Acceptor-Paaren gebildet werden. Wir haben einen alternativen Mechanismus gefunden, bei dem Inhibitoren mehr als eine phenolische Hydroxygruppe beeinflussen können. Er basiert auf der induktiven Polarisation der Wasserstoffbrückenbindungen.

2.3. Phenolcluster

Hydroxygruppen können als gleichzeitig H-Donoren und -Acceptoren wirken. Daher bildet Wasser ausgedehnte Netzwerke in ionenhaltigen Lösungen, und Phenole bilden Ketten und Cluster, die durch Wasserstoffbrücken verknüpft sind. Die treibende Kraft dabei ist die Selbstpolarisation der Hydroxygruppen in den Wasserstoffbrückenbindungen. Ist eine Hydroxygruppe an einer Wasserstoffbrückenbindung als H-Donor beteiligt, nimmt die partiell negative Ladung am Sauerstoffatom zu, und dieses Sauerstoffatom wird zu einem stärkeren H-Acceptor als das Sauerstoffatom einer freien, nicht beteiligten Hydroxygruppe (Schema 3).

Folglich sind dimere Phenole günstigere Partner für Hydroxygruppen als monomere. Die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen in phenolhaltigen Lösungen endet daher nicht beim Dimer, sondern führt zu größeren Aggregaten, den Phenolclustern. In Abbildung 14 ist die Intensität der IR-Bande (A) von freiem *p*-Kresol (3140 cm^{-1}) als Funktion der Phenolkonzentration in Lösung (c_{OH}) dargestellt^[29]. Die drastischen Abweichungen vom Lambert-Beer-Gesetz bei Konzentrationen über 0.1 M zeigen die Bildung der phenolischen Aggregate an.



Schema 3. Hydroxygruppen in Wasserstoffbrückenbindungen.

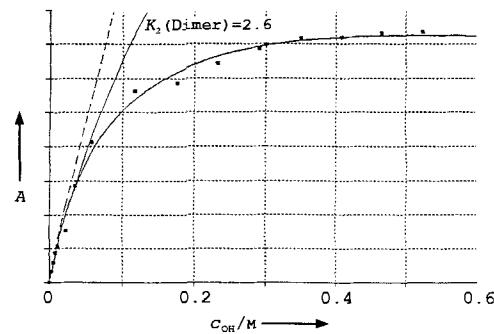
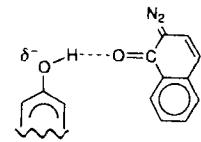


Abb. 14. Absorption A der OH-Streckschwingung bei 3614 cm^{-1} im IR-Spektrum von *p*-Kresol als Funktion der Kresolkonzentration in CCl_4 (A in willkürlichen Einheiten).

Wird ein starker H-Acceptor, z.B. ein Diazochinon oder ein anderes aromatisches Keton, an ein Phenolderivat herangeführt, so wird die induktive Polarisationswirkung erheblich verstärkt (Schema 4). Der Inhibitor bildet eine starke Wasserstoffbrückenbindung mit der nächstgelegenen Hydroxygruppe, polarisiert hierbei das Sauerstoffatom seines Partners und macht diesen zu einem stärkeren H-Acceptor usw. Auf diese Weise breitet sich die induktive Wirkung des Inhibitors in dem Ensemble der Hydroxygruppen aus und führt zur Bildung größerer und enger verbundener Phenolcluster. Diese Cluster sind die Ursache für die inhibierende Wirkung.



Schema 4. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen phenolischer Gruppe und DNC-Inhibitor.

Die induktive Polarisation der Wasserstoffbrückenbindungen ist kein unerheblicher Effekt; sie kann experimentell nachgewiesen werden^[26]. Beispielsweise bewirkt die Zugabe starker H-Acceptoren zu Novolaklösungen eine bedeutende Zunahme der Viskosität (Abb. 15). Dies wird durch die Polarisation der Hydroxygruppen verursacht, die denen benachbart sind, welche direkt mit dem H-Acceptor (Inhibitor) verknüpft sind. Abbildung 15 veranschaulicht die Viskositätszunahme, die in Novolaklösungen von drei aromatischen Ketonen unterschiedlicher Acceptorstärke hervorgerufen wird. Ähnliche Effekte wurden beobachtet, als die Glasübergangstemperatur im Inneren von trockenen Novolakfilmen, die starke H-Acceptoren enthielten, gemessen wurde^[26].

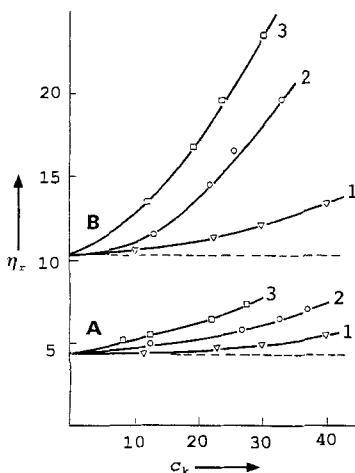


Abb. 15. Die Wirkung von H-Aczeptoren auf die Viskosität η_r der Novolaklösungen; A) 18.4% Novolak in *iso*-Amylacetat, B) 24.2% Novolak in *iso*-Amylacetat bei 20 °C; H-Aczeptoren: 1) Flavanon, 2) Flavon, 3) α -Naphthoflavon; c_k : Konzentration des Ketons in Gew.-%.

Jede Zelle ist in neun Fächer unterteilt (nicht in Abbildung 16 gezeigt). Einhundert Perkolationsstellen sind in dem Feld so verteilt, daß jede Zelle eine Stelle enthält, aber die Lage der Stellen in den Fächern innerhalb der Zellen ist willkürlich (Abb. 16a). Wir wählten einen kritischen Abstand zwischen den

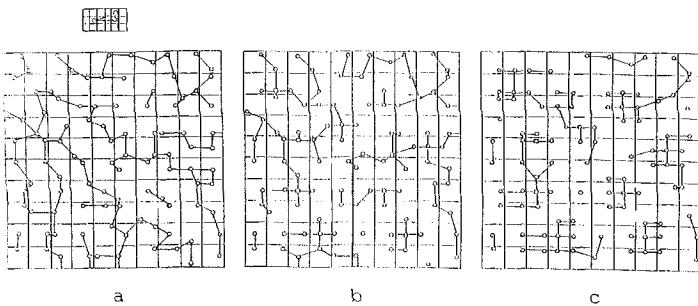


Abb. 16. Quadratisches, zweidimensionales Perkolationsfeld aus 100 Zellen. Einhundert Stellen sind über die 100 Zellen verteilt; a) die Lagen der Stellen innerhalb der Zellen sind willkürlich; b) den Stellen in zehn Zellen ist es möglich, jeweils vier andere Stellen anzuziehen und so zehn Cluster aus vier Gliedern zu bilden; c) den gleichen Attraktoren ist es möglich, bis zu sieben benachbarte Stellen anzuziehen.

Stellen, der der Entfernung zweier benachbarter Stellen entspricht, die gerade noch eine offene Bindung bilden (siehe kleines Diagramm oben). Nun wird ein Netzwerk gebildet, indem alle offenen Bindungen verknüpft werden. Dieses Netzwerk, das gegenüberliegende Seiten des Feldes verbindet, wird als unendliches Netzwerk bezeichnet, in dem makroskopische Diffusion möglich ist. In Abbildung 16a enthält das Netzwerk 71 Stellen. Nun wird ein Inhibitor eingeführt, wobei willkürlich zehn Stellen als Attraktoren gewählt werden, und jede dieser Stellen vier Stellen aus benachbarten Zellen anziehen kann. Diese vier Stellen wandern in das der Attraktorstelle nächstgelegene Fach, bleiben allerdings in ihren eigenen Zellen (Abb. 16b). Das unendliche Netzwerk enthält in diesem Fall nur noch 56 Stellen; die Zahl der Bindungen in dem System hat eindeutig abgenommen, und die Diffusion wird sich verlangsamen, da sich die

Wandermöglichkeiten entlang offener Bindungen verringert haben. Auf diese Weise fortlaufend, sollen nun die gleichen Attraktoren wie oben bis zu sieben Stellen anziehen (Abb. 16c). In diesem Fall gibt es kein unendliches Netzwerk, und die makroskopische Diffusion ist beendet. Wir schlußfolgern, daß in einem Bindungsperkolationsfeld die Zahl der offenen Bindungen abnimmt, wenn Cluster gebildet werden, und wenn die Zahl der Stellen in den Clustern zunimmt.

2.4. Phenolat-Ionencluster

Es soll hier daran erinnert werden, daß die Lösungsgeschwindigkeit der Novolakfilme von der Diffusion der Base durch die Eindringzone abhängt. Wenn die Clusterbildung der bestimmende Faktor bei der Regulierung der Diffusion ist, müssen solche Cluster auch in der Eindringzone vorliegen. Die Perkolationsstellen in der Zone sind, wie bekannt, nicht phenolische Hydroxygruppen, sondern Phenolat-Ionen, die untereinander nicht über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft sind. Wenn die in der beschichteten Lösung gebildeten Phenolcluster als Phenolatcluster in der Eindringzone fortbestehen, ist dies möglichlich, da sich die Zone im Glaszustand befindet^[30].

Wie beschrieben, liegt die Glasübergangstemperatur T_g' der Zone bei allen verwendbaren Harzen über der Temperatur der Entwicklung^[15]. Wir haben außerdem festgestellt, daß der Zusatz von Inhibitoren zum Novolak die Glasübergangstemperatur der Zone erhöht^[26]. Zum Beispiel nimmt T_g' bei Zugabe von 2% α -Naphthoflavon von 30° auf 43 °C zu. Dies weist auf eine starke Zunahme der Kohäsion in der Zone hin. In dem festen Polyelektrolyten (der Zone) sind die elektrostatischen Kohäsionskräfte proportional zur lokalen Ladungsdichte, die an den Orten der Cluster erhöht ist. Die Zunahme der T_g' ist dem Inhibitierungsfaktor des Zusatzes proportional (Abb. 17); beide hängen von der clusterbildenden Fähigkeit des Inhibitors ab.

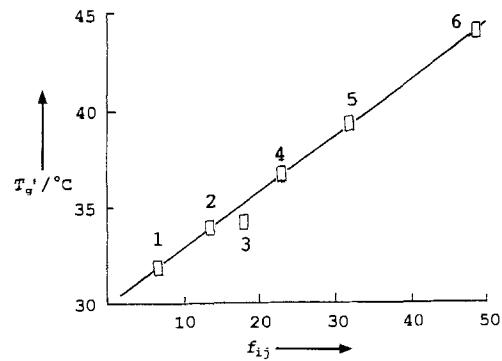


Abb. 17. Die Glasübergangstemperatur T_g' der Eindringzone der Novolakfilme, die 2% unterschiedlicher Inhibitoren enthalten, als Funktion der Inhibitierungsfaktoren f_{ij} ; 1) Flavanon, 2) Diazonaphthochinon, 3) Flavon, 4) 2,3-Diphenylindenone, 5) Benzoylnaphthalen, 6) α -Naphthoflavon.

3. Der Lösungsvorgang bei belichteten Resistfilmen

Wir betrachten nun das Verhalten belichteter Resistfilme. Wenn ein Resistfilm Licht oder UV-Strahlung ausgesetzt wird, nimmt die Lösungsgeschwindigkeit, die weit unter der des reinen Novolaks liegt, so zu, daß sie sogar etwas größer als die des

reinen Novolaks wird. Diese Änderung ermöglicht es, in der Praxis zwischen belichteten und nicht belichteten Flächen zu unterscheiden. Dies wird durch Abbildung 18 deutlich: Der Logarithmus der Lösungsgeschwindigkeit für nicht belichtete und belichtete Novolakfilme ist hier gegen die Konzentration an monofunktionellem DNC-Inhibitor (c_i) aufgetragen^[24, 30]. Was verursacht diese dramatische Änderung im Verhalten der Filme?

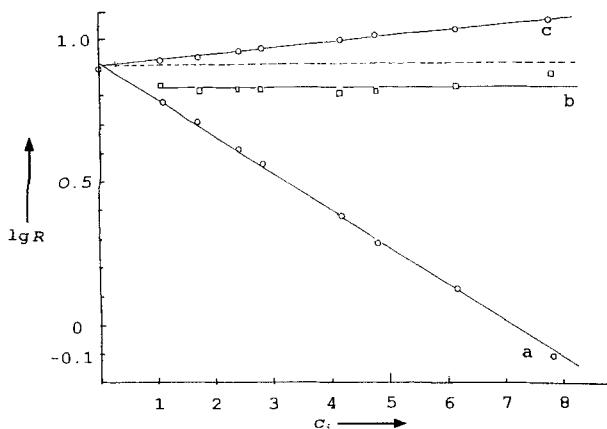


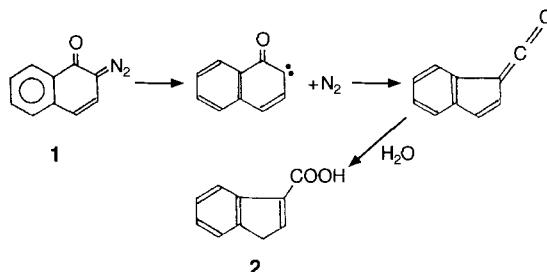
Abb. 18. Meyerhofer-Auftragung der Inhibitorkonzentration c_i gegen den Logarithmus der Lösungsgeschwindigkeit ($\lg R$) vor (a) und nach der Belichtung (c); die experimentell erhaltenen Datenpunkte, durch Quadrate dargestellt, beziehen sich auf Filme, die vollständig belichtet und dann 2 h auf 70 °C erhitzt wurden, um die bei der Belichtung gebildete Indencarbonsäure zu decarboxylieren (b).

Wir wissen, daß sich DNC **1** durch Belichtung zu Indencarbonsäure **2** umsetzt. Diese wird in der Eindringzone zum Carboxylat-Ion deprotoniert und erhöht dort die Konzentration der hydrophilen Stellen. Diese relativ geringe Zunahme der Konzentration an Perkolationsstellen kann allerdings nicht die Ursache für die große Änderung der Lösungsgeschwindigkeit sein. Dies kann bewiesen werden, indem Indencarbonsäure aus dem belichteten Resist eliminiert wird. Carbonsäuren sind thermisch nicht sehr stabil. Zum Beispiel wird Indencarbonsäure bei 70 °C in ungefähr einer Stunde decarboxyliert. Wir belichteten eine Reihe von Filmen bei steigendem DNC-Gehalt und erhitzten die vollständig belichteten Filme 2 h auf 70 °C. Die Lösungsgeschwindigkeit der Filme wurde dann in der üblichen Weise gemessen: Alle Filme lösten sich mit derselben Geschwindigkeit (unabhängig vom ursprünglichen DNC-Gehalt), und diese Geschwindigkeit war ähnlich der Lösungsgeschwindigkeit des reinen Novolaks. Die Datenpunkte liegen auf einer Horizontalen (vgl. Abb. 18). Die kleine Verringerung der Lösungsgeschwindigkeit (verglichen mit der des Novolaks) wird wahrscheinlich durch einen Verdichtungseffekt verursacht^[30].

Falls die Inhibition des Lösungsvorgangs durch Clusterbildung verursacht wird, heißt das, daß die Cluster durch Belichtung dispergiert werden und das System in den Perkolationszustand des Novolaks zurückkehrt, wie aus den Ergebnissen dieser Experimente geschlossen werden kann. Das heißt auch, daß die größere Lösungsgeschwindigkeit belichteter Resiste verglichen mit der des reinen Novolaks durch Carboxylat-Ionen hervorgerufen wird, die die Gesamtkonzentration der hydrophilen Stellen erhöhen. Die Frage ist: Durch welchen Mechanismus werden die Phenolcluster bei Belichtung dispergiert?

3.1. Die thermische Wirkung der DNC-Photolyse

Aus den Arbeiten von Süs ist bekannt, daß die Umwandlung von DNC **1** zu Indencarbonsäure **2** in drei Schritten abläuft^[14]. Der erste Schritt ist die Photolyse des Diazochinons, bei dem molekularer Stickstoff freigesetzt wird und der zur Bildung eines Carbens führt. Das Carben unterliegt einer Wolff-Umlagerung zu einem Keten^[31], das zu einer Carbonsäure hydratisiert wird (Schema 5).



Schema 5. Mechanismus der Umwandlung von DNC **1** in Indencarbonsäure **2**.

Die Wolff-Umlagerung verläuft nicht nur schnell, sondern auch stark exotherm.

Eine untere Grenze für die Enthalpieänderung hinsichtlich der Umlagerung des Carbens zum Keten kann aus Bindungsenergien abgeschätzt werden^[32]. Hieraus ergibt sich, daß die molare Reaktionswärme der Wolff-Umlagerung nicht kleiner als $\Delta H_{298}^{\circ} = -66 \text{ kcal mol}^{-1}$ ist. Dies entspricht einer molekularen Reaktionswärme von $\Delta h_{298}^{\circ} = -11 \times 10^{-20} \text{ cal Molekül}^{-1}$.

Δh° ist die von einem Molekül DNC in seine unmittelbare Umgebung abgegebene Wärme. Es wird angenommen, daß das reagierende Molekül sich in einem Cluster aus zehn Phenoleinheiten befindet, die ein Volumen von ungefähr 2000 \AA^3 einnehmen und eine Masse von $2000 \times 10^{-24} \text{ g}$ haben. Die spezifische Wärme des Polymers beträgt ungefähr $0.25 \text{ cal} \cdot \text{°C}^{-1}$, die Wärmekapazität des Clusters daher $c = 500 \times 10^{-24} \text{ cal} \cdot \text{°C}^{-1}$. Wenn die molare Reaktionswärme $q = 11 \times 10^{-20} \text{ cal}$ „augenblicklich“ in den Cluster abgegeben wird, nimmt die Temperatur des Clusters um $\Delta T = \frac{q}{c} = \frac{10.8 \times 10^{-20}}{500 \times 10^{-24}} = 220 \text{ K}$ zu. Die Geschwindigkeit der Wärmeabgabe aus der Wolff-Umlagerung übersteigt die des Wärmeflusses aus dem Cluster um mehrere Größenordnungen^[30]; d.h. es liegt ein adiabatischer Umsatz vor. Die Photoreaktion und die anschließende Wolff-Umlagerung strahlen einen intensiven Wärmepuls in den Cluster ein, so daß das Rückgrat der Polymerketten in der Umgebung gelöst wird. In dem nunmehr fluiden Medium wird der Phenolcluster dispergiert, da er nicht mehr durch die induktive Polarisation des Inhibitors zusammengehalten wird. Wir nehmen an, daß dies der Mechanismus ist, durch den die Phenolcluster im Augenblick der Belichtung eliminiert werden. Dies geschieht vor der Entwicklung und vor der Bildung der Eindringzone.

3.2. Wirkung der Indencarboxylat-Ionen in der Eindringzone

Filme, die belichtet, aber nicht anschließend erhitzt worden sind, lösen sich schneller als Filme aus reinem Novolak. Die obere Gerade in Abbildung 18 veranschaulicht diesen Effekt, der bei den nach der Belichtung erhitzten Filmen nicht auftritt

und der mit dem Entstehen neuer Carboxylat-Ionen einhergeht; diese wirken als zusätzliche Perkolationsstellen. In Abbildung 19 ist diese Wirkung von Indencarbonsäure im Vergleich zu der von 3-Hydroxybenzophenon und 4-Hydroxybenzophenon veranschaulicht; die Effekte sind von gleicher Größenordnung. Wir schließen daraus, daß die Förderung des Lösungsvorgangs durch die zusätzlichen Perkolationsstellen der Carboxylat-Ionen hervorgerufen wird.

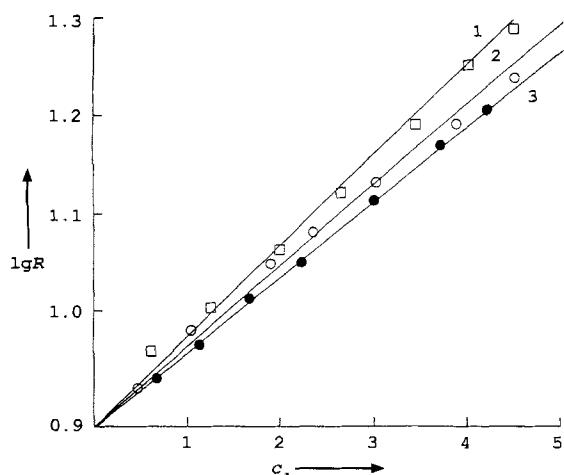


Abb. 19. Logarithmus der Lösungsgeschwindigkeit ($\lg R$) gegen Konzentration c_a (in Mol-%) von: 1) 4-Hydroxybenzophenon, 2) 3-Hydroxybenzophenon, 3) durch Belichtung von DNC in situ hergestellter Indencarbonsäure.

Carboxylat-Ionen haben noch eine andere Wirkung auf die Eindringzone: Sie verringern deren Kohäsion. Dies kann aus dem niedrigen T_g' -Wert des vollständig belichteten Films geschlossen werden (Abb. 20).

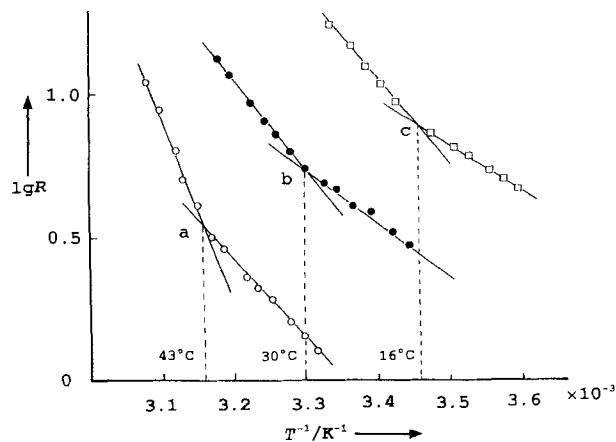


Abb. 20. Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g' der Eindringzone für ein Harz, das 6.2% DNC enthält: vor (a) und nach der Belichtung (c) sowie nach Belichtung und zweistündigem Erhitzen auf 70 °C (b).

Die Schlußfolgerung wird durch die Wirkung des Inhibitors auf die Glasübergangstemperatur T_g' der Eindringzone belichteter Filme gestützt. Abbildung 20 zeigt die Arrhenius-Funktion eines Resist, der 6.2% DNC enthält, vor und nach Belichtung sowie nach Belichtung und anschließendem zweistündigem Erhitzen bei 70 °C. Der Resist hat vor der Belichtung eine T_g' von

43 °C; nach vollständiger Belichtung ist $T_g' = 16$ °C, aber nach Belichtung und anschließendem Erhitzen liegt T_g' bei 30 °C, (T_g' eines reinen Novolakfilms). Der Verlust der Kohäsion in der Eindringzone ist auf die Bildung eines neuen Elektrolyten, der Indencarboxylat-Ionen, zurückzuführen. Dieses Phänomen ist analog zum Verhalten wässriger Lösungen von Polyelektrolyten, bei denen Salzzusatz die Lösungsviskosität verringert. Wir können eine ähnliche Wirkung in der Eindringzone erzielen, indem wir Salze zum Entwickler hinzufügen und ihre Wirkung auf T_g' untersuchen. Zum Beispiel wird T_g' durch die Zugabe von KCl zu einem 0.24 N KOH-Entwickler proportional zur KCl-Konzentration verringert (Abb. 21 a). Der Elektrolyt lagert sich zwischen die Phenolat-Ionen und die K^+ -Gegenionen. Die eingelagerten Ionenpaare unterbrechen die Kraftlinien und verringern somit die Stärke des elektrostatischen Feldes. Daher sollten größere Anionen einen größeren Einfluß auf T_g' haben: Die Glasübergangstemperatur T_g' von Filmen, die in 0.24 N KOH-Entwickler gelöst werden, wurde bei Zugabe von 0.06 N unterschiedlicher K^+ -haltiger Salze untersucht (Abb. 21 b). Die Wirkung des hinzugefügten Salzes auf T_g' nimmt linear mit dem Radius des Anions zu.

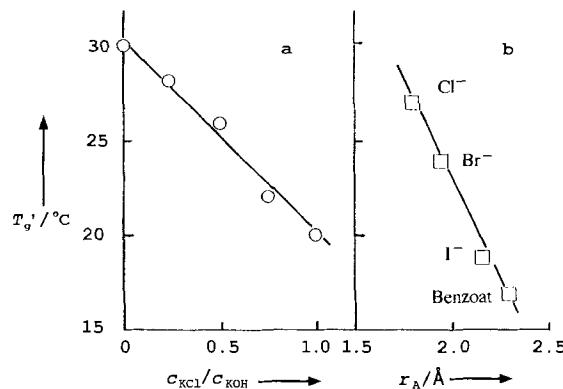


Abb. 21. a) Die Zugabe von KCl zu einer 0.24 N KOH-Lösung und ihre Wirkung auf T_g' ; b) die Glasübergangstemperatur T_g' der Eindringzone eines Resist, der mit 0.24 N KOH in Anwesenheit von vier kaliumhaltigen Salzen (0.06 N) entwickelt wurde, als Funktion der Radien der Anionen (r_A).

4. Schlußfolgerungen und Ausblick

Das Auflösen der Novolakfilme hängt von der Diffusion der Base durch die Eindringzone ab. Wir haben gefunden, daß der Transport der Base durch die Zone nicht nur durch Änderung der Dichte der hydrophilen Stellen moduliert werden kann (z.B. durch teilweise Methylierung der Hydroxygruppen), sondern auch durch Änderung ihrer räumlichen Verteilung, d. h. durch Clusterbildung. Phenolcluster werden in den beschichtenden Lösungen der Resistfilme durch induktive Polarisation des Diazochinons gebildet. Sie bleiben in der festen Matrix erhalten und liegen in der Eindringzone wegen des starren Glaszustands der Zone als Phenolatcluster vor. Cluster aus hydrophilen Stellen ändern den Diffusionsfluß, da sie die Zahl der Bindungen des Bindungsperkolationsfelds verringern und damit den Diffusionskoeffizienten der Base erniedrigen. Dies ist der Mechanismus, durch den Diazochinone das Auflösen des Novolaks hemmen.

Bei Belichtung werden aus Diazonaphthochinonen Carbene gebildet, die eine stark exotherme Sekundärreaktion, die Wolff-Umlagerung, durchlaufen. Hierdurch wird ein Wärmepuls in das Zentrum des Phenolclusters gesandt. Bei den hohen Temperaturen wird das Medium in der Nähe des reagierenden DNC fluid und die Cluster, die nicht mehr induktiv polarisiert sind, werden dispergiert. Darüber hinaus werden durch neu gebildete Indencarboxylat-Ionen in der Eindringzone zusätzliche Perkolationsstellen geliefert, und dies führt zu einer Zunahme der Lösungsgeschwindigkeit der belichteten Resistofilme.

Das Perkolationsmodell des Lösungsvorgangs ist in Einklang mit der Funktionsweise der Novolakresiste und wird in zunehmendem Maße in der Industrie akzeptiert. Einige Aspekte des Systems müssen noch geklärt werden, wie die Wirkung der Harzstruktur auf das photographische Verhalten, die Wirkungsweise der Beschleuniger des Lösungsvorgangs und die überraschend große Wirkung des Molekulargewichts des Harzes auf die Lösungsgeschwindigkeit. Diese Themen werden zur Zeit am Institute of Imaging Sciences der Polytechnic University untersucht.

Das Perkolationsmodell ist nicht nur auf Novolak-Diazochinon-Resiste begrenzt. Oertel et al.^[33] haben es verwendet, um das Lösungsverhalten von Röntgenresisten zu beschreiben. Die Methode kann wirkungsvoll auf jedes System angewendet werden, das auf Inhibition des Lösungsvorgangs basiert. Das schließt auch das System der von Fréchet, Ito und Willson eingeführten BOC-geschützten Polyvinylphenole ein^[34].

Wir danken der National Science Foundation, dem Office of Naval Research, der Semiconductor Research Corporation, IBM, der Hoechst Celanese Corporation und OCG Microelectronic Materials für finanzielle Unterstützung. Während dieser Arbeit ist uns Ralph Dammel von der Hoechst Celanese Corporation ein inspirierender Gesprächspartner gewesen, und wir haben von Diskussionen mit H.-J. Merrem (Hoechst Celanese), R. J. Hurditch, K. Honda und ihren Kollegen (OCG), Ch. Szmunda (Shipley Company), Grant Willson (University of Texas in Austin), A. Kessel (Universität Kazan, Rußland) sowie T. K. Kwei und A. Ismailov (Polytechnic University) profitiert.

Eingegangen am 21. November 1995 [A 141]
Übersetzt von Dr. Reingard Bott, Meppen

- [1] Kalle AG, DBP. 879205, **1949**.
- [2] Azoplate Corp., US-Pat. 2 766 118, **1956**; US-A 3 046 122, **1962**.
- [3] R. R. Dammel, *Diazonaphthoquinone-based Resists*, SPIE Press, Tutorial Text No. 11, Bellingham, WA **1993**.
- [4] O. Süs, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1944**, 556, 65; *ibid.* **1947**, 557(2), 237; O. Süs, J. Munder, H. Stephan, *Angew. Chem.* **1962**, 74, 985.
- [5] K. Ueberreiter, F. Asmussen, *J. Polym. Sci.* **1962**, 57, 187.
- [6] W. D. Hinsberg, M. L. Guttierrez, *SPIE Annu. Tech. Symp. Proc. 15th* **1984**, 469, 57.
- [7] M. K. Templeton, C. R. Szmunda, A. Zampini, *SPIE Annu. Tech. Symp. Proc. 15th* **1987**, 771, 136.
- [8] C. M. Garza, C. R. Szmunda, R. L. Fischer, *SPIE Annu. Tech. Symp. Proc. 15th* **1988**, 920, 321.
- [9] M. Hanabata, Y. Uetani, A. Furuta, *SPIE Annu. Tech. Symp. Proc. 15th* **1988**, 925, 340.
- [10] M. Koshiba, M. Murata, M. Matsui, *SPIE Annu. Tech. Symp. Proc. 15th* **1988**, 929, 364.
- [11] M. Murata, M. Koshiba, Y. Harita, *SPIE Annu. Tech. Symp. Proc. 15th* **1989**, 1086, 48.
- [12] T. F. Yeh, H. S. Shih, A. Reiser, *Macromolecules* **1992**, 25, 5345.
- [13] J. P. Huang, T. K. Kwei, A. Reiser, *Macromolecules* **1989**, 22, 4106.
- [14] R. A. Arcus, *SPIE Annu. Tech. Symp. Proc. 15th* **1986**, 631, 124.
- [15] T. F. Yeh, A. Reiser, R. R. Dammel, G. Pawłowski, H. Roeschert, *Macromolecules* **1993**, 26, 3862.
- [16] B. Sapoval, M. Rosso, J. F. Gouyet, *J. Phys. Lett.* **1985**, 46, L149.
- [17] M. Rosso, J. F. Gouyet, B. Sapoval, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 57, 3195.
- [18] T. F. Yeh, H. Y. Shih, A. Reiser, M. A. Toukhy, B. T. Beauchemin, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1992**, 10, 715.
- [19] R. E. Barker, C. R. Thomas, *J. Appl. Phys.* **1964**, 35, 87.
- [20] J. M. Ziman, *Models of Disorder, The Theoretical Physicsl of Homogeneously Disordered Systems*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, **1979**, Kap. 2.
- [21] D. Stauffer, A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory*, Taylor & Francis, London, **1985**; *Perkolationstheorie*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [22] G. Rimmelt, *Percolation*, Springer, New York, **1989**.
- [23] R. S. Berry, S. A. Rice, J. Ross, *Physical Chemistry*, Wiley, New York, **1980**, S. 407.
- [24] D. Meyerhofer, *IEEE Trans. Electron Devices* **1980**, ED-27, 921.
- [25] H. Y. Shih, A. Reiser, R. R. Dammel, H. J. Merrem, G. Pawłowski, *Macromolecules* **1994**, 27, 3330.
- [26] H. Y. Shih, A. Reiser, *Macromolecules* **1995**, 28, 5595.
- [27] K. Honda, B. T. Beauchemin, R. J. Hurditch, A. J. Blakeney, Y. Kawaba, T. Kokubo, *Proc. SPIE* **1990**, 1262, 493.
- [28] R. R. Dammel, M. Khadim, *Proc SPIE* **1993**, 1925, 205.
- [29] C. C. Lin, T. F. Yeh, A. Reiser, K. Honda, B. T. Beauchemin, Jr., *J. Photopolym. Sci. Technol.* **1993**, 6, 147.
- [30] H. Y. Shih, A. Reiser, *Macromolecules* **1996**, 29, im Druck.
- [31] L. Wolff, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1902**, 325, 129; *ibid.* **1912**, 394, 23.
- [32] *Handbook of Chemistry and Physics*, 51. Aufl., McGraw-Hill, New York, **1970–71**, F-158-165.
- [33] H. K. Oertel, M. Weiss, R. Dammel, J. Theis, *Microcircuit Engl.* **1990**, 267; H. Oertel, M. Weiss, J. Chlebek, H. L. Huber, R. Dammel, C. R. Lindley, J. Lingnau, J. Theis, *SPIE Annu. Tech. Symp. Proc. 15th* **1989**, 1086, 283.
- [34] J. M. J. Fréchet, E. Eichler, H. Ito, C. G. Willson, *Polymer* **1983**, 24, 995.