

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt
Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6111

**Strukturprofilsimulation dicker Schichten
in der optischen Lithographie
mit DNQ-Novolak-basierenden Photoresists**

S.-J. Chung*, H. Hein, J. Schulz

Institut für Mikrostrukturtechnik

* von der Fakultät für Maschinenbau der
Universität Karlsruhe genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1998

Zusammenfassung

In vielen Bereichen der Mikrostrukturtechnik werden DNQ-Novolak-Photoresists für dünne Schichten von einigen Mikrometern Dicke verwendet. Oftmals werden Simulationsprogramme eingesetzt, um die Herstellungsprozesse zu planen und zu optimieren. Diese Simulationsprogramme lassen sich nicht auf die Dickschichtlithographie übertragen, da sie die Strukturentstehung dicker Schichten von mehreren Zehn Mikrometern nicht ausreichend genau beschreiben.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein Simulationsprogramm zur Beschreibung des Strukturprofils bei großen Strukturhöhen mit DNQ-Novolak-Resist AZ4562 entwickelt. Das Programm simuliert nicht nur den Entwicklungsverlauf, sondern auch den Belichtungsvorgang sowie den Trocknungsverlauf des Resists. Es ermöglicht damit erstmalig, Strukturprofile dicker Photoresistschichten bis zu 100µm Schichtdicke zu simulieren. Die nötigen Parameter im Modell zur Beschreibung der chemischen und physikalischen Vorgänge bei der optischen Lithographie wurden in Experimenten und aus der Literatur ermittelt. Darüberhinaus wurde das Modell zur Beschreibung der Entwicklungsrate so erweitert, daß der Einfluß des Restlösemittels nach dem Trocknen berücksichtigt wird.

Die aus dem Bereich der Trocknungstechnik bekannte Theorie zur Trocknung lösemittel-feuchter Polymere wurde auf das Photoresistsystem übertragen. Das Modell beschreibt den Trocknungsprozeß durch drei Teilprozesse: Diffusion des Lösungsmittels im Resist, Phasenübergang an der Grenzfläche und Stofftransport in der Gasphase. Mit dieser Berechnungsmethode der Trocknung angewandt auf dieses Resistsystem lassen sich die Konzentrationsprofile des Lösungsmittels im Resist nach der Trocknung berechnen.

Die Zersetzung der photoaktiven Komponente durch das Belichten wurde mit dem Dill-schen Modell beschrieben. Die ABC-Parameter des Modells wurden experimentell durch Transmissionsmessungen bestimmt. Das Restlösemittel wirkt sich nicht auf die ABC-Parameter aus.

Während die Verteilung des Lösemittels im Resist als eindimensional angesehen wird, muß die Verteilung der photoaktiven Komponente auf Grund der Beugung an der Maskenkante zweidimensional berechnet werden. Hierzu wurde eine vereinfachte Formel verwendet, in der eine exponentiell abfallende Lichtintensität angenommen wird; die Wellenlänge und der Proximity-Abstand gehen als weitere Parameter in die Berechnung ein. Zusammen mit den ABC-Parametern ergibt sich nun die zweidimensionale Verteilung der photoaktiven Komponente im Resist mit der Belichtungs-dosis als wesentlicher Parameter für die Entwicklungssimulation.

Die Entwicklungsrate wurde experimentell als Funktion der Restlösemittelkonzentration und der Konzentration der photoaktiven Komponente durch Interferenzmessungen bestimmt. Als weitere Parameter wurden die Entwicklerkonzentration und die Entwicklertemperatur variiert. Um die Ergebnisse der Messungen mathematisch zu beschreiben, wurde die Perkolationstheorie herangezogen und um den Einfluß der Lösemittelkonzentration erweitert. Die photoaktive Komponente DNQ, ihr Zersetzungsprodukt ICA und das Lösemittel tragen in dem Modell additiv zum Perkolationsparameter bei.

Das erarbeitete Simulationsprogramm errechnet in guter Übereinstimmung mit den Experimenten die Strukturentstehung für das Resisttyp AZ4562. Die Implementierung für alle Teilschritte Trocknung, Belichtung und Entwicklung erfolgte auf einem PC.

Simulation of Structure Profiles in Optical Lithography of thick DNQ-Novolak based Photoresists

Abstract

For the manufacture of microstructures the optical lithography represents a cost-efficient method. DNQ-Novolak-Photoresists are applied in many fields of micro structure technology for thin layers of a few microns thickness. Simulation programmes are often used in order to optimize and plan manufacturing processes. These programmes can't be used for thick layer lithography because the calculation of structure formation are not accurate enough beyond ten microns thickness.

In the course of this work a simulation program has been developed to describe structure profile by using DNQ-Novolak-Resist. This programme simulates drying, exposure and development process for thick photoresists. It's now possible to calculate the structure profiles for thick photoresist layers up to 100 μm thickness. The many necessary process parameters to describe chemical and physical procedures in the optical lithography were appropriated through many experiments. The model to describe the development process was extended considering residual solvent influence in the resists after drying process.

State of the art of drying technology was applied to photoresistsystem AZ4562. The theory of drying processes can be divided into three parts: diffusion of solvents in the polymer, phase equilibrium and mass transfer in the gas phase. By using this model of resist drying the profiles of the solvent concentration can be calculated for any given drying conditions. The distribution of residual solvents in photoresist can be regarded as one-dimensional.

The decomposition of photoactive compound (pac) is described by Dill's Model. The model's ABC-Parameter were determined by transmission measurements. Residual solvent has no influence on the ABC-Parameters.

Because of the diffraction of light at the edge of the mask the pac distribution has to be calculated two-dimensionally. A simplified equation was applied considering an exponentially decreasing light intensity providing the wavelength and the proximity distance as parameters. By using ABC-parameters of Dill's Model the two-dimensional pac distribution being essential for the development simulation can be calculated.

Finally a development rate function is required for the simulation of the structure profile which takes the residual solvent and pac into account. Therefore quantitative course of the development rate was measured by an interference method. Furthermore the developer's temperature and the developer's concentration were varied. For the mathematical description of the development rate percolation theory was used. The pac, the decomposition product ICA and the residual solvent all contribute to the percolation parameter.

Up to now the acquired knowledge is adequate in order to simulate the structure formation with photoresist AZ4562. All necessary steps of drying, exposure and development were implemented on a personal computer.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
<hr/>		
2	Herstellung von Mikrostrukturen mit dem DNQ-Photoresist in der optischen Lithographie	5
<hr/>		
2.1	Eigenschaften des DNQ-Photoresists	5
2.1.1	Chemische Zusammensetzung des Photoresists AZ4562	6
2.1.2	Chemische Vorgänge beim Belichten von DNQ	6
2.1.3	Lösungsmechanismus des Photoresists beim Entwickeln und das Perkolationsmodell	9
2.2	Prozeßtechnische Grundlagen zur Herstellung von Mikrostrukturen	12
2.2.1	Beschichten von dickem Photoresist durch Spincoating	13
2.2.2	Trocknung des Resists – Prebake	15
2.2.3	Belichtung	15
2.2.4	Entwicklung	17
<hr/>		
3	Trocknung von Polymerschichten	19
<hr/>		
3.1	Definitionen der Begriffe	19
3.2	Theorie zur Bestimmung des Lösungsmittelkonzentrationsprofils im Resist	20
3.2.1	Sorptives Phasengleichgewicht (α)	21
3.2.2	Kinetik des gaseitigen Stoffübergangs (β)	26
3.2.3	Instationäre Diffusion im Polymer (D)	27
3.2.4	Konzentrationsprofil im feuchten Film	33
3.3	Ergebnisse der Messung und der Trocknungssimulation	36
3.3.1	Trocknungsmessung	36
3.3.2	Vergleich der Messung mit der Trocknungssimulation	38
3.3.3	Simulation des Konzentrationsprofils im Polymer	39
3.3.4	Weitere Variation der Trocknungsparameter bei der Berechnung	40
3.4	Bestimmung der Lösungsmittelkonzentration im Resist mit der enzymatischen Analytik	43
3.4.1	Vorüberlegung	43
3.4.2	Meßprinzip	44
3.4.3	Messung des Konzentrationsprofils	45
<hr/>		
4	Physikalische Vorgänge beim Belichten des Photoresists	49
<hr/>		
4.1	Theorie zur Beschreibung des Absorptionsverhaltens von Photoresist	49
4.1.1	Der Einfluß von Restlösungsmittel beim Belichten	49
4.1.2	Das Dillsche Modell der optischen Absorption und ABC-Parameter	50
4.2	Experimentelle Bestimmung der Absorptionsparameter	54
4.2.1	Meßmethode der Transmission	54
4.2.2	Ermittlung der ABC-Parameter durch Anpassung der Meßergebnissen mit der Theorie	54
4.2.3	Schichtdickenabhängigkeit	55
4.2.4	Wellenlängenabhängigkeit	56
4.2.5	Temperaturabhängigkeit	57
4.3	Variation der Prozeß-Parameter und ihre Auswirkungen	58
4.4	Beugungseffekte	60

5	Entwicklungsmodell von AZ4562	63
5.1	Anwendung der Perkolationstheorie auf den Entwicklungsmechanismus	63
5.2	Herleitung der Entwicklungsratefunktion für AZ4562	65
5.3	Messung der Entwicklungsrate	66
5.3.1	Meßmethode	66
5.3.2	Anpassung der Perkulationsparameter für die Entwicklungsrate	70
5.3.3	Temperaturabhängigkeit der Entwicklungsrate	71
5.3.4	Abhängigkeit von der Entwicklerkonzentration	71
6	Strukturprofilsimulation in der optischen Lithographie	73
6.1	Entwicklungssimulation	73
6.1.1	Theoretische Umsetzung des Entwicklungsvorgangs	73
6.1.2	Entwicklungssimulation mit dem Kettenmodell	74
6.2	Ergebnisse der Strukturprofilsimulation	75
6.2.1	Lösungsmiteleinfluß	75
6.2.2	Simulation der Kontrastkurve des Photoresists	76
6.2.3	Vergleich der simulierten Strukturprofile mit den Experimenten	79
7	Zusammenfassung und Ausblick	83
8	Literaturverzeichnis	87
	Literatur zur optischen Lithographie und Mikrosystemtechnik	87
	Literatur zur Thermodynamik und zum Phasengleichgewicht	88
	Literatur zur Trocknungstechnik	89
	Allgemeine und weiterführende Literatur	89
	Weitere nicht zitierte Literatur und Hilfsmittel	89
Anhang		91
Stoffdaten		91
	PGMEA	91
	Novolak und AZ4562	94

1 Einleitung

Schon seit Beginn der 70er Jahre wurde die optische Lithographie zur Herstellung von mikroelektronischen Bauelementen verwendet. Während die Strukturauflösung in der Mikroelektronik sich bei Schichtdicken von etwa 0,5 bis 1 μm in den Submikrometerbereich entwickelt – man spricht sogar von „Nanotechnologie“ -, hat man in der Mikrostrukturtechnik das Ziel, Strukturen herzustellen, deren Höhe von einigen bis hin zu einigen Hundert Mikrometern oder mehr betragen. Mit fortschreitender Entwicklung der Resistsysteme und der Belichtungstechnik gewinnt die optische Lithographie hierbei an Bedeutung, da sie eine kostengünstige, etablierte Strukturierungsmethode darstellt. Dabei dient sie nicht nur zur Strukturierung von Hilfs- und Opferschichten, die als Resistmaske für die nachfolgenden Ätzprozesse fungieren, sondern auch als Form zur Herstellung von metallischen Mikrostrukturen durch Galvanik. In verschiedenen Veröffentlichungen [Hama95, Fan95, Hash95, Lore95] wurden Sensoren und Aktoren vorgestellt, die mit Hilfe der optischen Lithographie strukturiert wurden, wobei die verwendeten Resisthöhen zwischen 20 bis 100 μm lagen. Löchel [Löch96] berichtet, daß bis zu 200 μm hohe Strukturen bei einem Aspektverhältnis¹ von bis zu 10 erreichbar sind. Die dazu verwendeten Photoresists für die optische Lithographie ermöglichen nicht nur die Herstellung von Leiterplatten, die immer kleiner und kompakter werden, sondern bieten auch die Möglichkeit Abformwerkzeuge zu produzieren, mit denen sich weitere Mikrostrukturen durch Heißprägen thermoplastischer Kunststoffe erzeugen lassen. Die Mikrostrukturen der Abformwerkzeuge sollen möglichst vertikale Seitenwände und ein hohes Aspektverhältnis aufweisen.

Für nahezu alle Lithographieverfahren werden Kunststoffe – sogenannte Resists – verwendet, deren Materialeigenschaften durch Einwirkung von Photonen oder elektrisch geladenen Teilchen so verändert werden, daß die Löslichkeit in einer speziellen Entwicklerlösung im Vergleich zu unbelichtetem Kunststoff deutlich verändert wird. Die Belichtung erfolgt durch Abbildung einer Chrommaske in den photoempfindlichen Resist. Als Beleuchtungsquellen werden üblicherweise Quecksilberdampflampen eingesetzt. Bei den Resists handelt es sich meistens um maßgeschneiderte Vielstoffsysteme, die erst im Zusammenwirken der Bestandteile die erforderlichen Eigenschaften erlangen. Diese Vielstoffsysteme werden entsprechend ihren Löslichkeitsänderungen nach der Belichtung als positiv- oder negativarbeitende Resists bezeichnet. Im Falle des Positivresists wird der belichtete Bereich herausgelöst, im Falle des Negativresists der unbelichtete. Die Eigenschaften von Photoresists werden durch die erreichbare Schichtdicke, durch den Kontrast und durch die kleinste übertragbare Strukturbreite charakterisiert. Der Resist muß alle für die Strukturierung notwendigen Eigenschaften, z.B. Haftung und Resistenz sowie gute, defektfreie Filmbildung und ausreichende Lichtempfindlichkeit mitbringen. Diese Forderungen sind nicht ein-

¹ Verhältnis zwischen der Strukturhöhe zur minimalen Strukturbreite

fach zu erfüllen, so daß aus der Vielzahl vorgeschlagener Prinzipien nur wenige Aussicht auf technische Verwendung haben.

Negativ arbeitende Resists sind Monomere oder Makromoleküle mit zusätzlichen photoaktiven Komponenten, die durch Einwirkung von Photonen zur Polymerisation der Monomere oder zur dreidimensionalen Vernetzungsreaktion der Polymere initiiert werden. Oftmals sind die photoaktiven Komponenten im Monomer- oder Polymermolekül integriert [Step82]. Bei den negativ arbeitenden Photoresists wird durch die Belichtung die Löslichkeit herabgesetzt. Aufgrund der Lichtbeugung erfährt der Negativresist eine Linienbreitenzunahme, die in bezug auf die Abbildungstreue negativ auswirken kann. Die Negativresists zeichnen sich dadurch aus, daß sie recht vertikale Strukturwände aufweisen. Dienen diese Strukturen z.B. als Resistmaske für das Galvanisieren, so muß der Resist in einem späteren Prozeßschritt entfernt werden. Dieser Prozeß wird auch als „Strippen“ bezeichnet. Dieses Strippen ist bei manchem Negativresist besonders mit zunehmender Resisthöhe sehr schwierig. Von Vorteil sind neben der guten Haftung auf dem Substrat die Beständigkeit gegenüber der thermischen und chemischen Beanspruchung.

Im Gegensatz zu den Negativresists verändert die Photoreaktion bei Positivresist den chemischen Aufbau des Grundharzes nicht. Die Löslichkeitserhöhung in den belichteten Bereichen beruht auf einer Änderung der Polarität einer lichtempfindlichen Komponente. Bis heute hat sich ein System durchgesetzt, das allerdings vielfältig abgewandelt wurde: Diazonaphthoquinon-Novolak-Systeme. Bei diesem System ist das Diazonaphthoquinon (DNQ) die lichtempfindliche Komponente und Novolak der Name für das Grundharz. Photoresists dieses Typs erfüllen die oben genannten Forderungen und werden weltweit in mehreren tausend Tonnen pro Jahr hergestellt [Damm93].

Für den Einsatz in der Mikrosystemtechnik sind häufig dicke Resistschichten zu strukturieren, wobei eine weitere Eigenschaft der DNQ-Resists von Vorteil ist. Durch die Zersetzung der DNQ-Komponente beim Belichten absorbiert diese im Verlauf der weiteren Belichtung nahezu kein Licht mehr, das Licht kann nach Belichtung der oberen Resistschichten bei nur schwacher Absorption des Novolakharzes in die Tiefe vordringen (Bleichen).

Typische Vertreter solcher DNQ-Novolak-Systeme sind die Photolacke der AZ-Reihe der Fa. Hoechst. Solch ein Positivresist, z.B. mit der Bezeichnung AZ4562, besteht aus drei Hauptkomponenten: Novolak als Grundharz, Propylenglykoldimethylacetat (PGMEA) als Lösungsmittel und DNQ als photoaktive Komponente. Über den PGMEA-Gehalt kann die Viskosität der Photoresists variiert werden, worüber sich die Schichtdicken in bestimmten Grenzen einstellen lassen. Zu Beginn der Strukturierung wird der Photoresist als dünner Film auf ein Substrat aufgetragen und danach für den weiteren Lithographieprozeß getrocknet.

Mit diesem Photoresist können dicke Resistschichten erzeugt und strukturiert werden [Löch96, Schn92]. Die entstehenden Mikrostrukturen zeigen allerdings etwa auf halber Schichthöhe einen deutlich größeren Linienbreitenverlust als im übrigen Bereich, so daß ein tailliertes Profil entsteht. Untersuchungen weisen darauf hin, daß die Ausprägung dieser taillierten Profile über die abgelagerte

gerte Dosis und durch den Trocknungsprozeß, d.h. über den Restgehalt des Lösungsmittels PGMEA beeinflußt werden können [Mono94]. In anderen Arbeiten [Gory95] wird berichtet, daß mit zunehmender Trocknungsdauer der Linienbreitenverlust abnimmt. Es läge also nahe, den Resist möglichst vollständig zu trocknen, was zwar prozeßtechnisch aufwendig wäre, jedoch würde sich eine sehr starke Austrocknung mit zunehmender Schichtdicke negativ auf die Resiststrukturen auswirken. Durch die Schrumpfung beim Trocknen entstehen zunehmend innere Spannungen, die zur Rißbildung im Resist oder zur Deformation der erzeugten Strukturen führen. Andere Experimente haben bei sehr langen Trocknungszeiten oder bei zunehmender Trocknungstemperatur eine thermische Zersetzung der photoaktiven Komponente festgestellt, wodurch die Photoempfindlichkeit reduziert wird [Batch83, Damm93].

Die chemischen Reaktionen des DNQ bei der Belichtung und die Auflösung dünner Resistschichten bei der Entwicklung sind detailliert erforscht und es existieren mathematische Modelle für diese Vorgänge, die in Simulationsprogrammen eingesetzt werden. Die bekannten Simulationsprogramme² konzentrieren sich allerdings auf dünne Resistschichten bis zu einigen Mikrometern und berücksichtigen den Einfluß des Restlösungsmittelgehaltes nicht, weshalb die Simulationstreue besonders für dicke Resistschichten unbefriedigend ist.

Ziel dieser Arbeit war es daher zunächst die Trocknung des Resists AZ4562 zu analysieren und den Diffusionsvorgang des Lösungsmittels PGMEA im Resist anhand von geeigneten Modellen mathematisch zu beschreiben. Auf dieser Basis sollte dann ein Simulationsprogramm erarbeitet werden, das die Prozessschritte Belichtung und Entwicklung beinhaltet. Das zu entwickelnde Simulationsprogramm sollte erstmalig den Einfluß des Restlösungsmittels berücksichtigen und die Resiststrukturprofile mit ausreichender Genauigkeit zu berechnen gestatten.

Aus den experimentellen Daten des Trocknungsvorganges waren zunächst die Abhängigkeiten der Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. Hieraus mußte ein Simulationsblock erstellt werden, mit dem der Verlauf der Restlösungsmittelkonzentration über der Tiefe bei verschiedenen Trocknungsbedingungen und Resistdicken berechnet wird.

Zu Beginn der Belichtung ist die Verteilung der photoaktiven Komponente DNQ zunächst homogen in der gesamten Resistschicht. Während der Belichtung ändert sich diese Verteilung, da durch die Einwirkung der Photonen die DNQ zersetzt wird. Zur Beschreibung dieser Zersetzung eignet sich das Dillsche Modell mit den sogenannten ABC-Parametern [Dill75]. Im Rahmen dieser Arbeit war daher eine geeignete Methode zur Bestimmung dieser Parameter zu entwickeln. Hierauf aufbauend war dann ein weiterer Simulationsblock zu entwickeln, mit dem der Belichtungsvorgang und die sich einstellende Verteilung der photoaktiven Komponente berechnet werden kann.

Der dritte Block des zu entwickelnden Simulationsprogrammes hat die mathematische Beschreibung der Resistentwicklung zur Aufgabe. Hierzu waren zunächst die experimentelle Bestimmung

² SAMPLE von der University Berkeley/USA, Solid-C von der Fa. Sigma-C/Deutschland, PROLITH/2 von der Fa. Finle Austin/USA.

der Entwicklungsrate und die Erstellung von Berechnungsalgorithmen erforderlich. Auf der Basis der Perkolationstheorie [Stau91] war es dann notwendig unter Einbeziehung der Restlösungsmittelkonzentration ein Rechenprogramm für den Entwicklungsprozeß zu erstellen.

Durch die Zusammenführung der drei Programmblöcke konnte schließlich ein Simulationsprogramm erstellt werden, das den optischen Lithographieprozeß von der Resisttrocknung bis zur Strukturprofilentstehung beschreibt. Ein Vergleich der hergestellten Resiststrukturen mit den berechneten Resistprofilen zum Schluß dieser Arbeit zeigt die gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation. Damit besteht erstmals die Möglichkeit der Prozeßsimulation für dicke Resistschichten und die damit verbundene Reduzierung des Entwicklungsaufwandes für den Einsatz in der Mikrostrukturtechnik.

2 Herstellung von Mikrostrukturen mit dem DNQ-Photoresist in der optischen Lithographie

2.1 Eigenschaften des DNQ-Photoresists

Der Erfinder der DNQ³/Novolak-Technologie Oskar Süß berichtete in seiner Veröffentlichung [Süss44] bereits im Jahr 1944 „Über die Natur der Belichtungsprodukte von Diazoverbindungen“. Er untersuchte damals die chemischen Eigenschaften von Diazoverbindungen im Rahmen der Entwicklung von Blaupausen. Süß und seine Mitarbeiter in der Firma Kalle (später Hoechst AG) in Wiesbaden experimentierten mit einer großen Anzahl von Verbindungen im Zusammenhang mit Novolakharzen. Eines Tages stellte man fest – angeblich beim Reinigen von Glasgefäßen, daß sich eine Mischung aus Diazonaphthoquinonsulfatsalz und Novolakharzverbindung leichter reinigen ließ, wenn sie zuvor Licht ausgesetzt war. Süß erkannte damals, daß die unbelichteten DNQ-Verbindungen die Löslichkeit von Novolak stark herabsetzt, die Zersetzungsprodukte der DNQ-Verbindungen durch Einwirkung von Licht dagegen die Löslichkeit fördern. Hier hatte die Entwicklungsgeschichte von DNQ-Novolak-Resists begonnen. Viele Diazoverbindungen wurden im Laufe des folgenden Jahres getestet und deren funktionelle Gruppen modifiziert, bis es dann zu Beginn der siebziger Jahre zu den ersten „High-End“ Anwendungen kam. Damals wurden unter Verwendung der DNQ-Novolak-Resists erstmals mit Hilfe der optischen Lithographie Speicherchips (RAM) mit einer Speicherkapazität von einigen kbit pro Chipmodul hergestellt.

Bis heute werden immer neue DNQ-Novolak-Systeme entwickelt, die nicht nur zur Herstellung von mikroelektronischen Bauteilen dienen. Die Auflösung der Mikrostrukturen, die mit diesem System und durch einfache Kontaktkopie mit herkömmlichen Masken hergestellt werden können, ist nach unten begrenzt und liegt im Bereich von 1 µm. Durch die verstärkten Aktivitäten in der Mikrosystemtechnik gewinnen diese Resisttypen immer mehr an Bedeutung zur Herstellung von mikromechanischen Bauteilen mit Strukturhöhen im Bereich von einigen 10µm. So wurde der im Rahmen der Arbeit untersuchte Resist AZ4562 von der Firma Hoechst AG ausgewählt, da er sich zur Strukturierung für die Höhen um 20µm besonders eignet. Das wesentliche Anwendungsgebiet dieses Resists liegt in der Strukturierung von Leiterbahnen von Schreib-/Leseköpfen für Magnet-speicherplatten.

³ Diazonaphthoquinon

2.1.1 Chemische Zusammensetzung des Photoresists AZ4562

Der Photoresist AZ4562 besteht aus drei Komponenten: Novolak als Grundharz, DNQ als photoaktive Komponente und PGMEA⁴ als organisches Lösungsmittel. Die drei beteiligten Komponenten müssen vollständig ineinander löslich sein.

Das Grundharz Novolak (Abbildung 1) ist ein Polymerprodukt aus Phenol und/oder Kresol und Formaldehyd, das durch Polykondensationsreaktion [Morr86] gebildet wird. Die Anzahl der Kettensegmente n beträgt etwa 1000 bis 2000 [Gien96]. Novolak ist ein sehr sprödes Material, sein Erweichungspunkt liegt etwa bei 100°C und es wird unter Handelsnamen wie Bakelit oder Phenoplaste auch als Preßmasse oder Füllmaterial eingesetzt.

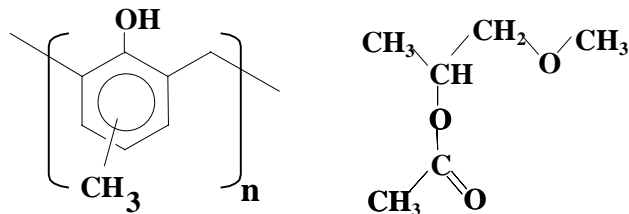


Abbildung 1: Kettenstruktur von Novolak (links) und Strukturformel des Lösungsmittelmoleküls (rechts) PGMEA.

Als Lösungsmittel wird PGMEA verwendet. Durch den Lösungsmittelgehalt wird die Viskosität des Resists und damit die Beschichtungseigenschaft bestimmt. Der Vorteil von PGMEA als Lösungsmittel ist, daß es leicht flüchtig und mit Novolak vollständig löst. Es ist optisch sehr transparent und setzt sich mit wäßriger Kaliumhydroxid-Lösung zu Alkohol und Essigsäure um.

Der chemische Grundaufbau eines DNQ-Moleküls besteht aus einer lichtempfindlichen, funktionellen Gruppe Diazo- und aus aromatischen Naphthoverbindung (Abbildung 2).

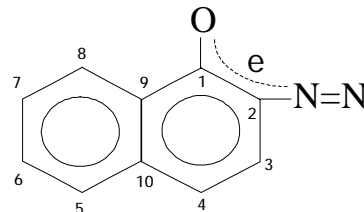


Abbildung 2: Delokalisierte Elektronenkonfiguration eines DNQ-Moleküls.

Zur Charakterisierung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der beteiligten Komponenten sind ihre Reinstoffdaten sehr relevant. Einige Stoffdaten erhält man vom

Hersteller. Die weiteren Daten, die für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit notwendig waren, wurden aus der Literatur entnommen, selbst gemessen oder rechnerisch ermittelt und abgeschätzt. Die wichtigsten Stoffdaten sind im Anhang zusammengefaßt.

2.1.2 Chemische Vorgänge beim Belichten von DNQ

Der chemische Molekülaufbau des Grundharzes ändert sich beim Belichten nicht. Dagegen zerfällt die photoaktive Komponente DNQ zu Indencarbonsäure (ICA). Der Grund dafür ist, daß

⁴ PGMEA = Propylenglykoldimethyläthylacetat

die aromatischen Verbindungen delokalisierte Elektronensysteme besitzen, die die Eigenschaft haben, sichtbares Licht zu absorbieren. Wenn ein Molekül daneben auch noch Atomgruppen mit freien Elektronenpaaren wie in der Diazogruppe trägt, so können diese Elektronen in das delokalisierte Elektronensystem miteinbezogen werden, wodurch eine Verschiebung der Elektronenaufenthaltssorte verursacht wird. Sie sorgen für die Empfindlichkeit der Photoreaktion.

Eine solche photoaktive Komponente ist meistens ein System aus mehreren DNQ-Verbindungen, die an einem Basismolekül zusammenhängen, das als R in der Abbildung 3 angedeutet ist. Diese Verbindung kann ein einfaches Sulfoniumsalz oder ein großes, komplexes Molekül sein. Der Ort, an dem der Rest R hängt, bestimmt die charakteristischen Absorptionsbanden, und die Art des Basismoleküls die Empfindlichkeit der photoaktiven Komponenten und damit wie gut ein DNQ-Molekül zersetzt werden kann. Bei der Photoreaktion eines DNQ-Moleküls bildet sich ein Radikal unter Abspaltung von Stickstoff (Reaktion a) nach b) in der Abbildung 3), das durch Umlagerung der Verbindungen zu Indenketen (d)) reagiert. Nach der Reaktion von a) nach d) in der Abbildung 3 muß ein Wassermolekül vorhanden sein, damit die Verbindung d) nach c) zu ICA umgesetzt werden kann [Shib90].

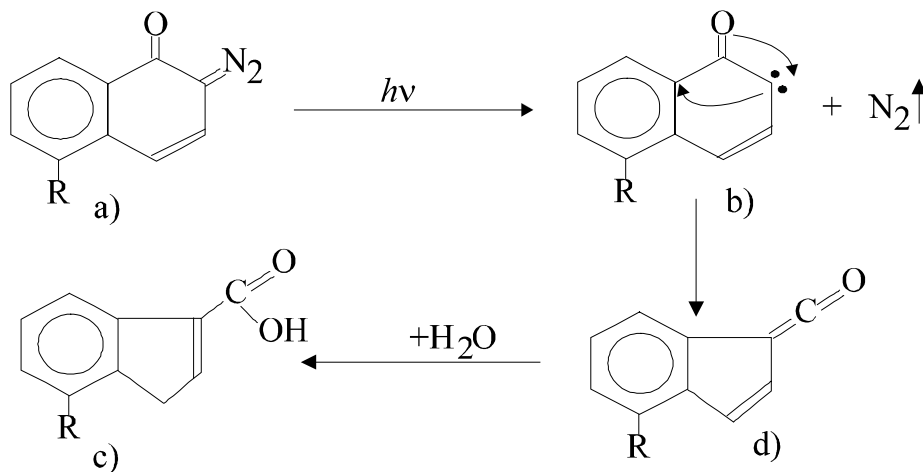


Abbildung 3: Photoreaktion von einem DNQ-Molekül zu Indencarbonsäure unter Einwirkung von Licht. Die Reaktion erfolgt über mehrere Zwischenstufen unter Beisein eines Wassermoleküls.

Durch die Zersetzungsreaktion von DNQ-Molekülen zu ICA sinkt die Absorption des Resists, da die Lichtabsorption der ICA viel geringer ist als die von DNQ. Das bedeutet für den Resist, daß er mit zunehmender Belichtungsdauer transparenter wird. Der Resist bleicht dabei aus und dies wird als Bleichvorgang bezeichnet. Der Vergleich der Absorptionsspektren von DNQ im belichteten und unbelichteten Zustand ist in der Abbildung 4 dargestellt. Dort sind die Linien ($i=365\text{nm}$, $h=405\text{nm}$, $g=436\text{nm}$) der Wellenlängen der höchsten Intensität der Quecksilberdampfampe abgebildet. Durch die Substitution der funktionellen Sulfonatgruppe an verschiedenen Stellen des DNQ-Moleküls – an der Stelle 4 oder 5 (siehe Abbildung 2) – verschieben sich die Absorptionsbanden.

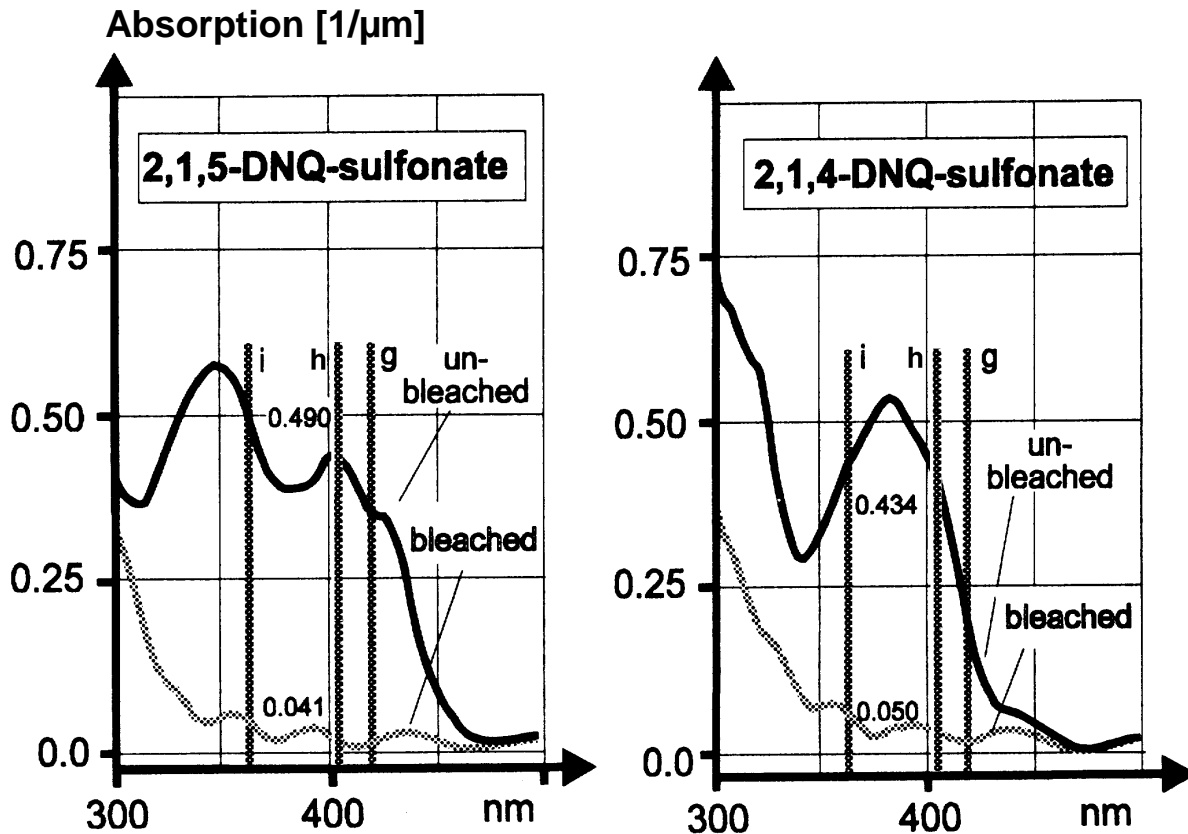


Abbildung 4: Vergleich der Absorptionsspektren von DNQ im belichteten und unbelichteten Zustand. Durch die Substitution der funktionellen Sulfonatgruppe an verschiedenen Stellen des DNQ-Moleküls verschieben sich die Absorptionsbanden (entnommen aus [Damm93]).

Die Transmission⁵ des Resists kann nur bis zu dem Wert gesteigert werden, der durch die Transmission des Grundharzes Novolak und des Reaktionsproduktes ICA zusammen vorgegeben wird. Dies setzt gleichzeitig eine Grenze für die Schichtdicke fest, die mit einem Photoresist maximal strukturiert werden kann. Ab einer bestimmten Schichttiefe kann das Licht nur noch wenig durchdringen, so daß die absorbierte Energie nicht ausreicht, um eine Photoreaktion auszulösen. Da die Lichtintensität über der Schichttiefe des reinen Grundharzes exponentiell abnimmt, könnte man mathematisch betrachtet mit unendlich langer Belichtungszeit die benötigte Dosis für die Zersetzungsreaktion erreichen. Diese Betrachtung des Grenzfalles ist für die Praxis sicherlich uninteressant. Interessanter ist die Betrachtung der lateralen Intensitätsverteilung durch die Beugung an der Absorberkante [Skin74], die ebenso exponentiell abnimmt. Das Verhältnis zwischen vertikalem und lateralem Abfall der Lichtintensität bestimmt das Aspektverhältnis der erreichbaren Mikrostrukturen.

Um das Strukturprofil, das durch die Photoreaktion eingestellt wird, zu ermitteln, muß der Bleichvorgang des Photoresists quantitativ untersucht werden. Die wesentliche Einflußgröße dabei ist die Konzentration der photoaktiven Komponenten DNQ, die nach der Belichtung noch vorhanden sind.

⁵ Die Transmission ist das Verhältnis zwischen der aus einem Medium austretenden und der in das Medium eintretenden Lichtintensität.

Sie bestimmt die Entwicklungseigenschaft des Photoresists und kann mit dem Dillschen Modell [Dill75] beschrieben werden, das im Kapitel 4 ausführlich behandelt wird.

2.1.3 Lösungsmechanismus des Photoresists beim Entwickeln und das Perkulationsmodell

Als Entwickler für Novolakresists werden wäßrige Basen verwendet. Neben dem Einfluß der DNQ/ICA-Konzentration sind auch Eigenschaften des Grundharzes für die Entwicklung gerade von Bedeutung.

Novolak ist ein Polymer, das durch die Polykondensationsreaktion aus Formaldehyd mit Kresol und/oder Phenol entsteht [Morr86]. Dabei können verschiedene Novolakisomere entstehen, wenn die stöchiometrische Menge der einzusetzenden Ausgangsmonomere variiert wird (Abbildung 5). Aus Abbildung 1 geht hervor, daß Novolak ein amphiphiles Polymer ist. Da in eine hydrophobe Matrix einzelne OH-Gruppen mit hydrophilem Charakter eingebettet sind, enthält der Novolak sowohl hydrophobe als auch hydrophile, funktionelle Gruppen. Die Löslichkeit des reinen Novolaks in basischer Lösung wird hauptsächlich durch vier strukturelle Faktoren bestimmt [Hana88]: Molekulargewicht des Harzes, Molekulargewichtsverteilung, Verhältnis der isomeren Phenol-, m-, o- und p-

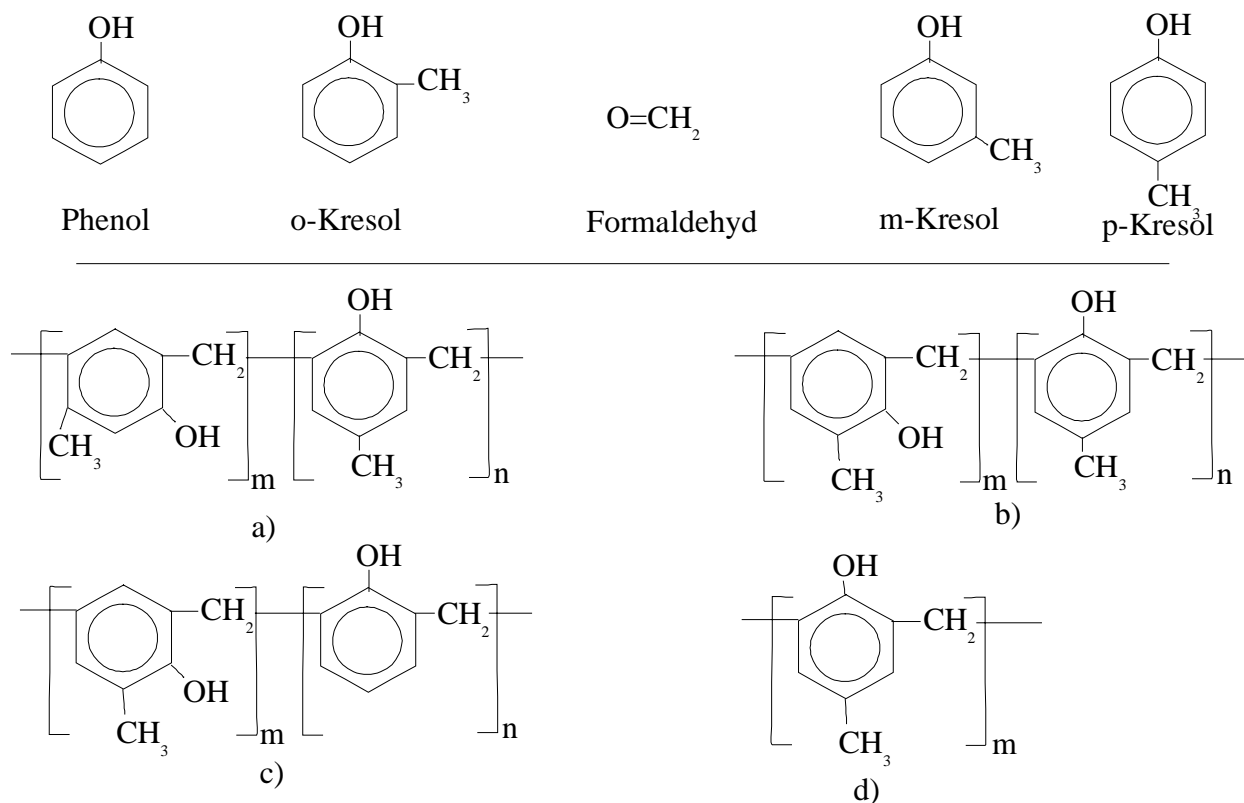


Abbildung 5: Mögliche Isomere Strukturen von Novolak: Reaktionsprodukt aus Formaldehyd a) mit m- und p-Kresol, b) mit o- und p-Kresol, c) mit o-Kresol und Phenol und d) mit p-Kresol. Die relative Anteile an o-, p-, m-Kresol bestimmen die Auflösungsrate des reinen Polymers in basischer Lösung.

Kresol Edukt-Anteile und Stellung der Methylenbindung zur Phenolgruppe.

Jede dieser charakteristischen Größen hat einen Einfluß auf die Auflösungsrate: Mit steigendem Molekulargewicht und zunehmender ortho-ortho-Verknüpfung sinkt die Auflösungsgeschwindigkeit in basischer Lösung. Im Gegensatz dazu werden Resists mit höherer Dispersität, d.h. geringerer „Schärfe“ der Molekulargewichtsverteilung, und größerem m/p-Verhältnis schneller aufgelöst [Knop85].

Mit Hilfe quantenmechanischer Berechnungen von Novolak-Molekülen kann ein Zusammenhang zwischen der Auflösungsgeschwindigkeit und der molekularen Struktur hergestellt werden. [Temp87]. Damit sich Novolak im basischen Entwickler löst, muß eine ausreichende Anzahl an Phenolgruppen durch OH⁻-Ionen in polymergebundene Phenolationen umgewandelt werden (Abbildung 6).

Zahlreiche Untersuchungen der Auflösung von Novolak in basischer Lösung haben ergeben, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Diffusion des Base-Kations des Entwicklers in das Polymer ist.

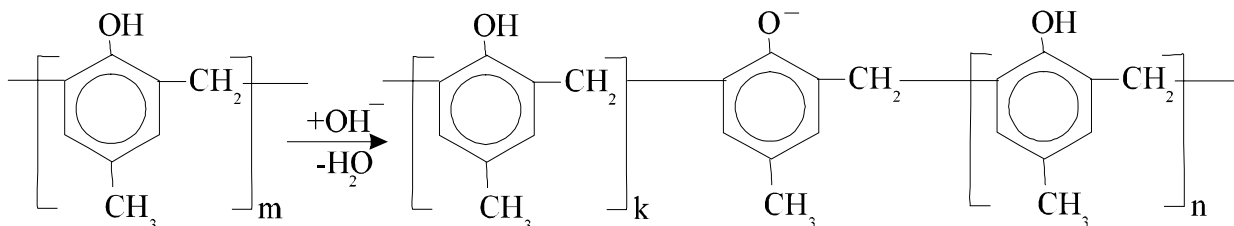


Abbildung 6: Reaktion eines Novolakmoleküls zu Phenolation in basischer Lösung

Die Zufuhr der Base-Ionen (OH⁻) erfolgt während der Auflösung durch die sogenannte Eindringzone. Zu Beginn der Auflösung dringen gleichzeitig Wasser und OH⁻-Ionen in die feste Polymermatrix ein und eine geringe Anzahl an Phenolgruppen wird in Phenolationen umgewandelt. Vorhandene Wassermoleküle bilden um die Phenolationen eine Hydrathülle (Abbildung 7).

Das Phenolation, welches in der Deprotonationsreaktion – Abspaltung eines Wasserstoffions – aus den Hydroxygruppen hervorgeht, stellt gepaart mit dem Base-Kation – z.B. Kaliumion – einen hydrophilen Ort dar. Wird ein Novolakfilm in basische Lösung gebracht, dringen Wasser und OH⁻-Ionen vorzugsweise über diese hydrophilen Phenolationenpaare in die Matrix ein, gefolgt von den Base-Kationen. Ein Diffusionsweg ist demnach durch aufeinanderfolgende hydrophile Orte gegeben, die hydrophile Diffusionskanäle bilden.

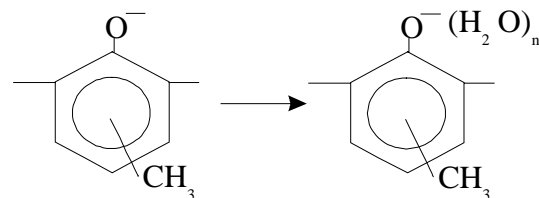


Abbildung 7: Hydratisierungsreaktion eines Phenolations mit Wassermoleküle

Die Vorstellung von Novolak als amphiphiles Polymer, in das der Entwickler über eine Kette hydrophiler Orte eindringt, führte zur mathematischen Behandlung der Resistauflösung als perkolativer

Diffusionsprozeß [Damm93]. Die Perkolations-theorie beschreibt die Bewegung eines Teilchens durch ein System von Zellen, die nur teilweise „besetzt“ sind [Stau92]. In diesem Modell ist der Aufenthalt ausschließlich in besetzten Zellen möglich und ein Übergang nur zur nächsten besetzten Nachbarzelle erlaubt. Die Bewegung eines Teilchens ist folglich beschränkt auf Kanäle verbundener, besetzter Zellen („Perkolations-Cluster“ – schwarzer Bereich in der Abbildung 8). Das Perkolationsfeld wird durch den Perkolationsparameter p charakterisiert, der den Besetzungsgrad bzw. die Besetzungswahrscheinlichkeit einer einzelnen Zelle angibt. Mit der Erhöhung des Perkolationsparameters nimmt die durchschnittliche Cluster-Größe zu. Kommt der Besetzungsgrad in die Nähe eines Schwellenwertes p_c , steigt die durchschnittliche Cluster-Größe schlagartig an. Kontinuierliche Diffusion durch das Perkolationsfeld kann stattfinden, wenn sich mindestens ein „unendlich“ großer Cluster ausgebildet hat, denn erst dann ist für ein Teilchen die Möglichkeit gegeben, von einer Seite des Perkolationsfeldes zur anderen zu gelangen.

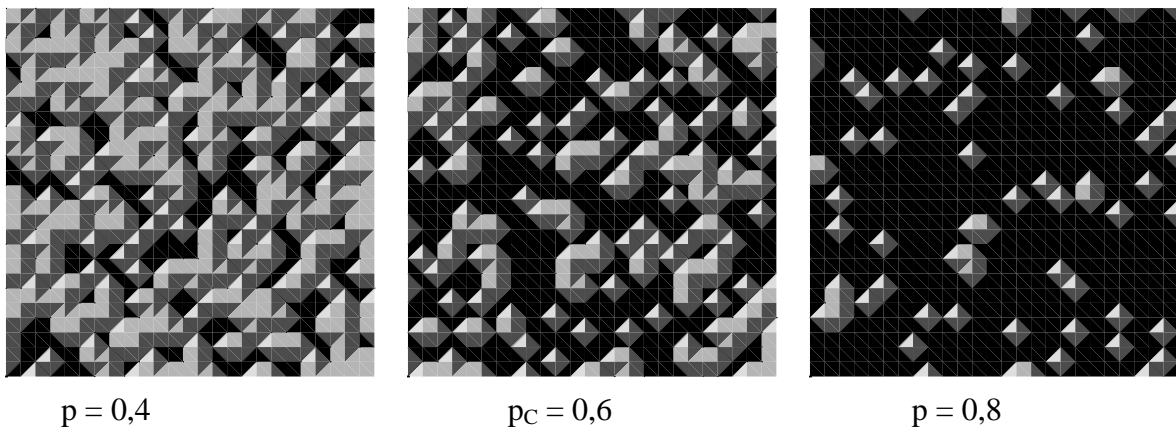


Abbildung 8: Zweidimensionales Perkolationsfeld bei verschiedenen Parametern p , schwarze Bereiche entsprechen dem Perkolations-Cluster. Die mathematische Beschreibung führt zu einem Schwellenwert p_c , oberhalb dessen die gesamte Matrix zusammenhängend erfaßt wird.

Bei der Beschreibung der Novolak-Auflösung mit der Perkolations-theorie entsprechen die schwarzen Zellen den Bereich der hydrophilen Orte, die das Perkolationsfeld darstellt, dessen Netzwerk durch die Deprotonationsreaktion (Abbildung 7) zwischen den Phenolgruppen des Harzes und den diffundierenden OH^- -Ionen gebildet wird. Folglich ist das Perkolationsnetzwerk in erster Linie durch anfängliche Verteilung der Phenolgruppen des Harzes vorgegeben.

Die Auflösungsgeschwindigkeit des Novolakfilms hängt stark von der Dichte der hydrophilen Orte ab. Der Photoresist enthält neben dem Novolakharz noch die photoaktive Komponente DNQ und das Lösungsmittel PGMEA. Die DNQ-Moleküle im Harz schirmen die hydrophilen Orte vor der basischen Lösung ab, so daß die Eindringung der OH^- -Ionen in die „Diffusionskanäle“ des Novolaks verhindert wird. Durch die Photoreaktion (Abbildung 3) entsteht aus wasserunlöslichem DNQ wasserlösliche ICA, die bei der Auflösung die Diffusionskanäle wieder freigibt und sogar die Dichte der hydrophilen Orte erhöht. Während die DNQ-Moleküle auflösungshemmend – Erniedrigung des Perkolationsparameters – wirken, fördern die ICA-Moleküle die Auflösung des Resists – Erhöhung des Perkolationsparameters.

Das Lösungsmittel PGMEA, das in geringen Mengen nach dem Trocknen im Resist noch vorhanden ist, wird in basischer Lösung zu Acetation umgesetzt, das als Carbonsäure ebenso wie ICA zur Erhöhung der Dichte der hydrophilen Orte und damit der Löslichkeit führt.

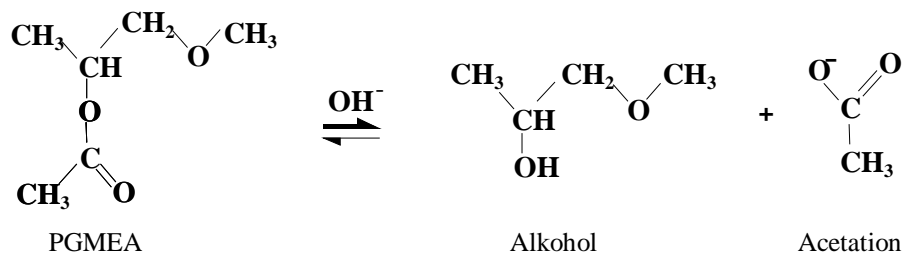


Abbildung 9: Chemische Reaktion des PGMEA-Moleküls bei der Entwicklung.

Das Perkolationsmodell läßt sich auf den Lösungsmechanismus des Photoresists sehr gut übertragen, indem die oben geschilderten Einflüsse der photoaktiven Komponenten und des Lösungsmittels berücksichtigt werden. Dazu sind die Kenntnisse der Verteilung der photoaktiven Komponenten- und der Lösungsmittelkonzentration im Resist erforderlich. Die Bestimmung der Lösungsmittelkonzentration wird in Kapitel 3 und die Bestimmung der photoaktiven Komponentenkonzentration in Kapitel 4 behandelt. Die Anwendung des Perkolationsmodells für die Entwicklung wird in Kapitel 5 beschrieben.

2.2 Prozeßtechnische Grundlagen zur Herstellung von Mikrostrukturen

Bei der optischen Lithographie werden Mikrostrukturen durch Abbildung einer Maske in den photoempfindlichen Resist erzeugt (Abbildung 10). Als Beleuchtungsquellen werden üblicherweise Quecksilberdampflampen eingesetzt, die starke Emissionslinien bei 435, 405 und 365nm haben. Die Abbildung erfolgt in einer Schattenprojektion der Maske, die entweder in direktem Kontakt auf dem Resist aufliegt (Kontaktbelichtung), oder einen geringen Abstand zum Substrat aufweist (Proximity-Belichtung).

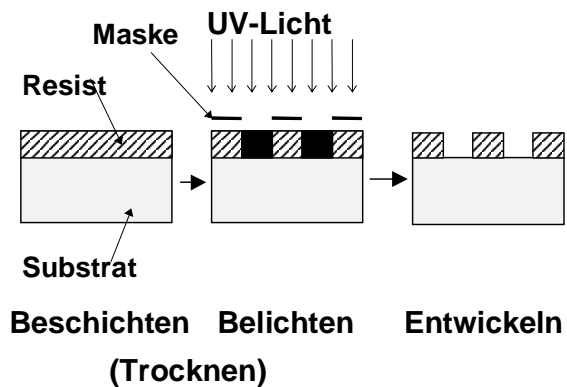


Abbildung 10: Herstellung von Mikrostrukturen in der optischen Lithographie mit positivem Resist.

Der belichtete Bereich läßt sich beim Entwickeln selektiv herauslösen. Die verbleibenden Strukturen dienen als Resistmaske, die nach einem subtraktiven Ätz- oder additiven Galvanikprozeß entfernt werden.

2.2.1 Beschichten von dickem Photoresist durch Spincoating

Die Herstellung der Photoresistschichten erfolgt durch das sogenannte Spincoating. Dies ist eine sehr verbreitete Beschichtungsmethode, die sich durch einfache Handhabung und gute Homogenität der Schichtdicken auszeichnet. Der zähflüssige Photoresist wird auf das Substrat aufgegossen, der sich während des Schleudervorgangs aufgrund der Fliehkraft verteilt. Die erwünschte Schichtdicke ist von der Umdrehungsgeschwindigkeit, der Drehdauer und der Viskosität des Resists abhängig.

Um die Beschichtungseigenschaft des Photoresists zu variieren, wird er bei der Herstellung in organischem Lösungsmittel gelöst, wobei der Lösungsmittelanteil die Viskosität bestimmt. Mit abnehmendem Lösungsmittelanteil nimmt die Viskosität des Photoresists zu und es lassen sich bei gleicher Umdrehungsgeschwindigkeit dickere Schichten mit dem Spincoater erzeugen.

Die Dicke des geschleuderten Photoresistschichten läßt sich mit Hilfe der Navier-Stokes Gleichung für das Newtonsche Medium ermitteln. Man erhält eine analytische Lösung der Gleichungen durch Separation der Variablen [Haal95]:

$$h(t, \omega) = \frac{k \cdot h_0}{\sqrt{1 + 4 \left(\frac{\omega^2}{3\nu} \right) h_0^2 t}} \approx \frac{k}{2\omega \sqrt{\frac{t}{3\nu}}} \quad \text{für } t \gg \frac{1}{4} \frac{3\nu}{h_0^2 \omega^2} \quad \text{Gl.2.2-1}$$

h	Schichtdicke in mm
h ₀	Anfangsschichtdicke (entspricht Lackmenge) in mm
ω	Winkelgeschwindigkeit
t	Drehdauer
ν	kinematische Viskosität
k	Anpassungsparameter

Dabei stellt k einen Anpassungsparameter dar. Der Grund für diese Einführung ist die Vernachlässigung der Änderung des Lösungsmittelgehaltes während des Schleudervorgangs und damit auch der Änderung der Viskosität bei der Herleitung der Gleichung Gl.2.2-1. In der Realität muß davon ausgegangen werden, daß sich der Feststoffgehalt von 40% im flüssigen Zustand auf etwa 50% aufgrund der Verdunstung des Lösungsmittels während des Schleudervorgangs erhöht. Die Anpassung des Parameters k muß für jeden Resist einmal erfolgen, um die Eigenschaften des Resists mit dem unterschiedlichen Lösungsmittel zu berücksichtigen, da bei einem leichtflüchtigen Lösungsmittel die Verdunstung schneller erfolgen kann oder umgekehrt.

Zur Einstellung der Schichtdicke des Fluids enthält diese Gleichung zwei Freiheitsgrade: die Winkelgeschwindigkeit ω und die Viskosität ν des Fluids. Die Drehdauer wird als konstant angenommen. Die Anfangshöhe würde aus der Gleichung wegfallen, wenn die Winkelgeschwindigkeit

und/oder die Anfangshöhe⁶ des Fluids groß genug wird. Da hier nur eine Flüssigkeit betrachtet wird, bleibt die Viskosität konstant. Im Falle des Photoresists AZ4562 beträgt die Viskosität 440mm²/s bei 25°C. Bei den Untersuchungen wird die Temperatur und der Umgebungsdruck ebenfalls als konstant angenommen (Untersuchung in einem klimatisierten Reinraum).

In der Abbildung 11 sind die sogenannten Schleuderkurven dargestellt. Bei konstant gehaltener Drehdauer (5, 20 und 30 Sekunden) wurden die Schichtdicken bei verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten gemessen. Beschichtet wurde auf einem 4" Siliziumwafer.

Die Schichtdickenmessungen auf einer Probe zeigen, daß die Schichtdickenverteilung auf einem Wafer mit zunehmender Drehdauer homogener wird. Die Schleuderkurve mit höherer Drehdauer (30 Sekunden) verläuft gleichmäßiger als mit kurzer Drehdauer (5 Sekunden). Im Vergleich stimmen die gemessenen und theoretisch berechnete Kurven recht gut überein, wenn der Parameter k den Messungen angepaßt wird. Ohne Anpassung (k=1) liegen die berechneten Kurven oberhalb der gemessenen.

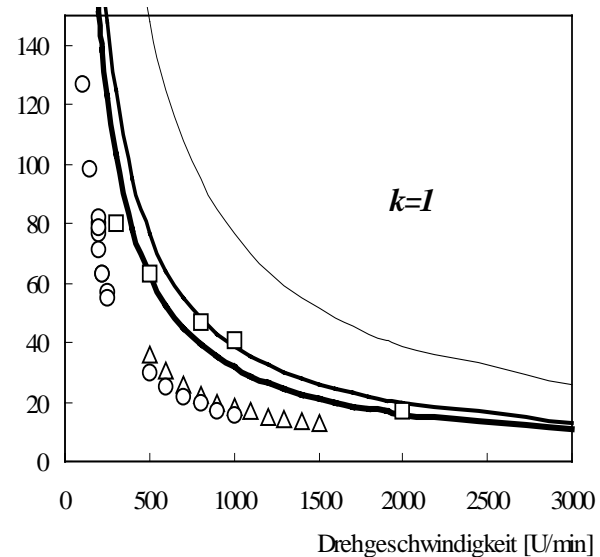
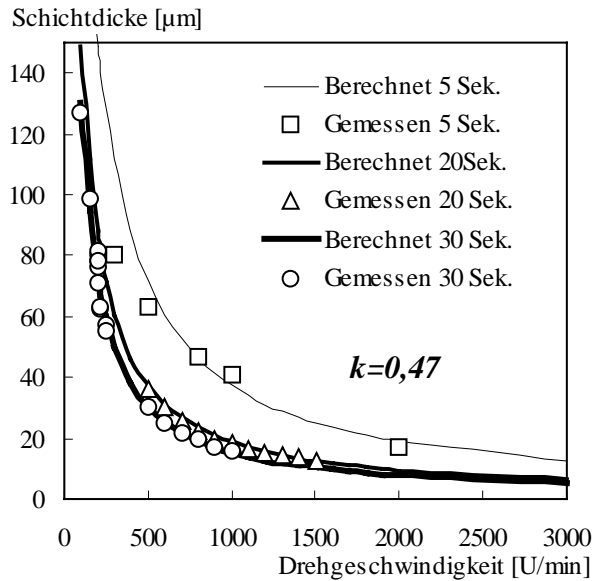


Abbildung 11: Schleuderkurven für AZ4562 mit (k=0,47) und ohne Anpassung (k=1)

Während des Beschichtungsvorganges verteilt sich der gelöste Resist über dem Substrat. Der überschüssige Resist wird nach Außen weggeschleudert (Abbildung 12B). Die Abreißgrenze des Resist unmittelbar nach der Beschichtung liegt außerhalb des Substrates. Aufgrund der Oberflächenspannung zieht sich der überhängende Resist zurück zum Substrat und dadurch bildet sich eine Randüber-

schichtung (Abbildung 12D). Die Abreißgrenze des Resist unmittelbar nach der Beschichtung liegt außerhalb des Substrates. Aufgrund der Oberflächenspannung zieht sich der überhängende Resist zurück zum Substrat und dadurch bildet sich eine Randüber-

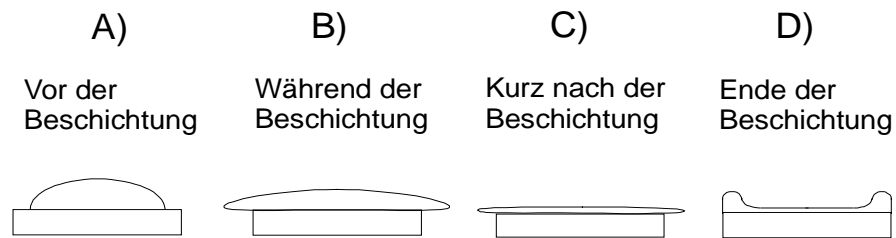


Abbildung 12: Zustand des Resists während der Beschichtung

⁶ Anfangshöhe ist eine theoretisch angenommene Größe für die Anfangsbedingung, die proportional zur Anfangsmenge wäre, wenn die Schichthöhenverteilung am Anfang überall gleich wäre.

höhung, die in der Abbildung 12D) übertrieben dargestellt ist. Mit zunehmender Schichtdicke wird die Randüberhöhung so groß und breit, daß die Nutzfläche des Substrates drastisch verringert wird. Außerdem erzeugt man dadurch einen ungewollten Proximityabstand, bei dem sich die Beugung des Lichts an der Maskenkante negativ auswirkt. Vor einer Belichtung ist es deshalb notwendig diese Randüberhöhung zu entfernen (Randentlackung). Diese Erscheinung läßt sich andererseits weitgehend vermeiden, wenn der Rand des Substrates nach Außen verlagert wird.

Dazu wurde ein Beschichtungswerkzeug für einen Spincoater konstruiert, auf dem das Substrat in eine Nut in Form eines Wafers hineingesenkt wird, so daß die Oberkante des Wafers und des Werkzeugs in der selben Höhe liegt (Abbildung 13). Mit diesem Beschichtungswerkzeug konnte die Randüberhöhung reduziert und eine homogenere Schichtdickenverteilung erreicht werden. Dies führte nicht nur zur besseren Prozeßführung für die Belichtung, sondern es lieferte auch zuverlässigere Trocknungsmessungen und gute Voraussetzungen für die weiteren Experimente.

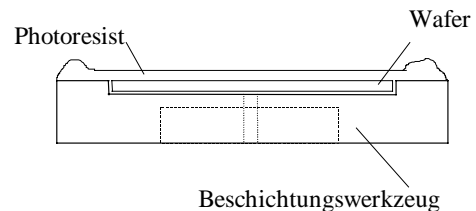


Abbildung 13: Prinzipskizze eines Beschichtungswerkzeuges für den Spincoater zur Reduzierung der Randüberhöhung

2.2.2 Trocknung des Resists – Prebake

Um für die weiteren Prozesse das Lösungsmittel vom Resist auszutreiben, wird der Resist nach dem Schleudern getrocknet. Dieser Prozeß nennt man Prebake. Der Prebakeprozeß kann sehr unterschiedlich lange dauern. Es muß davon ausgegangen werden, daß die Trocknungszeit mit zunehmender Schichtdicke steigt.

Getrocknet wird auf einem Gerät, das als „Hotplate“ bezeichnet wird, oder in einem Konvektionsofen. Im Falle der Hotplate liegt die Probe direkt auf einer Heizplatte, so daß die Wärme über das Substrat dem Resist zugeführt wird. Der entstehende Lösungsmitteldampf wird dabei abgesaugt. Im Konvektionsofen wird die Wärme auf die ganze Probe übertragen, wobei die im Ofen liegende Probe umströmt wird. Die Trocknungstemperatur und –dauer sind in beiden Fällen vorgebbare Parameter. Die Trocknung des Resists wird in Kapitel 3 ausführlich beschrieben.

2.2.3 Belichtung

Durch die Belichtung werden die Absorberstrukturen der Make auf die Resistoberfläche abgebildet. Dabei soll die Abbildung der Struktur nicht nur auf die Resistoberfläche übertragen werden, sondern auch in die Tiefe des Resists. Die Abbildungsgenauigkeit der lateralen Abmessungen sowohl

auf der Oberfläche als auch in der Tiefe des Resists wird durch Beugung des Lichts zunehmend negativ beeinflusst, wenn die Schichtdicke sehr groß wird. Um die photoaktiven Komponenten mit Licht in Reaktion zu bringen, benötigt man eine bestimmte Lichtdosis, wodurch die Löslichkeit des Resists verändert wird. Der Resist muß transparent genug sein, damit das Licht die gesamte Schichtdicke des Resists durchdringen kann.

Um die Leistungsfähigkeit eines Photoresists zu charakterisieren, wird der Kontrast γ verwendet. Je höher der Kontrast desto leistungsfähiger ist ein Photoresistsystem. Den Wert erhält man aus einer experimentell ermittelten Kontrastkurve. Dazu wird der Photoresist mit steigenden Dosiswerten belichtet und immer gleich lange entwickelt. Die Anfangsschichtdicke d_0 nimmt nach der Entwicklung mit zunehmender Lichtdosis ab. Wenn man die Schichtdicke nach der Entwicklung bezogen auf die Anfangsschichtdicke über dem Logarithmus der abgelagerten Lichtdosis aufträgt, erhält man eine Kontrastkurve. Ein typischer Verlauf einer Kontrastkurve ist in Abbildung 14 dargestellt.

Der Kontrast γ des Photoresists ist wie folgt definiert:

$$\gamma = \frac{1}{\log\left(\frac{D_0}{D_1}\right)} \quad \text{Gl.2.4-1}$$

D_0 ist der Dosiswert, bei dem der Resist durchentwickelt wird, und D_1 eine Hilfsgröße, die man aus der Kontrastkurve entnimmt, indem man eine Tangente auf die Kontrastkurve an der Stelle D_0 legt. Der Schnittpunkt der Tangente mit der Verlängerung der Linie der relativen Schichtdicke des un-

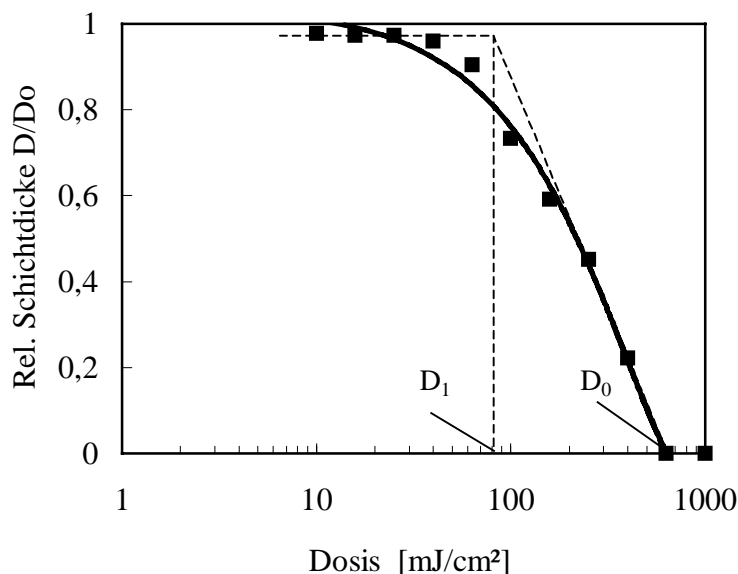


Abbildung 14: Kontrastkurve eines positiv arbeitenden Photoresists. D_0 ist der Dosiswert, bei dem der Resist durchentwickelt wird („clear dosis“), und D_1 eine Hilfsgröße, die man aus der Kontrastkurve entnimmt, indem man eine Tangente auf die Kontrastkurve an der Stelle D_0 legt.

belichteten Resists bestimmt D_1 .

Der Kontrast des Resist fällt mit wachsender Schichtdicke und charakterisiert den Gesamtprozeß: Schichtdicke des Resists, Trocknung, Belichtung und Entwicklung.

2.2.4 Entwicklung

Bei der Entwicklung wird die Eigenschaft der selektiven Löslichkeit ausgenutzt. Die Konzentration der photoaktiven Komponente DNQ bestimmt die Abtragsgeschwindigkeit⁷. Das Grundharz Novolak besitzt eine bestimmte Löslichkeit, die im Beisein von DNQ stark herabgesetzt wird. Die Zeretzungsprodukte von DNQ erhöhen dagegen die Löslichkeit. Das Verhältnis der Löslichkeit zwischen belichtetem und unbelichtetem Resist variiert je nach Bedingungen um den Faktor 10 bis 1000.

Um den Resist AZ4562 zu entwickeln, wird der Entwickler AZ400K⁸ verwendet, der im wesentlichen aus einer alkalischen, wäßrigen, 1,4 molaren Lösung von Kailumhydroxid (KOH) besteht. Unverdünnt wird AZ400K zum Entfernen des Resists („Strippen“) und verdünnt mit destilliertem Wasser (AZ400K:H₂O=1:4, 0,28 Mol/l) zum Entwickeln verwendet. Die Entwicklung erfolgt entweder in einem Becherglas oder in einem Sprühentwickler. Bei der Sprühentwicklung wird die Entwicklerlösung auf die rotierende Probe verteilt. Während der Entwicklung wird auf die Probe immer frische Entwicklerlösung gesprüht. Bei der Becherglasentwicklung erfolgt die Entwicklung in einer stehenden Flüssigkeit oder diese wird mit Hilfe eines Rührers in Bewegung gebracht. Die Entwicklerlösung muß dabei vor allem bei großen Schichtdicken nach einer gewissen Entwicklungszeit ausgetauscht werden.

Die einstellbaren Parameter bei der Entwicklung sind die Entwicklungszeit, die Entwicklerkonzentration und die –tempearatur.

⁷ Abtragsgeschwindigkeit wird auch als Entwicklungsrate bezeichnet

⁸ AZ400K: Handelsname der Firma Hoechst

3 Trocknung von Polymerschichten

Die Trocknung ist im Grunde genommen ein Trennverfahren, durch das das im Trocknungsgut enthaltene Lösungsmittel entfernt wird. Wenn von einer Trocknung gesprochen wird, meint man die Trennung der Flüssigkeiten von z.B. Feststoffen, Fasern oder Kunststoffen.

Da Gel- oder Polymerschichten keine Poren besitzen, durch die das Lösungsmittel aus dem Innern entweichen kann, erweist sich die Trocknung als besonders schwierig. Das Lösungsmittel verdunstet nur an der Oberfläche, so daß der Lösungsmittelanteil nach einer kurzen Zeit stark abnimmt. Die Verdunstung des Lösungsmittels in die Umgebung erfolgt in der Regel schneller als die Diffusion des Lösungsmittelmoleküls im Resist in Richtung der Oberfläche. Es stellt sich damit ein Konzentrationsprofil des Lösungsmittels im Resist ein. Das im Resist vorhandene Lösungsmittel erhöht die Löslichkeit des Resists bei der Entwicklung (Kapitel 2.1.3).

Um den Lösungsmiteleinfluß auf das Strukturprofil zu untersuchen, sind die Kenntnisse der Verteilung der Lösungsmittelkonzentration im Resist während der Trocknung erforderlich. Die Trocknung von Polymerschichten wurde in vielen Arbeiten bereits untersucht. Die nachfolgende Behandlung der Trocknung soll dazu dienen, darzustellen, wie sich die bekannten Theorien auf den vorliegenden Fall der Trocknung von Photoresist übertragen lassen. Auf eine ausführliche Darstellung der Theorien wird im Rahmen dieser Arbeit verzichtet; sie können in der angegebenen Literatur nachgelesen werden.

Für die Beschreibung der Polymertrocknung ist es notwendig, die Theorien in drei Teilaspekten aufzuteilen: Stofftransport durch Diffusion im Polymer, Phasenübergang des Lösungsmittels an der Polymeroberfläche und gaseitiger Stofftransport des Lösungsmittels in die Umgebung.

3.1 Definitionen der Begriffe

Als Konzentrationsmaß wird in der Trocknungstechnik häufig die Beladung X_i verwendet, besonders dann, wenn es sich bei dem Trocknungsgut um ein Polymer handelt. Die Molmasse eines Makromoleküls ist im Gegensatz zu einem organischen Lösungsmittel sehr groß und die Verwendung von Massen- oder Molenbruch als Konzentrationsmaß wäre daher wenig aussagekräftig.

$$X_i = \frac{m_i}{m_{\text{Polymer}}} \frac{\text{kg Lösungsmittel } i}{\text{kg Polymer}} \quad \text{Gl.3.1-1}$$

Die Beladung gibt an, wie hoch der Anteil des Lösungsmittels i im Polymer ist. Das Lösungsmittel kann sich aus mehreren Komponenten zusammensetzen. Da in dem vorliegenden Fall nur

PGMEA als einziges Lösungsmittel vorkommt, kann der Index i weggelassen werden. Dagegen werden die Partialdrücke p_i und Molenbrüche y_i in der Gasphase numeriert. Hier wird der Index 1 für Lösungsmittel verwendet. Die „Beladung“ oder „Gesamtbeladung“ bezieht sich auf das ganze Trocknungsgut bzw. auf die gesamte Schichtdicke, wogegen die „lokale Beladung“ die Beladung an einer bestimmten Schichttiefe des Trocknungsgutes bedeutet.

Die zeitliche Änderung der Gesamtmasse des lösungsmittelfeuchten Polymerfilms bezogen auf die trocknende Fläche wird als Trocknungsgeschwindigkeit \dot{m} bezeichnet.

$$\dot{m} = \frac{\Delta M}{\Delta t \cdot F} = \frac{M(t_1) - M(t_2)}{t_2 - t_1} \cdot \frac{1}{F} \quad \text{Gl.3.1-2}$$

Da die Massenänderung nur aufgrund der Verdunstung des Lösungsmittels erfolgen kann, ist die Trocknungsgeschwindigkeit mit der Masse des aus dem Polymer hinaustretenden Lösungsmittel in dem selben Zeitraum $\Delta t = t_2 - t_1$ pro Fläche gleichzusetzen. Dies ist die einzige direkt meßbare Größe bei der Simulation der Trocknung.

3.2 Theorie zur Bestimmung des Lösungsmittelkonzentrationsprofils im Resist

Nachdem ein Substrat mit zähflüssigem Resist beschichtet wurde, wird die Probe einem Trocknungsprozeß (Kap.2.2.2) unterworfen. Dabei soll das Lösungsmittel weitgehend aus dem Resist ausgetrieben werden, um später einen „trockenen“ Resist für die weiteren Prozesse zur Verfügung zu haben. Die Dauer und die Bedingungen der Trocknung sind dabei sowohl von den Eigenschaften und von der chemischen Beschaffenheit des Trocknungsgutes als auch von der Wechselwirkung der beteiligten Komponenten – Lösungsmittel und Polymer – abhängig. Die theoretische Behandlung soll zunächst dazu dienen, die Trocknung bei gegebenen Prozeßbedingungen möglichst quantitativ zu beschreiben.

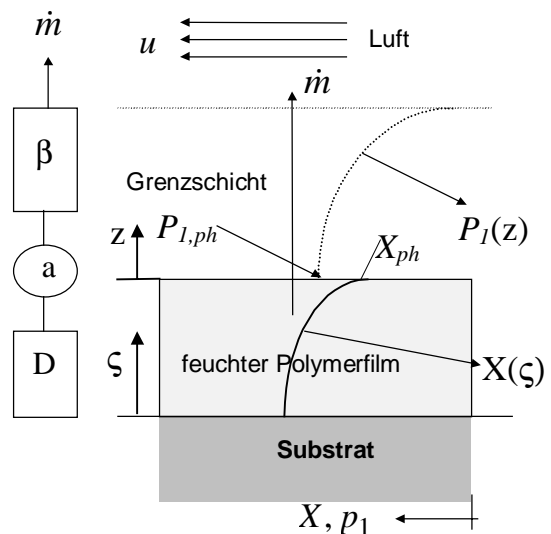


Abbildung 15: Schematische Darstellung des gesamten Trocknungsprozesses

Ein Trocknungsvorgang ist als drei hintereinander ablaufende Prozesse zu verstehen (Abbildung 15). Die Lösungsmittelmoleküle im Polymer bewegen sich durch die Diffusion (Symbol D) in Richtung Polymeroberfläche, wo sie einen *Ausgang* in die Umgebung finden und verdunsten. Dort findet ein Phasenübergang (Symbol a) von flüssigem zu gasförmigem Lösungsmittel statt. Das an der Oberfläche verdunstende Lösungsmittel wird dann gaseitig in die Umgebung wegtransportiert (Symbol

β). In der Umgebung im Bereich der Grenzschicht stellt sich ein Partialdruckgradient p_i des gasförmigen Lösungsmittels ein, der von der Umströmungsgeschwindigkeit u über der Probe abhängt.

Zuerst verlassen diejenigen Lösungsmittelmoleküle den Polymerfilm in die Gasphase, die sich an der Filmoberfläche und in der Nähe davon befinden. Dabei sinkt dort die lokale Lösungsmittelkonzentration und es stellt sich ein Konzentrationsgradient $dX/d\zeta$ ein. Durch das Konzentrationsgefälle werden weitere Lösungsmittelmoleküle aus den tiefer liegenden Schichten nachgeliefert. Welche Lösungsmittelmenge pro Zeit (\dot{m}) aus dem Resist verdunstet, hängt davon ab, wieviel Lösungsmittel aus dem Innern des Polymers in Richtung Oberfläche transportiert wird. Wegen der Massenerhaltung kann nur soviel Lösungsmittel verdunsten, wie aus dem Innern des Polymers nachgeliefert wird. Die mit dem Index „ph“ gekennzeichneten Größen in der Abbildung 15 stellen jeweils die Lösungsmittelkonzentration X_{ph} und den Partialdruck des Lösungsmittels in der Gasphase ($p_{1,ph}$) an der Phasengrenzfläche des Resists dar. Die Größen X_{ph} und $p_{1,ph}$ werden auch als Phasengleichgewichtskonzentration und –partialdruck bezeichnet.

Für die Berechnung des Lösungsmittelkonzentrationsprofils sollen zunächst wesentliche Transportvorgänge geschildert und hieraus die Berechnungsgrundlagen abgeleitet werden.

3.2.1 Sorptives Phasengleichgewicht (a)

Das Lösungsmittel im Polymer kann nur an der Filmoberfläche verdunsten. Dort findet der Phasenübergang von flüssigem zu gasförmigem Lösungsmittel statt und es stellt sich ein vom Gesamtdruck p und von der Temperatur T abhängiges, sorptives Phasengleichgewicht ein.

Polymere sind im allgemeinen keine porösen Festkörper mit großer innerer Oberfläche. Die Bindung von Dampfmolekülen geschieht nicht durch Anlagerung an die Oberfläche, sondern durch Lösung im Innern des Polymers. Im Falle des Gleichgewichts ist die Menge der im Polymer in Lösung gehenden Moleküle gleich der Menge der verdunstenden. Man kann hier annehmen, daß direkt an der Oberfläche der Gleichgewichtsdampfdruck $p_{1,ph}$ herrscht, der von der lokalen Lösungsmittelkonzentration X_{ph} an der Polymeroberfläche abhängt. Wenn der Lösungsmitteldampfdruck größer als der Gleichgewichtsdampfdruck ist, werden die Gasmoleküle im Polymer gelöst. Im umgekehrten Fall verdunstet das Lösungsmittel in die Umgebung. Der Zusammenhang zwischen Gleichgewichtsdampfdruck in der Gasphase und der Lösungsmittelkonzentration in der Flüssigphase wird durch die Aktivität a_1 bzw. durch den Aktivitätskoeffizienten γ_1 beschrieben [Gmeh92, Tapa75].

Bildet in einem abgeschlossenen Raum ein Gemisch aus zwei Komponenten im Gleichgewicht zwei Phasen, zum Beispiel Gas- und Flüssigphase, so hängen die Konzentrationen in jeder Phase der beteiligten Komponenten voneinander ab. Wenn y_i der Molenbruch in der Gasphase und x_i in der Flüssigphase der Komponente i darstellen, sind ihre Zusammenhänge mit dem Aktivitätskoeffizienten γ_i wie folgt beschrieben [Atki87]:

$$y_i = \gamma_i \frac{x_i p_i^*(T)}{p} \quad \text{Gl. 3.2-1}$$

Durch den Aktivitätskoeffizienten wird die Abweichung vom idealen Verhalten der Komponenten in der Flüssigphase beschrieben. Verhält sich die Mischung ideal, so ist der Aktivitätskoeffizient $\gamma_i = 1$ und Gl.3.2-1 geht zu dem Raoult'schen Gesetz [Atki87] über.

Wird der Dampfdruck p_i auf den Sättigungsdampfdruck p_i^* bei der Temperatur T bezogen, nennt man dieses Verhältnis relative Feuchte⁹ φ_i oder Aktivität a_i , die zunächst von der Temperatur abhängt:

$$a_i = \varphi_i = \frac{p_i}{p_i^*} \quad \text{Gl. 3.2-2}$$

Die genaue Kenntnisse der Aktivität stellt eine Voraussetzung dar, um z.B. die Lösungsmittelkonzentration in der Gasphase aus der gegebenen Konzentration in der Flüssigphase zu bestimmen.

Das Verhalten von Polymer-Lösungsmittelgemischen, das hier in Betracht gezogen wird, ähnelt dem von Flüssigkeitsmischungen. Obwohl keine innere Oberfläche vorhanden ist, spricht man aber trotzdem von Sorption, wenn man das Phasengleichgewicht Lösungsmitteldampf-Lösungsmittel im Polymer meint. Es handelt sich hier um einen einseitigen Stoffübergang – das Polymer nimmt das Lösungsmittel aus der Dampfphase auf oder gibt es in die Umgebung ab.

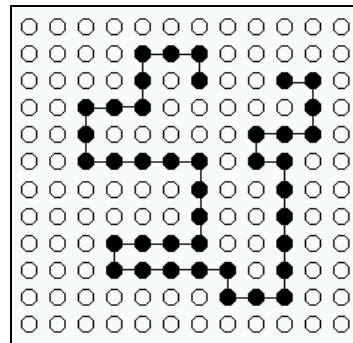


Abbildung 16: Schema eines Makromoleküls (schwarze Segmente) im flüssigen Gitter (leere Kreise stellen Lösungsmittelmoleküle dar).

Zur Berechnung der Aktivität und somit auch des sorptiven Gleichgewichts des Lösungsmittels in der Polymerlösung bei gegebenem Druck und bei gegebener Temperatur wird die Flory-Huggins-Theorie [Flor70, Hugg42] herangezogen, die speziell die Thermodynamik von Polymerlösungen beschreibt. Man geht dabei von einem quasikristallinen Gittermodell einer Flüssigkeit aus. Das Polymermolekül, bestehend aus kugelförmigen Segmenten, ist umgeben von Lösungsmittelmolekülen (in erster Näherung ebenfalls kugelförmig), wobei die Polymersegmente mit den Lösungsmittelmolekülen austauschbar sind (Abbildung 16).

⁹ Der Begriff *relative Feuchte* wird häufig mit dem Wasserdampf-Luft-Gemisch in Verbindung gebracht. In der Klimatechnik wird dies auch als Luftfeuchtigkeit bezeichnet

Zur Berechnung der Aktivität stehen oft nur wenige bzw. keine experimentellen Gleichgewichtsdaten von Polymeren und Lösungsmitteln zur Verfügung. Um die Methode der Flory-Huggins-Theorie anzuwenden, sind experimentelle Daten notwendig. Dagegen läßt sich mit der UNIFAC-Gleichung (Universal quasichemical functional group activity coefficients) die Lösungsmittelaktivität ohne experimentelle Daten zufriedenstellend abschätzen [Fred77, Oish78, Sand74, Saur95].

Hierbei wird ein Gitter ohne Fehlstellen betrachtet, wobei die Flüssigkeitsstruktur durch Größe und Form der Moleküle beschrieben wird und intermolekulare Wechselwirkungskräfte betrachtet werden. Jeder Gitterplatz des Flüssigkeitsmodells ist von einer Strukturgruppe belegt. Langmuir schlug 1925 vor, daß die Wechselwirkung zwischen den Molekülgruppen aufsummiert gleich der Molekülwechselwirkung sein sollte (Gruppentheorie). Stellt man sich das System als Mischung von Strukturgruppen vor, so müßte das Phasengleichgewicht durch die vorhandenen Strukturgruppen beschreibbar sein. Dieser Weg wurde erstmals von Derr und Deal [Derr69] eingeschlagen und ist unter dem Namen ASOG (Analytical Solution Of Groups) - Methode bekannt. Das dort angewandte Prinzip der Berechnung des Phasengleichgewichts mit Hilfe von Strukturgruppen wurde von Fredenslund, Jones und Prausnitz [Fred75] erweitert und Unifac-Methode genannt: Es werden Wechselwirkungsparameter für Strukturgruppen aus bisher vorhandenen Meßdaten bestimmt, welche dann auf nicht untersuchte Systeme übertragen werden, die einen Teil der Strukturgruppen enthalten.

Die zur Zeit bekannten Parameter sind in einigen Arbeiten zusammengefaßt [Fred77, Sand94]. Die Unifac-Methode wird durch hinzukommende neue Parameter, durch Verbesserung und Modifikation von Jahr zu Jahr universeller und liefert zuverlässigere Werte.

Der Vergleich der Berechnungen mit Unifac-Methode mit den bisher vorhandenen experimentellen Daten¹⁰ zeigt, daß der Fehler weit unter 10% liegt [Sand94, Weid87, Oish78].

Die Daten der verwendeten Strukturgruppen- und Wechselwirkungsparameter sowie die Einzelheiten der Berechnungen der Aktivität sind aus der Literatur zu entnehmen [Sand94, Oish78]. Demnach läßt sich jedes Molekül in einzelne Strukturgruppen zerlegen. Jede Strukturgruppe geht mit jeder anderen Strukturgruppe gegenseitig eine Wechselwirkung ein (Abbildung 17) und wird wie ein Molekül behandelt.

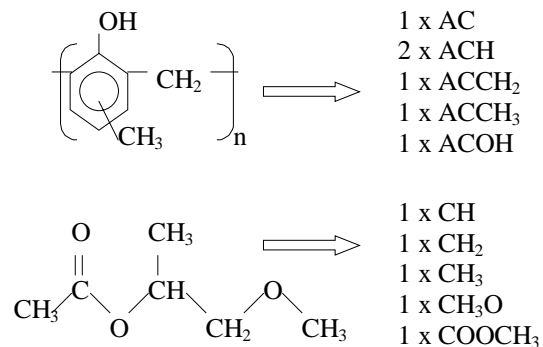


Abbildung 17: Aufteilung eines Novolaksegments und eines PGMEA-Moleküls in Strukturgruppen nach [Fred77]. Jede Strukturgruppe besitzt seine spezifischen Eigenschaften und wird wie ein Molekül behandelt [Fred77]. Ein A einer Strukturgruppe bedeutet, daß die jeweilige Strukturgruppe an einem aromatischen Molekül hängt (z.B. Benzol).

¹⁰ Phasengleichgewichtsdaten

Bereits heute erhält man aus vielen Millionen Verbindungen eine Übersicht bei einer begrenzten Anzahl der Strukturgruppen (zur Zeit etwa ein Hundert). Fast alle organische Verbindungen und Moleküle lassen sich in Strukturgruppen aufteilen, wobei die Aufteilungsvorschrift für die Strukturgruppen fest vorgegeben ist. Ausgenommen sind stark polare und metallorganische sowie anorganische Verbindungen.

Der Aktivitätskoeffizient γ_i der Komponente i in der Mischung ist wie folgt definiert:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad \text{Gl.3.2-3}$$

wobei a_i für die Aktivität und x_i für den Molenbruch steht.

Bei niedrigen Drücken läßt sich die Aktivität a_i gemäß der Gleichung 3.2-1 und 3.2-3 ausdrücken

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^*(T)} \quad \text{Gl.3.2-4}$$

Es ist das Verhältnis des Partialdrucks zu dem Sättigungsdampfdruck des Lösungsmittels bei einer gegebenen Temperatur.

Die Aktivität des Lösungsmittels in der binären Mischung in Polymer wird im Unifac-Modell wie folgt berechnet:

$$\ln a_1 = \ln a_1^C + \ln a_1^R \quad \text{Gl.3.2-5}$$

Die Aktivität ist danach durch zwei Anteile gegeben.

Der kombinatorische Anteil a_1^C gibt die verschiedenen möglichen Molekülanordnungen wieder, d.h. er hängt hauptsächlich von Größe und Form der Moleküle ab. Im wesentlichen ist er ein Entropieanteil. Der Restanteil a_1^R beschreibt hauptsächlich den Anteil, der von den Wechselwirkungen herrührt, ist also ein Energieanteil.

Das UNIFAC-Modell basiert auf einer Gittertheorie der Flüssigkeitsmischung, bei dem der Beitrag der freien Volumen beim Mischen nicht berücksichtigt wird. Es wurde aber gezeigt, daß der Freie-Volumen-Effekt der Polymerlösung sehr relevant sein kann [Oish78, Flor70]. Normalerweise befindet sich eine Flüssigkeitsmischung weit unterhalb des kritischen Zustandes, wobei sich die beteiligten Komponenten in grober Näherung gleichermaßen ausdehnen und damit der Freie-Volumen-Effekt kaum in die Rechnung einfließt.

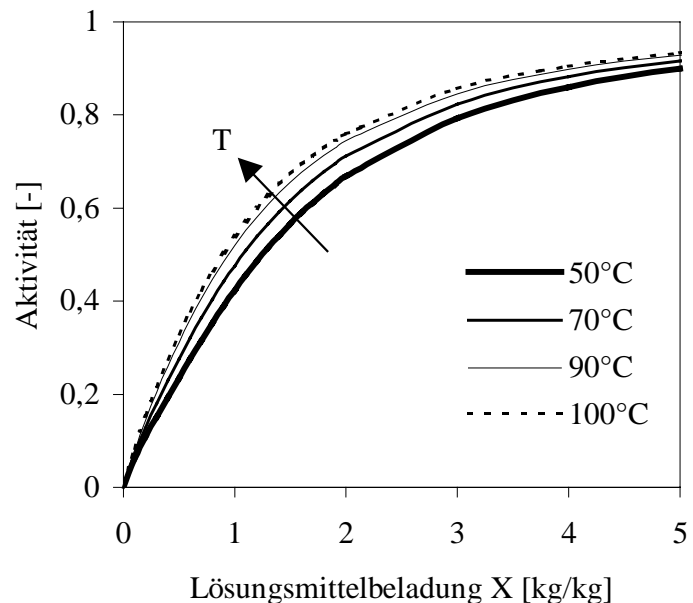
Bei Polymerlösungen sind diese Effekte nicht zu vernachlässigen, weil Polymermoleküle viel dichter als Lösungsmittelmoleküle gepackt sind. Um das UNIFAC-Modell für Polymerlösungen anwenden zu können, wird die Gl.3.2-5 um einen Anteil für das freie Volumen erweitert:

$$\ln a_1(X, T) = \ln a_1^C + \ln a_1^R + \ln a_1^{FV} \quad \text{Gl.3.2-6}$$

Die Bezeichnung FV steht für das Freie Volumen.

Die Gesamtaktivität des Systems Novolak-PGMEA ist in der Abbildung 18 dargestellt. Die Aktivität liegt immer zwischen Null und Eins und hängt von der Temperatur ab. In der Trocknungstechnik wird die Kurve der Aktivität auch Sorptionsisotherme genannt. Eine Sorptionsisotherme gibt an, welche Lösungsmittelkonzentration ein Trocknungsgut bei konstanter Temperatur und gegebenem Druck in der Umgebung im Gleichgewicht aufweist.

Der interessierende Bereich der Lösungsmittelbeladung¹¹ für die Aktivität liegt zwischen 0 und 1,5. Wenn die Lösungsmittelbeladung unendlich groß – also reines Lösungsmittel – wird, so nähert sich der Wert der Aktivität gegen Eins. Mit der Lösungsmittelaktivität lässt sich mit der Gl.3.2-4 der Gleichgewichtspartialdruck des Lösungsmittels in der Gasphase, der für die Stoffübertragung in der Gasphase benötigt wird, bei gegebener Temperatur, bei gegebenem Druck und bei gegebener Gleichgewichtsbeladung X_{ph} berechnen.



Die an der Phasengrenzfläche in die Gasphase übergehenden Lösungsmittelmoleküle müssen nun in die Umgebung transportiert werden. Der Stofftransport erfolgt aufgrund des Partialdruckgradienten von der Oberfläche zur Umgebung (Abbildung 19). Den Partialdruck bestimmt man über die Aktivität in Abhängigkeit von der Lösungsmittelkonzentration an der Phasengrenzfläche.

Die Phasengleichgewichtsrechnung zur Bestimmung der Aktivität stellt ein Bindeglied zwischen dem Stoffübergang in der Gasphase und in der Flüssigphase dar. Die einzelnen Vorgänge der Trocknung lassen sich nicht getrennt voneinander behandeln, da sie über die Kontinuität des Massstroms gekoppelt sind.

¹¹ Die Anfangsbeladung des Lösungsmittels im Photoresist AZ4562 beträgt 1,5 kg/kg.

3.2.2 Kinetik des gaseitigen Stoffübergangs (β)

In der Abbildung 19 ist schematisch der Übergang des Lösungsmittels in die Gasphase dargestellt. Bei gegebener Lösungsmittelbeladung X_{ph} an der Phasengrenzfläche stellt sich ein Phasengleichgewichtspartialdruck $p_{1,ph}$ ein.

Der Verdunstungsstrom \dot{m}_1 des Lösungsmittels ist von dem Konzentrationsgradienten in der Gasphase über der Oberfläche abhängig. $p_{1,\infty}$ ist der Lösungsmittelpartialdruck in der Umgebungsluft. Da im Falle einer Hotplate oder eines Ofens, wo die Proben getrocknet werden, die Trocknungsluft abgeführt wird, kann die Lösungsmittelkonzentration in der Umgebungsluft vernachlässigt und auf Null gesetzt werden. $p_{1,ph}$ ist der Dampfdruck des Lösungsmittels an der Phasengrenzfläche, der von der lokalen Lösungsmittelkonzentration an der Oberfläche des Polymers abhängt und über die Aktivität des Polymer-Lösungsmittelgemisches bestimmt werden kann. Die Trocknungsgeschwindigkeit \dot{m}_1 ist eine experimentell direkt meßbare Größe.

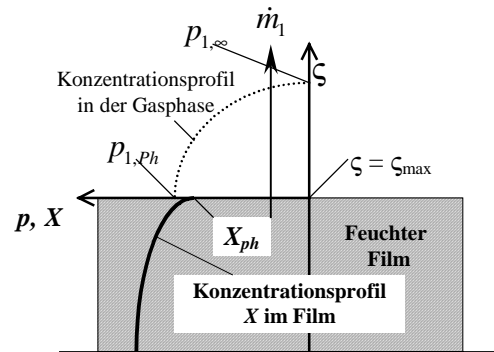


Abbildung 19: Schematische Darstellung des Konzentrationsprofils von Lösungsmittel im Polymerfilm und in der Gasphase

Den Verdunstungsstrom von einer Flüssigkeitsoberfläche in ein Gas läßt sich aus der Theorie von Stefan-Maxwell [Schl84] für die Diffusion in Gasen zeigen. Für den gaseitigen Stoffübergang gilt

$$\dot{m}_1 = \tilde{M}_1 \cdot \frac{p_{ges}}{\tilde{R} \cdot T} \beta_1 \cdot \ln \frac{p_{ges} - p_{1,\infty}}{p_{ges} - p_{1,ph}} \quad \text{Gl.3.2-7}$$

Dabei ist \tilde{M}_1 die Molmasse des Lösungsmittels, \tilde{R} die universelle Gaskonstante, p_{ges} der Gesamt- oder Umgebungsdruck, T die Umgebungs- oder die Trocknungstemperatur und β_1 der Stoffübergangskoeffizient des Lösungsmittels in der Gasphase.

Mit $a_1 = \frac{p_{1,ph}}{p_1^*}$ und $y_1 = \frac{p_1}{p_{ges}}$ ergibt aus Gl.3.2-7

$$\dot{m}_1 = \tilde{M}_1 \cdot \frac{p_{ges}}{\tilde{R} \cdot T} \beta_1 \cdot \ln \frac{1 - y_{1,\infty}}{1 - \frac{a_1(X_{ph}) p_1^*(T)}{p_{ges}}} \quad \text{Gl.3.2-8}$$

Für den Fall der Trocknung auf einer Hotplate erfolgt die Stoffübertragung aufgrund der Konvektion, die durch die Temperaturdifferenz der Probe und der Umgebung verursachte Strömung erzeugt. Wird das Trocknungsgut mit Umgebungsluft überströmt, so muß man weitere Einflüsse

durch die Umströmung berücksichtigen [Schl84]. Diese Umgebungsbedingungen mit oder ohne Umströmung berücksichtigt der gaseitige Stoffübergangskoeffizient β_1 in Gl.3.2-8.

Die Stoffübertragung erfolgt in dem Fall Hotplate bei freier Konvektion. Um den Stoffübergangskoeffizienten β_1 zu bestimmen, muß die Kennzahl Sh (Sherwoodzahl) für die Stoffübertragung abgeschätzt werden. Nach VDI-Wärmeatlas [VDI-WA] läßt sich die Sh -Zahl unter Beachtung der Analogie der Wärme- und Stoffübertragung berechnen. Der dabei benötigte gaseitige Diffusionskoeffizient δ des Lösungsmittels in der Luft läßt sich nach der Fuller, Schettler, Giddings-Methode [Perr84] abschätzen, der von der Temperatur abhängt. Mit der Sh -Zahl erhält man den Stoffübergangskoeffizienten β_1 :

$$\beta_1 = \frac{Sh \cdot \delta}{l} \quad \text{Gl.3.2-9}$$

Dabei ist l die Überströmlänge, die von der Geometrie des Substrates abhängt [Zier87].

Ist die Dampfdruckkurve $p_1^*(T)$ des Lösungsmittels bekannt, so kann man mit der Gl.3.2-8 die lokale Lösungsmittelkonzentration X_{ph} an der Oberfläche über die Aktivität errechnen, die für die Bestimmung des Konzentrationsprofils im Resist während des Diffusionsvorgangs eine erforderliche Randbedingung darstellt [Saur96]. Dafür muß die Trocknungsgeschwindigkeit bekannt sein, die experimentell bestimmt werden kann.

3.2.3 Instationäre Diffusion im Polymer (D)

Der Diffusionskoeffizient (Symbol D in der Abbildung 15) des Lösungsmittels im Polymer ist in vielen Fällen unbekannt und mit direkter Messung nur mit großem Aufwand zugänglich. Um die Transportvorgänge des Lösungsmittels in einer Polymerschicht zu beschreiben, muß der Diffusionskoeffizient bekannt sein. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine indirekte Methode zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten gewählt, die in der Praxis vielfach verwendet wird [Saure95, Gehr79].

Für die Betrachtung des Stoffübergangs im Polymer wurden folgende Annahmen gemacht:

Der Stofftransport des Lösungsmittels im Innern des Polymers erfolgt eindimensional. Das heißt, daß die Verdunstung des Lösungsmittels am Rand der Probe vernachlässigbar klein im Vergleich zu der gesamten Oberfläche anzusehen ist. Daß diese Annahme berechtigt ist, zeigt ein Vergleich der Oberfläche zu der Seitenfläche. Die gesamte Oberfläche eines 4" Wafers beträgt ca. 78,54cm². Im Vergleich dazu beträgt die Mantelfläche des Resists bei einem ideal beschichteten¹² Wafer mit 100µm Schichtdicke nur 0,31cm², also weniger als 0,5%.

¹² „ideal beschichtet“ bedeutet, daß die Schichtdicke im gesamten Bereich als konstant angenommen wird, was in der Praxis nicht der Fall ist \Rightarrow Randüberhöhung

Die Polymere neigen im allgemeinen dazu, während der Trocknung zu schrumpfen. Diese Erscheinung kann man bei der Berechnung durch die Einführung eines geeigneten Koordinatensystems berücksichtigen. Wenn z die Koordinate des raumfesten Koordinatensystems ist, ist ζ die Koordinate für das trockenmassenbezogene Koordinatensystem („TM“). Im Vergleich zum volumenbezogenen, Fickschen Koordinatensystem, bei dem zwei Stoffströme durch die Grenzen eines Kontrollvolumens hindurchtreten und nur eine translatorische Bewegung zugelassen ist, werden für das trockenmassenbezogene Koordinatensystem neben translatorischen Bewegungen auch Volumenänderungen des Kontrollraumes zugelassen. Dies bedeutet, daß die Menge an nicht flüchtiger Komponente (Polymer) im Kontrollvolumen konstant bleibt und am Ende der Trocknung als Trockenmasse zurückbleibt¹³ [Gehr79, Saure95].

Nach der Einführung des trockenmassenbezogenen Koordinatensystems beschreibt die folgende Differentialgleichung die instationäre Diffusion des Lösungsmittels im Polymer (zweites Ficksches Gesetz für den eindimensionalen Fall):

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \zeta} \left(D^{TM}(X) \frac{\partial X}{\partial \zeta} \right). \quad \text{Gl.3.2-10}$$

Der Diffusionskoeffizient D^{TM} des Lösungsmittels hängt von der Beladung X ab und ist trockenmassenbezogen. Der Zusammenhang zwischen trockenmassen- und volumenbezogenen Diffusionskoeffizienten ist beschrieben durch [Saure95, Gehr79]:

$$D^{TM} = D^V \cdot \left(1 + X \cdot \frac{v_1}{v_{TM}} \right)^{-2} \quad \text{Gl.3.2-11}$$

Der volumenbezogene Diffusionskoeffizient ist ebenso von der Lösungsmittelbeladung abhängig. Bei der Lösung der partiellen Differentialgleichung ist der Diffusionskoeffizient noch unbekannt. v_1 ist das partielle, spezifische Volumen des Lösungsmittels und v_{TM} des Polymers. Der Ausdruck der Klammer der Gl.3.2-11 ergibt sich durch die Transformation des volumenbezogenen Koordinatensystems in das trockenmassenbezogene.

Vor Beginn der Trocknung wird die Polymerlösung als homogen angesehen, so daß überall eine konstante Lösungsmittelkonzentration herrscht ($X(\zeta, t = 0) = \text{konstant}$). Für die Anfangsbedingung gilt dann:

$$X(t; \zeta) = X_0 \text{ für } t = 0 \text{ und } 0 \leq \zeta \leq \zeta_{\max}. \quad \text{Gl.3.2-12}$$

¹³ Auf die ausführliche Diskussion der verschiedenen Koordinatensysteme wird hier bewußt verzichtet, um Verwirrung zu vermeiden. Für eine ausführlichere Darstellung siehe [Gehr79, Saure95]

Das Lösungsmittel kann nur an der Polymeroberfläche verdunsten. Die Substratoberfläche¹⁴ ist für die Lösungsmittelmoleküle undurchlässig. Dafür lautet die Randbedingung:

$$\frac{\partial X}{\partial \zeta} = 0 \text{ für } t > 0 \text{ und } \zeta = 0. \quad \text{Gl.3.2-13}$$

Das an der Polymeroberfläche in die Gasphase übergehende Lösungsmittel bestimmt den Partialdruck über der Oberfläche. Es kann nur soviel Lösungsmittel verdunsten wie durch Diffusion aus dem Innern des Polymers an die Oberfläche geliefert wird. Die Konzentration an dieser Phasengrenzfläche $\zeta \Rightarrow \zeta_{\max}$ steht in Zusammenhang mit der Trocknungsgeschwindigkeit über die Aktivität im Phasengleichgewicht. Hier lautet die Randbedingung:

$$\frac{\partial X}{\partial \zeta} = -\frac{v_{TM}^*}{D^{TM}(X)} \dot{m}_1 \text{ für } t > 0 \text{ und } \zeta = \zeta_{\max}. \quad \text{Gl.3.2-14}$$

\dot{m}_1 ist die Trocknungsgeschwindigkeit nach Gleichung Gl.3.2-8 und v_{TM}^* das spezifische Volumen des reinen Polymers. Der Gradient des Konzentrationsprofils an der Oberfläche ($\zeta = \zeta_{\max}$) bestimmt die Menge des aus dem Polymerfilm entweichenden Lösungsmittels, d.h. die Trocknungsgeschwindigkeit, die selbst von der lokalen Lösungsmittelkonzentration an der Phasengrenze abhängt.

Zielinski und Duda [Ziel92] beschreiben eine Methode, um den Diffusionskoeffizienten des Lösungsmittels im Polymer vorherzusagen. Dafür sind jedoch viele stoffspezifische Parameter notwendig, die für das Photoresistsystem unbekannt sind und auf die hier nicht näher eingegangen wird. Der binäre Diffusionskoeffizient für eine Polymerlösung ist konzentrationsabhängig und kann in der folgenden Form angegeben werden:

$$D(X) = D_{01} \cdot f(X) \quad \text{Gl.3.2-15}$$

$$\text{mit } D_{01} = D_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{Gl.3.2-16}$$

D_0 ist ein konstanter Vorfaktor mit der Dimension des Diffusionskoeffizienten - auch wechselseitiger Polymer/Lösungsmittel Diffusionskoeffizient („mutual-diffusion coefficient“) genannt - und D_{01} ist der Selbstdiffusionskoeffizient des Lösungsmittels im Polymer. Dabei ist E die Energie, die ein Lösungsmittelmolekül benötigt, um die Anziehungskraft zu überwinden und einen Platzwechsel vorzunehmen. Die Funktion $f(X)$ ist eine Größe, die vor allem von der Konzentration des Lösungsmittels abhängt.

¹⁴ Für die Messung wurden Wafer aus Silizium als Substrat verwendet

Bei der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten wurde eine einfache Funktion angenommen, die die Gültigkeit der Gl.3.2-15 aufweisen soll, indem sie in konzentrations- und in temperaturabhängigen Anteile aufgeteilt wurde:

$$\frac{D^v(X, T)}{\text{m}^2/\text{s}} = \exp(C_1 \cdot X + C_2) \cdot \exp(C_3 [T - T_0]) \quad \text{Gl.3.2-17}$$

Im Gegensatz zu der üblichen Temperaturabhängigkeit nach Gl.3.2-16 wird hier eine andere Funktion verwendet, die in vergleichbarer Form in [Saure95] vorgeschlagen wurde. Um die Konstanten C_1 , C_2 und C_3 anzupassen, muß die partielle Differentialgleichung Gl.3.2-10 numerisch unter Verwendung der Anfangs- und Randbedingungen gelöst werden, wobei die berechneten Trocknungsgeschwindigkeiten mit den experimentell ermittelten verglichen werden. Eine sehr wichtige Randbedingung stellt daher die Gl.3.2-14 dar, in der die Trocknungsgeschwindigkeit vorkommt. In dieser Arbeit wurde für den Diffusionskoeffizienten ein degressiver Polygonzug mit 6 linearen Bereichen verwendet, dessen Ecken solange verschoben wurden, bis in allen vorliegenden Experimenten eine befriedigenden Übereinstimmung von Messung und Rechnung erzielt war. Der Berechnungsgang ist in der Abbildung 20 als Flußdiagramm vereinfacht dargestellt und die Ergebnisse der Konstanten C_1 bis C_3 sind in der Tabelle 1 aufgelistet. Die Trocknungsgeschwindigkeit ist die meßbare Größe, deren zeitlicher Verlauf in Abhängigkeit der Gesamtbeladung gemessen werden kann (Kapitel 3.3.1). Die berechnete Trocknungsgeschwindigkeit ist jedoch von der Aktivität bei der lokalen Beladung $X_{\text{ph}}(t)$ an der Polymeroberfläche abhängig (Gl.3.2-8). Um sie mit der gemessenen Trocknungsgeschwindigkeit zu vergleichen, müssen die lokalen Beladungen $X(\zeta, t)$ über der ganzen Polymerschicht aufsummiert werden. So erhält man die berechnete Gesamtbeladung $X_{\text{ges}}(t)$ zum Zeitpunkt t , die der lokalen Beladung $X_{\text{ph}}(t)$ für die Trocknungsgeschwindigkeit zugeordnet wird. Zum Vergleich mit der Messung wird lediglich $X_{\text{ph}}(t)$ durch $X_{\text{ges}}(t)$ ausgetauscht. Es heißt aber nicht, daß die Berechnung der Trocknungsgeschwindigkeit mit $X_{\text{ges}}(t)$ durchgeführt wird.

$$\dot{m}(X_{\text{ph}}[t]) \Rightarrow \dot{m}(X_{\text{ges}}[X_{\text{ph}}\{t\}]) \quad \text{Gl.3.2-18}$$

Die Berechnung (Abbildung 20) für die Anpassung der Parameter C_1 , C_2 und C_3 zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten (Gl.3.2-17) wird solange durchgeführt, bis die berechnete Trocknungsgeschwindigkeit die Messung zufriedenstellend wiedergibt. Die Anpassung erfolgte unter Berücksichtigung des Einflusses der Filmdicke und der Temperatur auf die Trocknungsgeschwindigkeit. Der äußere Einfluß¹⁵ des gaseitigen Stofftransports wurde konstant gehalten. Die Integration der partiellen Differentialgleichung (Gl.3.2-10) wurde nach der Methode von [Huge92] durchgeführt. Dabei handelt es sich um ein numerisches Verfahren, das insbesondere für die Lösung der Diffusionsgleichung entwickelt wurde.

¹⁵ Mit dem *äußeren Einfluß* ist hier die Trocknungsbedingung bei freier Konvektion gemeint. Die Änderung des Stoffübergangskoeffizienten aufgrund der Umströmung wird nicht berücksichtigt.

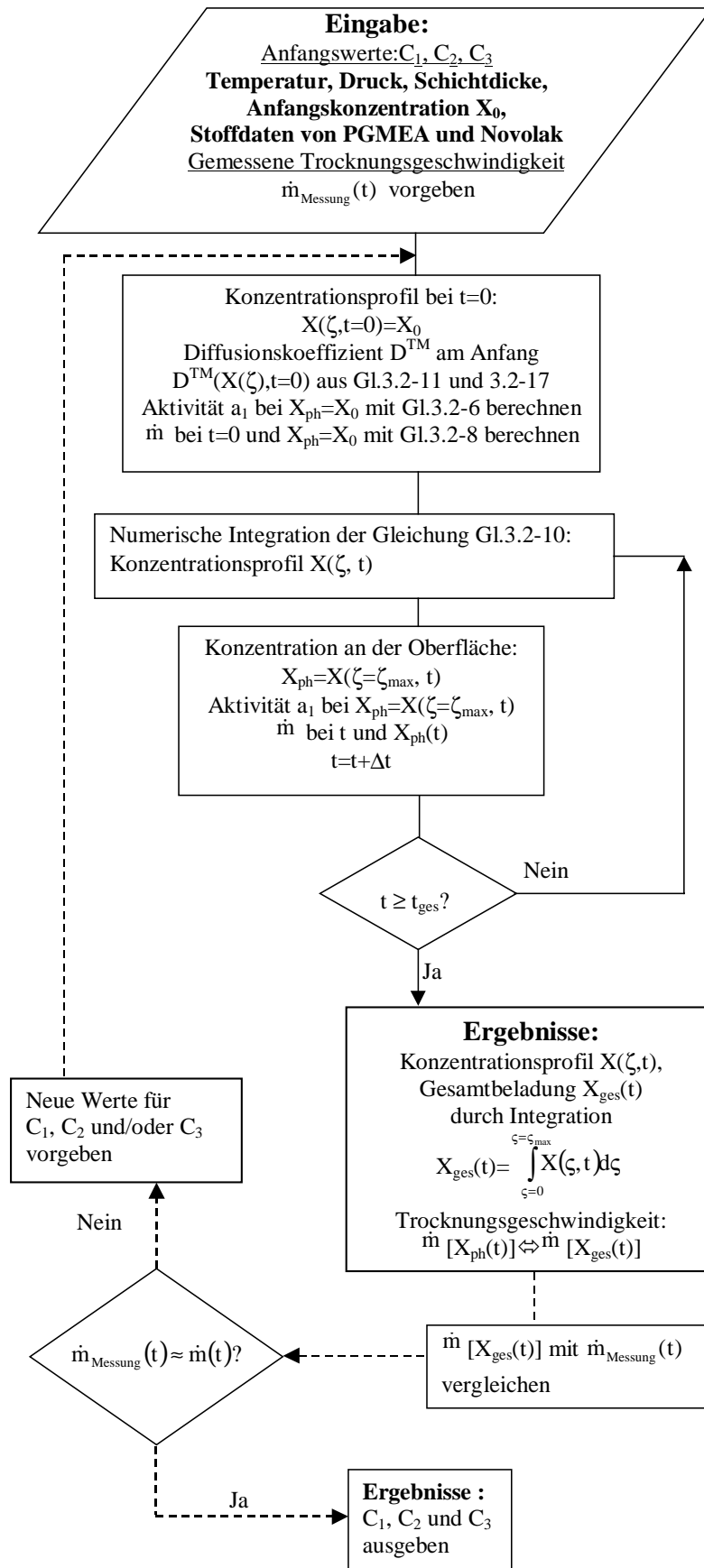


Abbildung 20 Berechnungsgang für die Anpassung der Parameter C_1 , C_2 und C_3 zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten des Lösungsmittels im Polymer. Sind diese Parameter schon bekannt, so können mit dem bekannten Diffusionskoeffizienten die Trocknungsgeschwindigkeit und das Konzentrationsprofil gleichermaßen berechnet werden.

Beladung	C_1	C_2	C_3
$0 < X \leq 0,1$	40	-16,2	0,04
$0,1 < X \leq 0,2$	30	-15,2	0,04
$0,2 < X \leq 0,4$	8,8	-10,8	0,04
$0,4 < X \leq 0,6$	4	-8,7	0,04
$0,6 < X \leq 0,1$	1,8	-7,2	0,04
$X > 1$	0	-5,2	0,04

Tabelle 1: Konstanten C_1 bis C_3 von Gl.3.2-17 für PGMEA in Novolak.

Die konzentrations- und temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten sind in der Abbildung 21 dargestellt. Mit den hier ermittelten Diffusionskoeffizienten können sowohl der Trocknungsverlauf als auch das Konzentrationsprofil des Lösungsmittels im Resist für beliebige Temperatur, Trocknungszeit, Umgebungsbedingungen etc. berechnet werden.

Die Berechnung des Trocknungsverlaufes und des Konzentrationsprofils erfolgt gleicherweise wie in der Abbildung 20 dargestellt, die Eingabe der Werte C_1 , C_2 , C_3 und der gemessenen Trocknungsgeschwindigkeit in dem Eingabeblock sowie die äußere Schleife (gestrichelte Linien) entfallen, wenn der Diffusionskoeffizient bekannt ist. Die Berechnung endet mit der Ausgabe des Konzentrationsprofils $X(\zeta, t)$ und der Trocknungsgeschwindigkeit $\dot{m}(t)$ in dem Ergebnisblock.

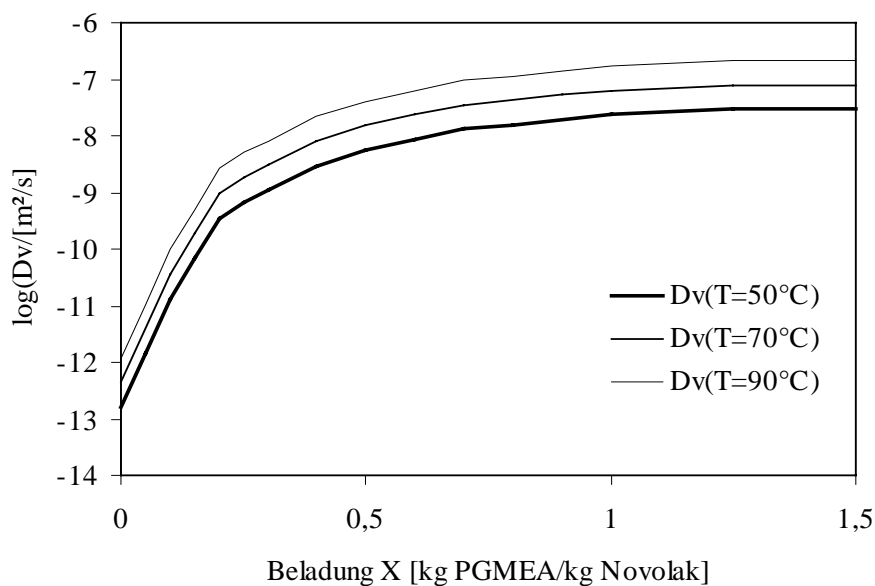


Abbildung 21: Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten PGMEA in Novolak.

Die Temperaturerhöhung bewirkt einen schnelleren Stofftransport im Polymer, der Konzentrationsabfall bremst dagegen die Diffusion erheblich (Abbildung 21). Die Begründung dafür liefert die Flory-Huggins-Theorie für Polymer-Lösungsmittel-Mischung. Ein Lösungsmittelmolekül muß die Anziehungskräfte der benachbarten Polymermoleküle überwinden, um einen Platzwechsel vorzunehmen. Bei hoher Lösungsmittelkonzentration werden die Anziehungskräfte auf mehrere Lö-

sungsmittelmoleküle verteilt. Mit sinkender Lösungsmittelkonzentration, aber bei konstant bleiben- der Anzahl der Polymermoleküle, steigt die Anziehungskraft pro Lösungsmittelmolekül, die durch abnehmenden Volumenanteil des Lösungsmittelmoleküls (Freie-Volumen-Theorie) verstärkt wird [Flor70, Hugg42].

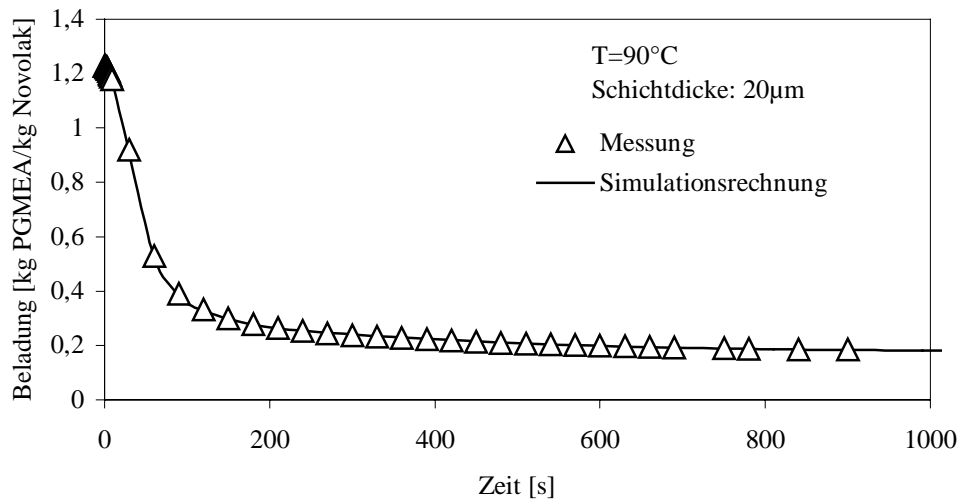


Abbildung 22: Vergleich Messung/Berechnung der Gesamtbeladung des Lösungsmittels PGMEA im Novolak (AZ4562). Nach der Austrocknung der Oberfläche verdunstet das Lösungsmittel nur noch sehr langsam.

Die mit der sinkenden Lösungsmittelkonzentration langsamer werdende Diffusion ist der Grund, warum die Oberfläche während einer Trocknung austrocknet und eine Diffusionsbarriere bildet. Die Austrocknung der Oberfläche führt zu einer drastischen Erniedrigung der Trocknungsgeschwindigkeit. In der Abbildung 22 ist die Änderung der Lösungsmittelbeladung während einer Trocknung dargestellt. Die Abnahme der Beladung erfolgt in den ersten 100 Sekunden sehr schnell, wonach die Oberfläche austrocknet und somit das Lösungsmittel langsamer verdunstet. Auf die experimentelle Methode zur Messung der Trocknung sowie die Konsistenz mit der Simulation wird im Kapitel 3.3.1 näher eingegangen.

3.2.4 Konzentrationsprofil im feuchten Film

Bei der numerischen Lösung der Fickschen Diffusionsgleichung erhält man die lokale Lösungsmittelkonzentration in Abhängigkeit der Filmtiefe. Daraus bildet sich mit der zunehmenden Trocknungsdauer ein Konzentrationsprofil. Das Ziel der Trocknungsberechnung in der vorliegenden Arbeit ist die Bestimmung des Lösungsmittelkonzentrationsprofils nach einer gegebenen Trocknungszeit, da der Einfluß des Restlösungsmittels im Photoresist sich bei der Entwicklung auf das Strukturprofil auswirkt.

In der Abbildung 23 sind die aus der Abbildung 22 berechneten Konzentrationsprofile dargestellt. Das obere Bild der Abbildung 23 zeigt die Lösungsmittelkonzentrationsprofile bei verschiedenen

Zeiten. Die Trocknung erfolgt am Anfang sehr rasch, so daß die Gesamtlösungsmittelkonzentration ebenso schnell abnimmt (Abbildung 22). Der dünne Resistfilm trocknet von der Oberfläche zur Unterseite hin. Das untere Bild zeigt, wie der Resist während der Trocknung von 48µm Dicke auf 25µm Dicke schrumpft. Nach weiterer Trocknung würde die Filmstärke noch mehr abnehmen.

Nach etwa 3000 Sekunden ist die Filmoberfläche fast ausgetrocknet und die Trocknung verläuft dann nur noch sehr langsam. Der konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizient ist in dem Konzentrationsbereich (Abbildung 21) so klein, daß nur wenig Lösungsmittel in Richtung Filmoberfläche schnell genug transportiert werden kann.

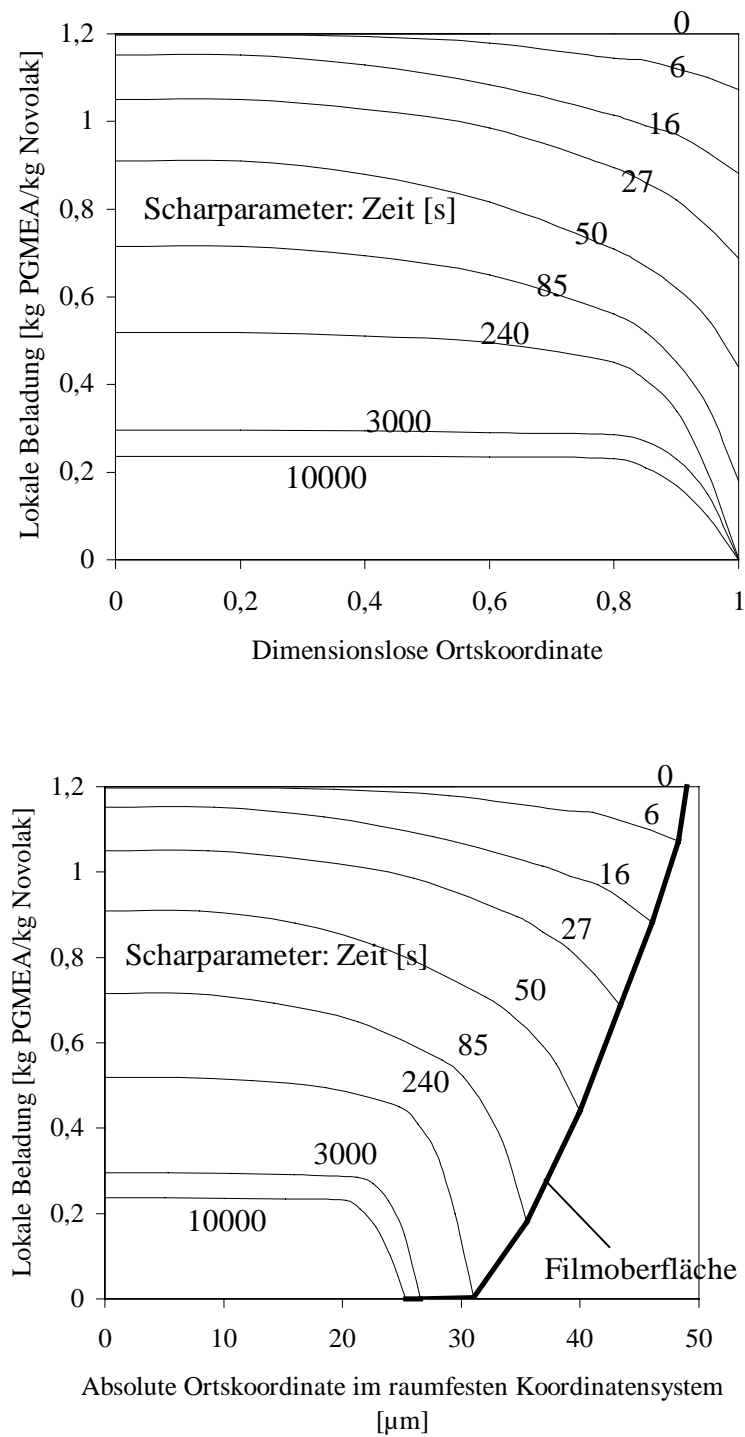


Abbildung 23: Errechnete Konzentrationsprofile für verschiedene Zeiten bei der Trocknung von 25μm dickem AZ4562 aus Abbildung 22. Die dimensionslose Ortskoordinate der Filmdicke bezieht sich auf das trockenmassenbezogene mitschrumpfende Koordinatensystem (Bild oben). In der Darstellung ist rechts die Polymerfilmoberfläche. Die gleichen Konzentrationsprofile des Lösungsmittels (Bild unten) sind im raumfesten Koordinatensystem dargestellt.

3.3 Ergebnisse der Messung und der Trocknungssimulation

3.3.1 Trocknungsmessung

Zur Messung des Trocknungsverlaufes wurde eine Analysenwaage mit Datenausgang verwendet. Dabei wurde die Gewichtsänderung über der Zeit mit einem PC aufgenommen, da die Messungen von einigen Stunden bis zu einigen Tagen dauerten. Die Versuche fanden in einem Reinraum statt, wo die Umgebungstemperatur und die Luftfeuchte als konstant angenommen werden konnten. Da das Labor mit Gelblicht beleuchtet wird, konnte man davon ausgehen, daß während der Trocknung keine Veränderung des Photoresists im Kontakt mit Licht auftrat.

Damit die Trocknungstemperatur variiert werden konnte, wurde eine in der Höhe verstellbare und temperaturgeregelter Heizplatte für die Waage konstruiert. Auf der Waagschale lag die Probe über einem Gestell. Darunter befand sich die Heizplatte. Wegen der Meßanordnung mußte ein kleiner Luftspalt zwischen Substrat und Heizplatte eingestellt werden, der mittels einer Einstellschraube so klein wie möglich gehalten wurde. Dabei mußte die Temperatur der Heizplatte höher geregelt werden, um sicher zu stellen, daß auf der Substratoberfläche die gewünschte Betriebstemperatur herrscht (Offset). Die Meßanordnung ist in der Abbildung 24 schematisch dargestellt.

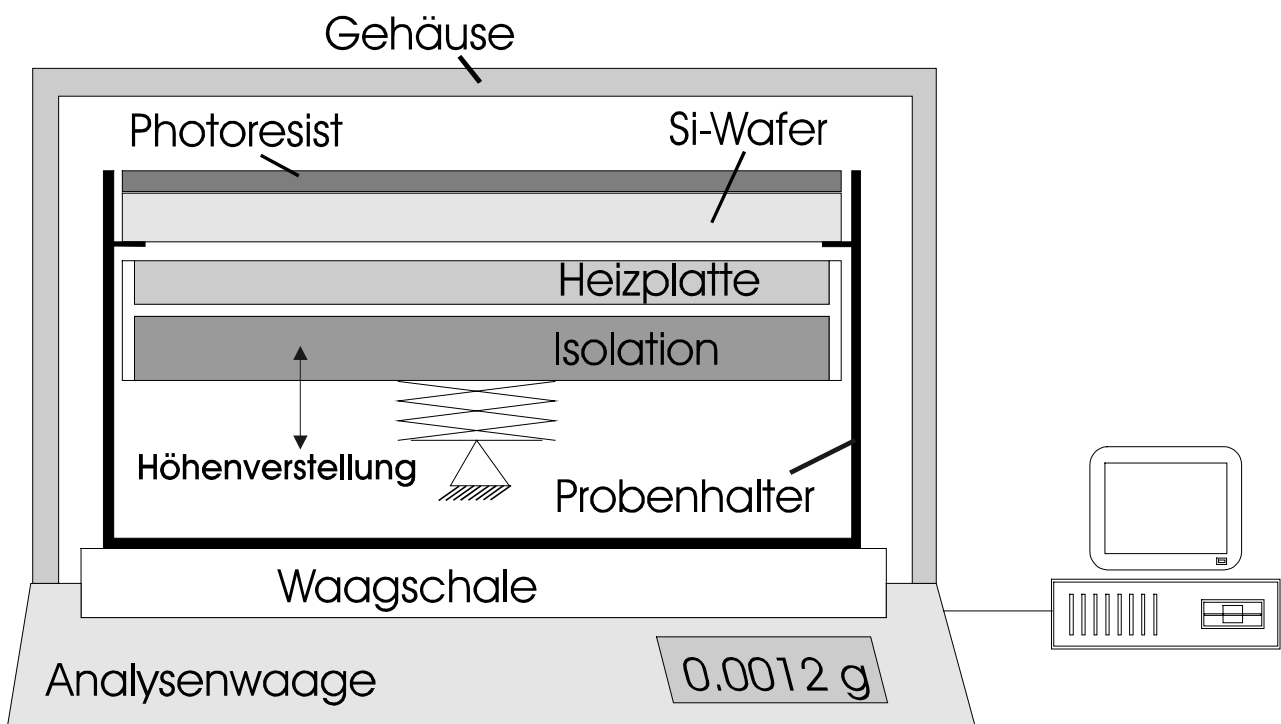


Abbildung 24: Prinzipskizze einer Meßeinrichtung zur Aufzeichnung des Trocknungsverlaufes mit einer Heizplatte mit Temperaturregelung.

Zu Beginn der Messung verdunstet das Lösungsmittel, das die Wärme¹⁶ in die Umgebung *mitnimmt*. Während einer realen Trocknung muß sich das Substrat mit einem lösungsmittelfeuchten Polymerfilm zunächst auf Betriebstemperatur aufheizen. Je mehr sich der Polymerfilm aufheizt, desto schneller verdunstet das Lösungsmittel bis zu einer bestimmten Konzentration im Resist. Die Trocknungsgeschwindigkeit steigt während des Aufheizvorgangs, durchläuft ein Maximum und fällt bis die Trocknung beendet¹⁷ wird, annähernd auf Null ab (Abbildung 25). Die Trocknungsgeschwindigkeit aus der Gewichtsmessung bestimmt man durch Bildung der zeitlichen Differenz der Gewichtsänderung nach Gleichung 3.1-2.

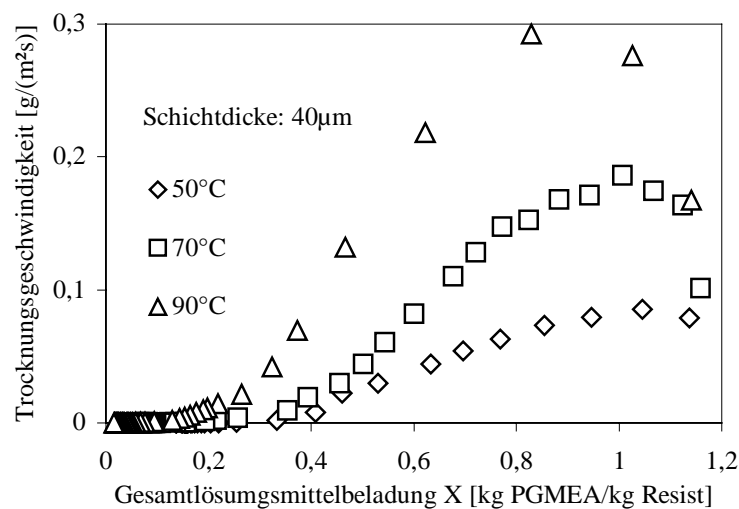


Abbildung 25: Gemessene Trocknungsgeschwindigkeiten bei 50, 70 und 90°C. Aus dieser Darstellung der Trocknungsgeschwindigkeiten erkennt man, wieviel Lösungsmittel in Abhängigkeit der Lösungsmittelbeladung verdunstet. Die Trocknungsgeschwindigkeit nimmt mit abnehmender Beladung rapide ab. Die Trocknung, die von rechts (Anfangsbeladung von etwa $X=1,2$) nach links verläuft, geht über ein Maximum, da zu Beginn der Messung der Film noch nicht die Solltemperatur erreicht hat.

Die Meßgenauigkeit der Waage lag bei 0,1mg. Die Temperatur wurde während der Messung konstant geregelt. In der Endphase einer Trocknung ist die Trocknungsgeschwindigkeit nahezu Null.

Der „Trockenzustand“ tritt bei dieser Meßanordnung dann ein, wenn die Gewichtsänderung unter die Meßgenauigkeitsgrenze der Waage absinkt. Das Gewicht der zurückgebliebenen Polymermasse wurde nochmals mehrere Stunden weiter getrocknet und ihr Endgewicht als Trockenmasse definiert. Daraus resultiert die Lösungsmittelmasse während der Trocknung. Diese Annahme wird spätestens dann ungenau, wenn die Schichtdicke sehr groß wird, da die Trocknung dicker Schichten sehr lange dauert. Die Endkonzentration des Lösungsmittels nach einer Trocknungsmessung wurde daher mit der chemischen Analyse bestimmt, auf die im Kapitel 3.4 näher eingegangen wird.

¹⁶ Verdampfungsenthalpie

¹⁷ Ende der Trocknung bedeutet hier nicht die vollständige Trocknung des Resists. Die Messung wurde nach einer bestimmten Trocknungszeit abgebrochen.

3.3.2 Vergleich der Messung mit der Trocknungssimulation

Mit zunehmender Temperatur steigt nach der Theorie (Gl.3.2-8) und dem Experiment die Trocknungsgeschwindigkeit. Die Abbildung 26 zeigt einen Vergleich zwischen der Trocknungsmessung und der Simulationsrechnung der Gewichtsabnahme während einer Trocknung bei einer Schichtdicke von 40µm. Mit steigender Temperatur erfolgt die Gewichtsabnahme schneller.

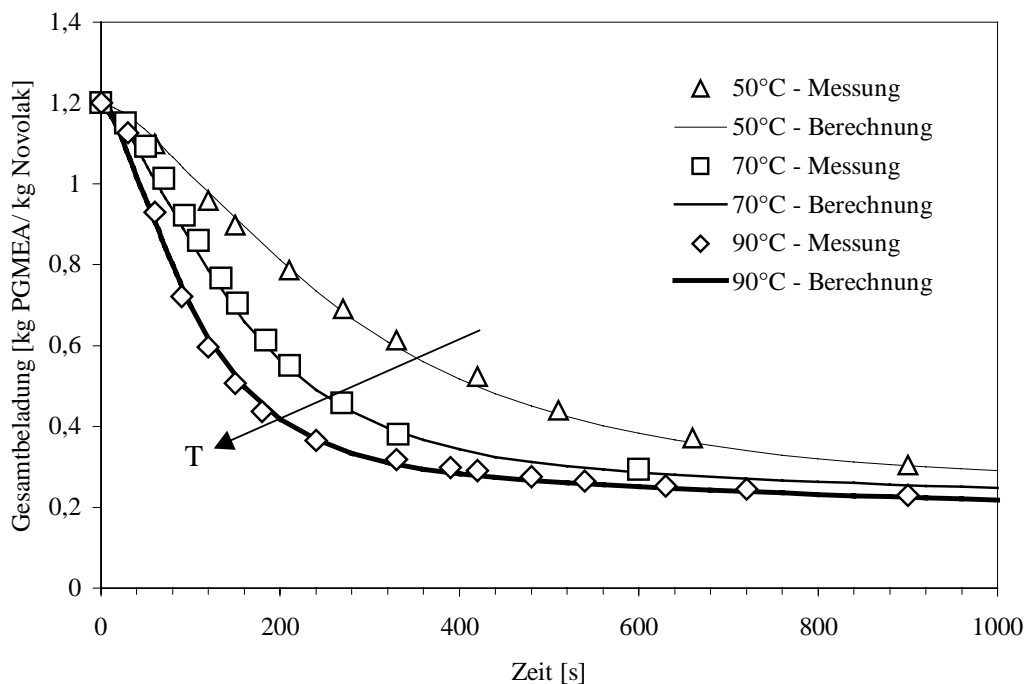


Abbildung 26: Vergleich Messung/Berechnung der Trocknung bei 50, 70 und 90 °C bei einer Schichtdicke von 40µm. Die Gewichtsabnahme erfolgt mit zunehmender Temperatur schneller.

Die Empfehlung des Resistherstellers ist eine Trocknungstemperatur von etwa 90°C. Die Trocknungstemperatur darf nicht weiter erhöht werden, da die photoaktive Komponente des Resists zu thermischer Zersetzung neigt und somit lichtunempfindlich wird. Die Erhöhung der Trocknungsgeschwindigkeit durch Heraufsetzen der Temperatur scheidet damit aus.

In der Abbildung 27 ist der Trocknungsverlauf bei verschiedenen Schichtdicken dargestellt, wobei die Temperatur bei 90°C konstant gehalten wurde. Die Trocknungsdauer steigt mit zunehmender Schichtdicke. Um die Lösungsmittelbeladung auf etwa 0,2 zu bringen, benötigt man mehr als die doppelte Zeit, wenn die Schichtdicke verdoppelt wird.

Vergleicht man in den Abbildungen 28 und 29 die experimentelle Werte mit der Theorie, so ist eine gute Übereinstimmung festzustellen. Die Simulation beschreibt die Trocknung bei verschiedenen Temperaturen und Schichtdicken sehr gut. Die Änderung der Temperatur während eines Trocknungsvorgangs kann bei der Trocknungssimulation berücksichtigt werden.

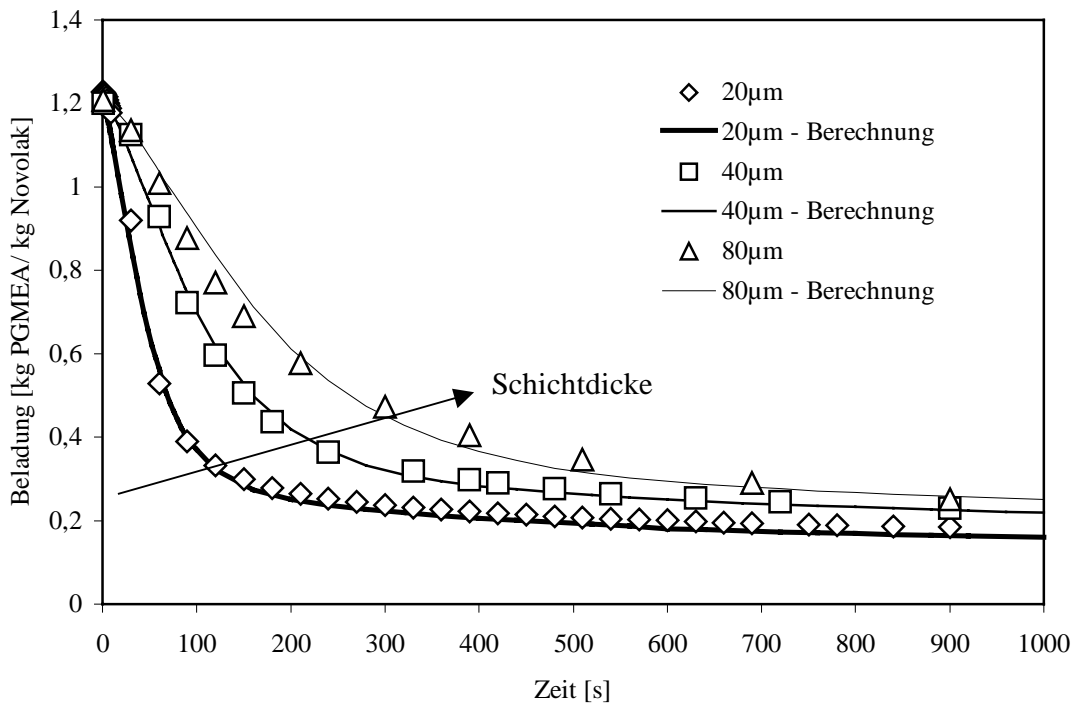


Abbildung 27: Vergleich Experiment/Berechnung bei $T=90^{\circ}\text{C}$ und bei 20, 40 und $80\mu\text{m}$. Mit zunehmender Schichtdicke muß man mit längerer Trocknungsdauer rechnen.

Wie aus der Abbildung 27 zu sehen ist, muß für die Herstellung von dicken Schichten mit einer sehr langen Trocknungsdauer gerechnet werden. Dabei steigt die innere Spannung durch die Schrumpfung des Resists. Die angetrocknete Oberfläche steht unter einer höheren Spannung als weiter im Innern des trocknenden Polymers. Die Scherspannungen infolge der Schrumpfung können so groß werden, daß dünne Polymerschichten in viele feine Lamellen zerspringen.

Diese Erscheinung tritt besonders dann auf, wenn die Schichtdicke sehr groß wird und die Temperatur nach einer Trocknung zu schnell fällt (beim Herausholen aus dem Ofen oder von der Hotplatte). Daher sollte das Abkühlen am Ende des Trocknungsvorgangs bei langsam fallender Temperatur erfolgen.

3.3.3 Simulation des Konzentrationsprofils im Polymer

Für die Simulation des Strukturprofils beim Entwickeln ist die Verteilung des Lösungsmittels im Resist von großem Interesse. Die sich nach einer Trocknung einstellende Lösungsmittelkonzentration ist in der Abbildung 28 dargestellt. Die Trocknungszeit wurde konstant auf 1000 Sekunden gehalten und die Temperatur und die Schichtdicke variiert¹⁸. Dabei verändern sich die Verläufe der Konzentrationsprofile mit steigender Temperatur nicht erheblich. Die Resistoberfläche ist in allen Fällen bei dieser Trocknungszeit bereits fast ausgetrocknet, so daß die Trocknung nur noch lang-

¹⁸ Der zeitliche Verlauf des Konzentrationsprofils während einer Trocknung ist der Abbildung 23 zu entnehmen.

sam erfolgt. Die Konzentrationsprofile in der Abbildung 28 sind in einem trockenmassenbezogenen dimensionslosen Koordinatensystem dargestellt. Die angegebenen Schichtdicken sind jeweils die Enddicken nach 1000 Sekunden Trocknung.

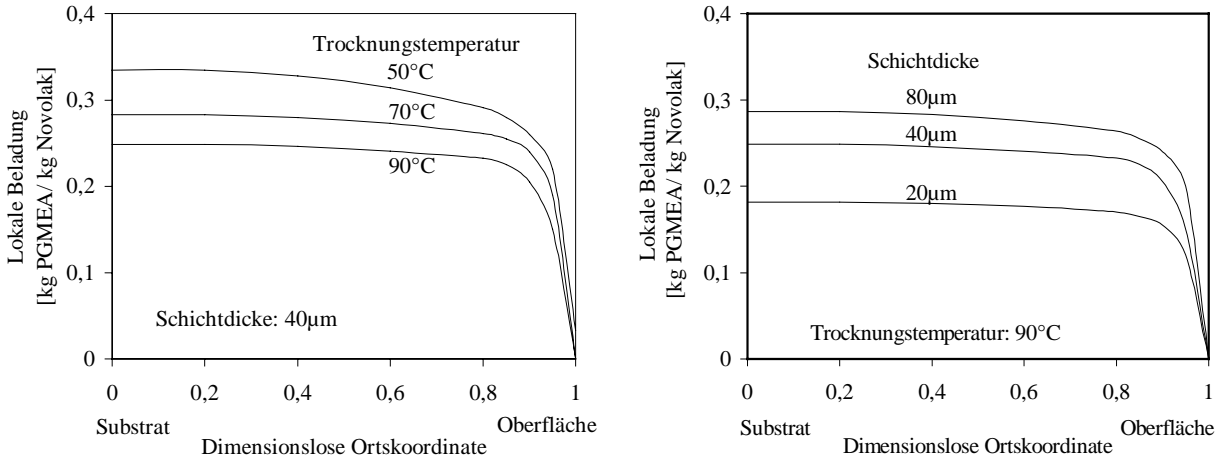


Abbildung 28: Berechnete Konzentrationsprofile im Resist nach 1000 Sekunden Trocknung. Das Bild links zeigt Konzentrationsprofile bei konstanter Schichtdicke und das Bild rechts bei konstanter Trocknungstemperatur. In den beiden Fällen sind die Oberflächen bereits fast ausgetrocknet. Der Bereich spürbarer Oberflächentrocknung erstreckt sich etwa 20% der Schichtdicke.

3.3.4 Weitere Variation der Trocknungsparameter bei der Berechnung

Die Kenntnisse der Trocknungseigenschaften des Photoresists geben die Möglichkeit zur Abschätzung der Prozeßzeiten und ermöglichen eine an das Material und Produkt angepasste Optimierung der Prozeßbedingungen.

Um die Prozeßführung optimal einstellen zu können, muß der Einfluß der einzelnen Parameter theoretisch simuliert werden.

Die Abbildung 29 zeigt die erreichbare Gesamtbeladung des Lösungsmittels bei verschiedenen Temperaturen und Schichtdicken nach einer Trocknung von einer Stunde. Die Erhöhung der Temperatur beschleunigt die Trocknung erheblich, vor allem bei dicken Schichten

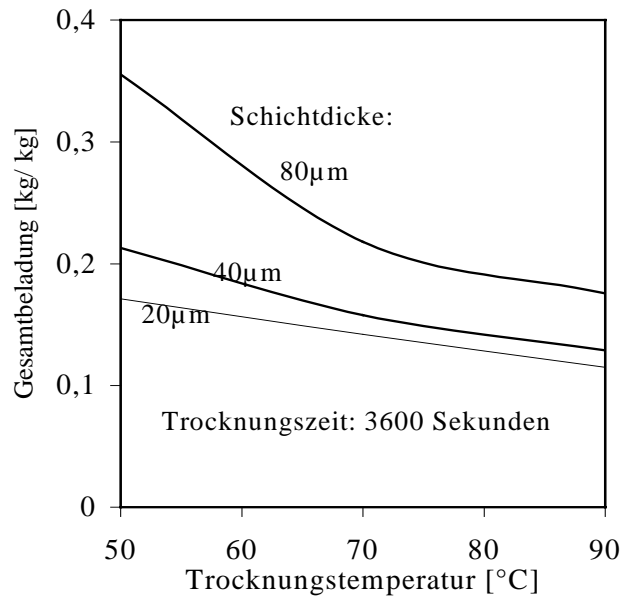


Abbildung 29: Der berechnete Restlösungsmittelgehalt nach 3600 Sekunden Trocknung bei verschiedenen Temperaturen und bei 20, 40 und 80µm Schichtdicke.

(80µm).

Die Linien konstanter Beladung des Lösungsmittels ist aus der Abbildung 30 zu entnehmen. Bei gegebener Temperatur und Endbeladung kann man die Trocknungszeit des 20, 40 und 80µm dicken Resists abschätzen.

Bei gegebenen Trocknungsbedingungen – Trocknung auf der Hotplate und Temperatur – erhält man am Ende der Trocknung immer eine Kurve des Konzentrationsprofils, die in Richtung der Resistoberfläche stark abfällt. Die Lage der Kurve – die Höhe der Lösungsmittelkonzentration – hängt von der Temperatur und der Schichtdicke ab. Eine gezielte Einstellung des Konzentrationsprofils ist bei dieser konventionellen Trocknungsmethode leider nicht möglich. Um die Trocknung zu beschleunigen und eventuell das Konzentrationsprofil steuern zu können, müssen andere Trocknungsmethoden – z.B. Mikrowellen- und Infrarottrocknung – herangezogen werden [Kröl78, Gnie91], auf die im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen wird.

Die hier gewonnenen Erkenntnisse zeigen, daß nur ein einstellbarer Parameter existiert: Die Temperatur. Die Schichtdicke des Resists, die sich entweder empirisch einstellen oder aus der Schleuderkurve (Gl.2.2-1) abschätzen läßt, wird vorgegeben. Der Umgebungsdruck übt kaum Einfluß auf die Trocknung. Die Erniedrigung des Umgebungsdrucks – Trocknung in einem Vakuumofen – führt zur geringfügigen Erhöhung der Trocknungsgeschwindigkeit (Gl.3.2-8), wobei die Resistoberfläche schneller austrocknet und somit eine Diffusionsbarriere bildet.

Durch die theoretische Betrachtung der Trocknung ist es jetzt möglich das Konzentrationsprofil des Lösungsmittels im Resist bei gegebenen Prozeßbedingungen zu ermitteln. Welche Auswirkung das Lösungsmittel im Resist auf das Strukturprofil hat und welche Lösungsmittelkonzentration das Beste für die Prozeßführung ist, werden die Ergebnisse der Strukturprofilsimulation in Zusammenhang mit der Belichtungs- und der Entwicklungssimulation zeigen.

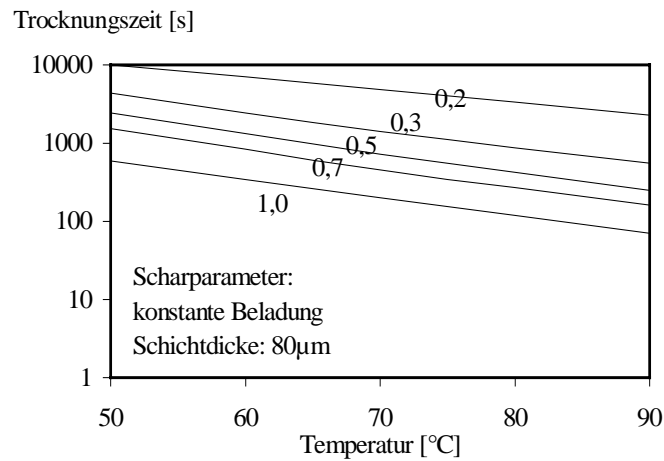
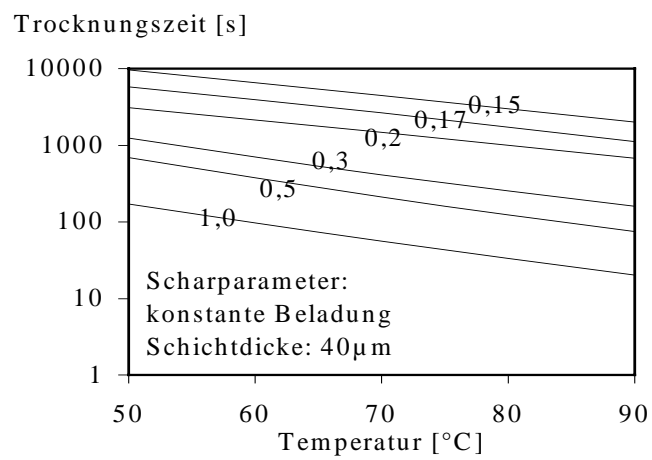
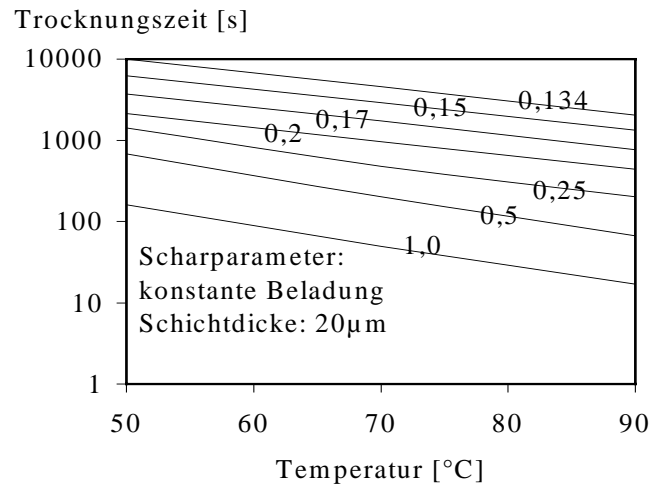


Abbildung 30: Linien konstanter Gesamtbeladung geben die notwendige Trocknungszeit bei gegebener Temperatur und Schichtdicke an, um den Resist gezielt auf eine Lösungsmittelbeladung zu trocknen.

3.4 Bestimmung der Lösungsmittelkonzentration im Resist mit der enzymatischen Analytik

3.4.1 Vorüberlegung

Um eine Trocknungsmessung möglichst genau auszuwerten, muß die Konzentration des Lösungsmittels am Ende der Trocknung bekannt sein. Das ist eine notwendige Randbedingung, um die Anfangskonzentration zu bestimmen, da durch die Messung nur das gesamte Gewicht gemessen wird. Die Bestimmung der Endkonzentration durch die Gewichtsmessung ist nicht zuverlässig, da nicht bekannt ist, wieviel Lösungsmittel im Resist am Ende der Messung noch enthalten ist, auch wenn die Messung lange genug durchgeführt wird. Deshalb wurde nach der Trocknung die getrocknete Probe chemisch analysiert, um den Restlösungsmittelgehalt zu bestimmen. Die Abbildung 31 zeigt die experimentell ermittelten Restlösungsmittelkonzentrationen bei 90°C und 10µm Schichtdicke nach verschiedener Trocknungsdauer im Vergleich mit einer Simulationsrechnung.

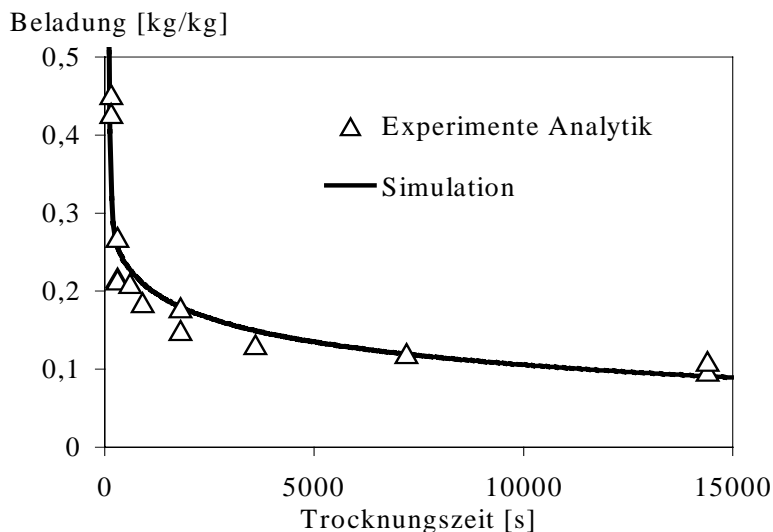


Abbildung 31: Bestimmung des Restlösungsmittelgehaltes im Resist durch chemische Analyse. 10µm Schichtdicke, 90°C Trocknungstemperatur

Die Genauigkeit der Trocknungssimulation ist ausreichend gut, wenn man den Fehler der Messung beachtet, der etwa bei 5% lag.

Bei der Berechnung des Konzentrationsprofils wurde der Diffusionskoeffizient des Lösungsmittels im Resist mit Hilfe der Trocknungsmessung indirekt bestimmt. Der konzentrationsabhängige

Diffusionskoeffizient ist also nur ein theoretisch abgeschätzter Wert, den man nicht auf Richtigkeit prüfen kann. Eine direkte Messung des Diffusionskoeffizienten ist praktisch nicht möglich. In einigen Veröffentlichungen werden einige indirekte Meßmethoden zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten beschrieben [Hans67, Cran57, Naka59, Kish64], die insgesamt sehr aufwendig sind, so daß es den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde.

Mit einer chemischen Analysemethode wurde versucht, eine einfache Methode zur Bestimmung des konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten zu entwickeln. Die Idee dieser Methode war, die Konzentrationsprofile des Lösungsmittels nach verschiedener Trocknungszeit zu messen. Wenn sich die Konzentrationsprofile zeitabhängig messen ließen, würde man mit der Gleichung Gl.3.2-10 den konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten erhalten.

3.4.2 Meßprinzip

Das Lösungsmittel des Photoresists ist PGMEA. Eine quantitative Analyse eines organischen Stoffes ist im Normalfall aufwendig und nicht trivial. Chemisch betrachtet ist das Lösungsmittel PGMEA ein Ester. Ein Ester ist ein Reaktionsprodukt aus Carbonsäure und Alkohol. Diese Reaktion nennen die Chemiker Veresterung und sie ist eine Gleichgewichtsreaktion, die reversibel ist. Die umgekehrte Reaktion wird Verseifung genannt (Abbildung 32). Dabei müssen ein Alkohol- und ein Carbonsäuremolekül entstehen. Die Spaltung des PGMEA-Moleküls ist eine chemische Gleichgewichtsreaktion. Demnach kann das Gleichgewicht nach Rechts verschoben werden (Abbildung 32), in dem man die basische OH^- Verbindung im Überschuß einsetzt [Atki87].

PGMEA reagiert mit einer Lauge zu Alkohol und Essigsäure¹⁹. Essigsäure ist ein Stoff, den man relativ einfach quantitativ analysieren kann. Das Problem dabei ist, daß das Lösungsmittel im Resist in sehr geringen Konzentrationen vorhanden ist.

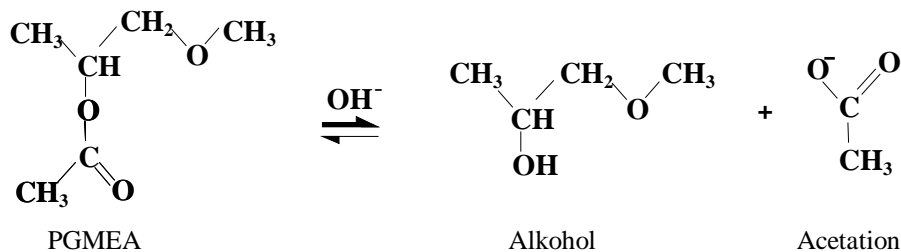


Abbildung 32: Verseifungsreaktion eines PGMEA-Moleküls zu Alkohol und Essigsäure im Beisein von Kalilauge.

Die Essigsäure befindet sich häufig in Lebensmitteln. Um eine Qualitäts- und Haltbarkeitskontrolle des Lebensmittels durchzuführen, wird häufig auf den Essigsäuregehalt hin untersucht. Dabei verwendet man ein Enzym, das speziell mit Essigsäure reagiert. Diese Umsetzung ist sehr spezifisch und kann durch Extinktionsmessung mit Hilfe eines UV/VIS-Spektrometers bestimmt werden. Dabei wird die Extinktion vor und nach der Umsetzung von Essigsäure mit Enzym gemessen [Henn79].

Die enzymatische Analyse zeichnet sich dadurch aus, daß keine aufwendige Probenvorbereitung notwendig ist und aufgrund des für das Lösungsmittel spezifischen Enzyms bei geringem Lösungsmittelanteil eine hohe Genauigkeit erzielt werden kann [Boeh95].

Gemessen werden bei einer Wellenlänge von 340nm die Extinktionsdifferenzen, die proportional zur Konzentration des Lösungsmittels sind. Die Nachweisgrenze und die Präzision der Messung werden durch die meßbaren Extinktionsdifferenzen des Spektrometers begrenzt. Die untere Nachweisgrenze liegt bei ca. 0,2mg Essigsäure pro Liter Flüssigkeit.

¹⁹ Es müßte hier die in wäßriger Lösung befindende *Essigsäure* korrekterweise als Essigsäureion oder Acetation bezeichnet werden. Aus didaktischen Gründen wird in Rahmen dieser Arbeit das Acetation auch als Essigsäure bezeichnet.

Zunächst wurde die Meßmethode auf Reproduzierbarkeit und Wiederholbarkeit untersucht, indem die Wiederfindung²⁰ der eingewogenen Proben mit und ohne Matrix²¹ untersucht wurde. Die Wiederfindungsrate lag systematisch bei ca. 95%. Die mittlere Abweichung der Analytik lag unter 4%.

Um die Lösungsmittelkonzentration im Resist zu bestimmen, wurde der Resist auf einen 4" Wafer mit Hilfe des Spincoaters aufgebracht. Danach wurden verschiedene Proben unterschiedlich lange getrocknet und vollständig in wäßriger Kalilauge (Entwicklerlösung AZ400K) entwickelt. Die Standardabweichung der Wiederholbarkeit der gesamten Messung lag bei etwa 6%.

3.4.3 Messung des Konzentrationsprofils

Zur Bestimmung der gemittelten Lösungsmittelkonzentration wird die Probe nach der Beschichtung und der Trocknung in einem Entwickler vollständig aufgelöst. Bei dem Lösungsvorgang des Resists im alkalischen Entwickler wird das Lösungsmittel PGMEA zu Essigsäure verseift (Abbildung 32).

Diese wäßrige Lösung wird anschließend mit Salzsäure neutralisiert, da das Analysenzym nur im neutralen pH-Bereich einsetzbar ist [Boeh95], und mit destilliertem Wasser auf ein definiertes Volumen aufgefüllt, um später auf die Konzentration des Lösungsmittels zu schließen. Während der Neutralisation mit Salzsäure fällt ein Niederschlag aus, der gewaschen, zentrifugiert und von der Lösung dekantiert werden muß. Die zurückgebliebene Lösung ist die Ausgangsflüssigkeit für die Analyse, in dem sich die Essigsäure befindet.

Im folgenden wird am Beispiel einer 25µm dicken Probe die Bestimmung des Konzentrationsprofils des Lösungsmittels PGMEA im Resist beschrieben:

Es wurden insgesamt 5 Proben mit 25µm Schichtdicke hergestellt. Gleiche Schichtdicke und Trocknungszeit sowie gleiche Handhabung jeder Probe sind notwendige Bedingung für eine genaue Messung. Die Proben wurden daher hintereinander hergestellt und für die Analyse vorbereitet. Bei der ersten Probe werden die obersten 5µm entwickelt, bei der zweiten Probe die obersten 10µm usw. Die letzte Probe wird komplett entwickelt, so daß aus dieser die gesamte Lösungsmittelkonzentration bestimmt wäre.

Aus der ersten Probe erhält man die gemittelte Lösungsmittelkonzentration der obersten 5µm Schicht und aus der zweiten Probe der obersten 10µm. Aus der Differenz der zweiten und der ersten Probe erhält man die lokale Konzentration im Schichtbereich zwischen 5 und 10µm Tiefe des Resists. Unter der Annahme, daß die Entwicklung homogen über die ganze Probe erfolgt, erhält man durch das schichtweise Entwickeln und im Vergleich zweier Proben eine Konzentrationsverteilung in fünf verschiedenen Schichtbereichen.

²⁰ Bei einer *Wiederfindungsanalyse* setzt man in die Analyseflüssigkeit eine bekannte Menge Substanz ein. Nach der quantitativen Analyse wird überprüft, ob man die eingesetzte Menge *wieder findet*.

²¹ Mit *Matrix* ist hier der in der Flüssigkeit gelöste Photoresist außer Lösungsmittel gemeint.

Da man eine definierte Schichtdicke nicht immer exakt entwickeln kann, wurde der Abtrag des Photoresists mit der Entwicklungszeit kontrolliert. Die Anfangsschichtdicke und die Schichtdicke nach der Entwicklung wurden bei jeder Probe gemessen. Zügiges Arbeiten und gleichbleibende Handhabung bei den Experimenten waren für die Reproduzierbarkeit der Messung die Voraussetzung.

In der Abbildung 33 sind die Ergebnisse der Messung des Konzentrationsprofils bei einer Schichtdicke von $25\mu\text{m}$ und bei verschiedenen Trocknungszeiten dargestellt. Um ein Konzentrationsprofil zu messen, wurden mehrere unterschiedlich tief entwickelte Proben analysiert. Die gesamte Meßreihe wurde für ein Profil bei einer Trocknungszeit dreimal wiederholt.

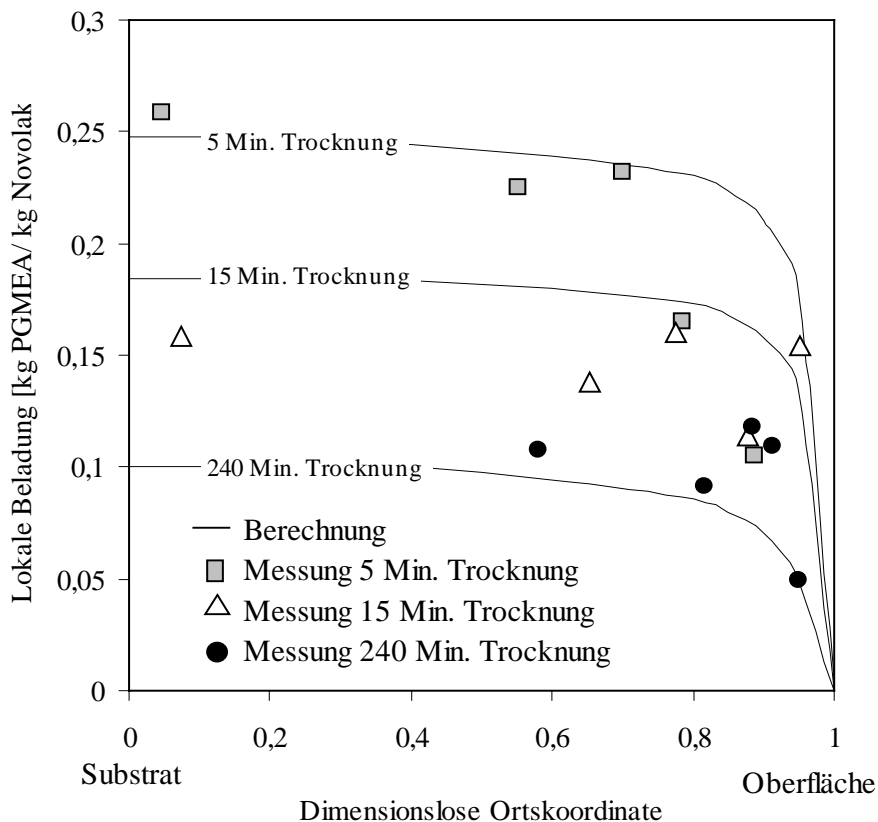


Abbildung 33: Ergebnisse der Konzentrationsprofilbestimmung im Vergleich mit Simulationsrechnung bei einer Schichtdicke von $25\mu\text{m}$. Die Analysemethode erlaubt keine exakten Messungen zur Bestimmung der lokalen Lösungsmittelkonzentration. Die Messung bestätigt immerhin qualitativ die Richtigkeit der Simulationsrechnung.

Der Gesamtlösungsmittelgehalt in einem getrockneten Resist liegt in Abhängigkeit der Trocknungszeit zwischen 10 und 30 Gew.% (als absolutes Gewicht ausgedrückt zwischen 20 und 50mg pro Probe). Während im tieferen Bereich des Resists relativ hohe Konzentrationen vorhanden sind, ist der Lösungsmittelgehalt im Bereich der Oberfläche nahezu Null.

Die Analyse der im oberen Bereich des Resists entwickelten Probe bereitete große Probleme, da sich der Lösungsmittelgehalt im Bereich der unteren Nachweisgrenze (zwischen 0,2 und 0,5mg) bewegt. Dies führte zu nicht reproduzierbaren Meßergebnissen der Konzentration. Die Entwicklung

ist bei dieser Meßmethode nicht ausreichend homogen, so daß die Meßwerte in den ganzen Schichtbereichen stark schwanken.

Obwohl die Analysenmethode eine hohe Genauigkeit besitzt, wird die Genauigkeit der Meßergebnisse durch die verschiedenen Meßfehler (Beschichten, Entwickeln, Schichtdickenmessung und Analyse) eingeschränkt. Somit liefert die Bestimmung des Konzentrationsprofils nur Anhaltspunkte. Auf jeden Fall konnte durch die Messungen die zeitlich abnehmende Einstellung des Konzentrationsprofils bewiesen und qualitativ die Richtigkeit der Simulationsrechnung bestätigt werden.

4 Physikalische Vorgänge beim Belichten des Photoresists

Die Leistungsfähigkeit eines Photoresists wird durch seinen Kontrast bestimmt. Dabei ist zu unterscheiden, ob der Resist für eine dünne oder dicke Schicht bestimmt ist, da mit zunehmender Schichtdicke der Kontrast prinzipiell abnimmt (Kap. 2.2.3). Bei dem gesamten Belichtungsvorgang ist die Absorption des Lichts eine entscheidende Größe. Im Idealfall soll der Resist über die gesamte Schichtdicke gleichmäßig belichtet werden. Im Realfall herrscht jedoch eine exponentiell abfallende Intensitätsverteilung, die von der Absorption des Grundharzes und der photoaktiven Komponenten abhängt. Während die Absorption des Grundharzes beim Belichtungsvorgang konstant bleibt, fällt der Absorptionsanteil von DNQ. Die chemische Reaktion des DNQs bei der Absorption des Lichts wurde bereits im Kapitel 2.1.2 behandelt.

4.1 Theorie zur Beschreibung des Absorptionsverhaltens von Photoresist

Für die Absorption im Resistmaterial sind prinzipiell alle drei Komponenten des Resists zu berücksichtigen: PGMEA, DNQ/ICA und Novolak.

4.1.1 Der Einfluß von Restlösungsmittel beim Belichten

Wie aus der Abbildung 34 zu entnehmen, weist das Lösungsmittel PGMEA im verwendeten Wellenlängenbereich (350–450nm) keine relevanten, charakteristischen Absorptionsbanden auf.

Die Messung des Spektrums wurde mit einem UV/VIS-Spektrometer bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Größe der Probenküvette betrug 1x1 cm. Das Spektrum des Lösungsmittels blieb nach mehreren Messungen konstant.

Die Transmission des reinen Lösungsmittels beträgt selbst bei 1cm reinem PGMEA mehr als 90%. Da das Lösungsmittel im Resist beim Belichten nur in geringer Konzentration (maximal 20Gew.% nach der Trocknung) vorhanden

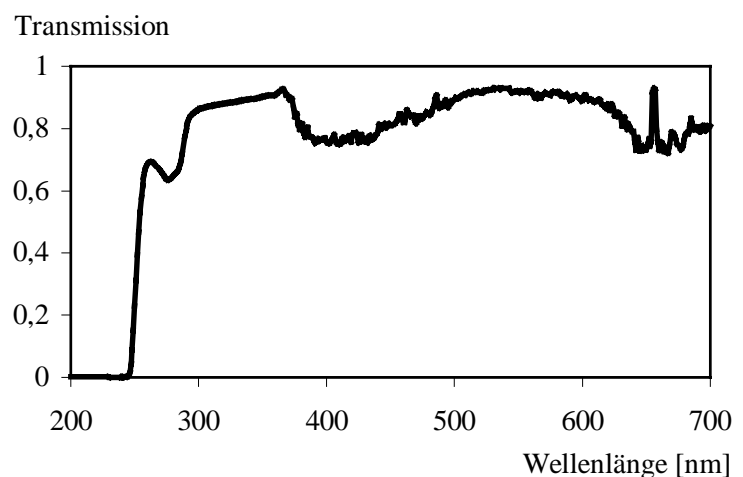


Abbildung 34: UV-Spektrum des reinen Lösungsmittels PGMEA, gemessen mit UV/VIS-Spektrometer bei Raumtemperatur.

ist, kann die Absorption des Restlösungsmittels im Vergleich zum Absorptionsanteil von anderen Komponenten vernachlässigt werden. Festzuhalten ist auch, daß sich die Absorption durch Belichtung nicht ändert.

4.1.2 Das Dillsche Modell der optischen Absorption und ABC-Parameter

Die photoaktive Komponentenkonzentration des DNQ ist am Anfang im Resist homogen verteilt, die während der Belichtung abnimmt. Die photochemische Reaktion des DNQ wurde bereits in Kapitel 2.1.2 beschrieben. Das mathematische Modell zur Beschreibung des Belichtungsvorgangs eines DNQ-basierenden Positivresists wurde von Frederick Dill im Jahr 1975 vorgestellt [Dill75]. Das Modell zeichnet sich dadurch aus, daß der Absorptionsvorgang durch Einführung der ABC-Parameter mathematisch behandelt wird, ohne dabei genaue Kenntnisse des chemischen Aufbaus des Resistsystems und des Reaktionsmechanismus zu besitzen. Die ABC-Parameter reichen aus, um die Absorptionseigenschaft eines DNQ-basierenden Positivresists zu charakterisieren. Die Grundlage des Dillschen Modells der optischen Absorption liefert das Lambert-Beersche Gesetz.

Wenn Licht der Intensität I durch eine Probe der Dicke dx geht, die absorbierende Moleküle i in der molaren Konzentration m_i enthält, so ist die Abnahme der Intensität, dI proportional zur Schichtdicke dx , zur Konzentration m_i und zur ursprünglichen Intensität I , und es gilt

$$dI = -I \sum_{i=1}^n \alpha_i m_i dx. \quad \text{Gl.4.1-1}$$

α_i ist der molare Absorptionsskoeffizient. Diese Gleichung gilt für jede der Schichten, in die sich die Probe formal zerlegen läßt, und man kann die Intensität I , mit der ein Strahl eine Probe der Dicke D verläßt, in die er mit der Intensität I_0 eingedrungen ist, durch Integration aller Änderungen berechnen:

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = - \int_{x=0}^{x=D} \sum_{i=1}^n \alpha_i m_i dx. \quad \text{Gl.4.1-2}$$

Wenn die Konzentration überall gleich ist, so hängt m_i nicht von x ab, und durch Integration erhält man das Lambert-Beersche Gesetz:

$$I = I_0 e^{-\sum_{i=1}^n \alpha_i m_i D}. \quad \text{Gl.4.1-3}$$

Die Intensität nimmt demnach für homogene Materialien exponentiell mit der Dicke der Probe und ebenfalls exponentiell mit der Konzentration ab.

Das Dillsche Modell geht von der Gleichung Gl.4.1-1 mit der Annahme aus, daß die Probe aus drei Komponenten ($n=3$) besteht: Die photoaktive Komponente DNQ (1), Grundharz Novolak (2) und das Zersetzungsprodukt Indencarbonsäure (3) aus DNQ. Während die Absorptionskoeffizienten α_i und die molare Konzentration des Novolaks m_2 konstant bleiben, verändern sich die molare DNQ- und ICA-Konzentrationen m_1 und m_3 mit der Zeit. Nach Umformung der Gleichung Gl.4.1-1 erhält man eine partielle Differentialgleichung für die Intensität

$$\frac{\partial I(x,t)}{\partial x} = -I(x,t)[\alpha_1 m_1(x,t) + \alpha_2 m_2 + \alpha_3 m_3(x,t)]. \quad \text{Gl.4.1-4}$$

Wenn m_{10} die molare Anfangskonzentration von DNQ ist, läßt sich die molare ICA-Konzentration aus $m_1(x,t)$ und m_{10} bestimmen, da pro Mol zersetzte DNQ ein Mol ICA entsteht (Abbildung 3).

$$m_3(x,t) = m_{10} - m_1(x,t) \quad \text{Gl.4.1-5}$$

Die zeitliche Zersetzung des DNQ hängt von der derzeitigen Konzentration und von der Lichtintensität ab

$$\frac{\partial m_1(x,t)}{\partial t} = -m_1(x,t)I(x,t)C. \quad \text{Gl.4.1-6}$$

C ist die Zersetzungsrate der photoaktiven Komponente und beschreibt die Empfindlichkeit des Resists. Die molare DNQ-Konzentration wird mit der Anfangskonzentration normiert:

$$M(x,t) = \frac{m_1(x,t)}{m_{10}}. \quad \text{Gl.4.1-7}$$

Mit

$$A = (\alpha_1 - \alpha_3)m_{10}, \quad \text{Gl.4.1-8}$$

$$B = (\alpha_2 m_{20} + \alpha_3 m_{10}) \quad \text{Gl.4.1-9}$$

ergeben sich mit den Gleichungen Gl.4.1-4, Gl.4.1-5, Gl.4.1-6 und Gl.4.1-7 die Gleichungen Gl.4.1-10 für die Intensität und Gl.4.1-11 für die DNQ-Konzentration:

$$\frac{\partial I(x,t)}{\partial x} = -I(x,t)[AM(x,t) + B] \quad \text{Gl.4.1-10}$$

$$\frac{\partial M(x,t)}{\partial t} = -I(x,t)M(x,t)C \quad \text{Gl.4.1-11}$$

Diese Gleichungen Gl.4.1-11 und Gl.4.1-12 sind gekoppelte, lineare, partielle Differentialgleichungen und sie lassen sich bei bekanntem A, B und C und mit den folgenden Anfangs- und Randbedingungen numerisch lösen.

Die photoaktive Komponente ist vor der Belichtung im gesamten Resist homogen verteilt

$$M(x, t = 0) = 1. \quad \text{Gl.4.1-12}$$

Damit ergibt sich aus der Gleichung Gl.4.1-10 mit Gl.4.1-12 die Anfangsintensitätsverteilung im Resist nach der Integration

$$I(x, t = 0) = I_0 \exp(-[A + B]x). \quad \text{Gl.4.1-13}$$

Als Randbedingung wird die Lichtintensität an der Resistoberfläche als konstant angenommen

$$I(x = 0, t) = I_0 \quad \text{Gl.4.1-14}$$

und daraus folgt die Änderung der DNQ-Konzentration an der Oberfläche aus den Gleichungen Gl.4.1-11 und Gl.4.1-14

$$M(x = 0, t) = \exp(-I_0 C t) \quad \text{Gl.4.1-15}$$

Um die Differentialgleichungen Gl.4.1-10 und Gl.4.1-11 zu lösen, müssen A, B und C – die sogenannten ABC-Parameter – sowie die Lichtintensität I_0 gegeben sein. I_0 ist eine einfach meßbare Größe. Die ABC-Parameter sind stoffspezifische Größen, die für den jeweiligen Resisttyp charakteristisch sind. Aus dem Zusammenhang zwischen den ABC-Parametern und der Transmission des Lichts erhält man eine einfache Methode die ABC-Parameter experimentell zu bestimmen.

Die Transmission ist das Verhältnis zwischen der aus einem Medium austretenden und der in das Medium eintretenden Lichtintensität. Sie ergibt sich aus der Gleichung Gl.4.1-11 und steigt mit zunehmender Belichtungsdauer:

$$T(t) = \frac{I(x = D, t)}{I_0} = \exp \left[- \int_{x=0}^{x=D} \{AM(x, t) + B\} dx \right] \quad \text{Gl.4.1-16}$$

Aus der Gleichung Gl.4.1-13 erhält man die Transmission für einen unbelichteten Resist

$$T(t = 0) = \exp[-(A + B)D] \quad \text{Gl.4.1-17}$$

und die Transmission für den vollständig belichteten Resist aus der Gleichung Gl.4.1-16 für $M = 0$

$$T(t = \infty) = \exp(-BD). \quad \text{Gl.4.1-18}$$

Weiterhin ist die zeitliche Änderung der Transmission gegeben durch

$$\frac{dT(t)}{dt} = -T(t) \frac{d}{dt} \left[\int_0^D \{AM(x,t) + B\} dx \right] = -T(t) A \int_0^D \frac{\partial M(x,t)}{\partial t} dx. \quad \text{Gl.4.1-19}$$

Mit der Anfangsbedingung Gl.4.1-12 und der Gleichung Gl.4.1-13 ergibt sich

$$\frac{\partial M(x,t)}{\partial t} = -CI_0 \exp[-(A+B)x]. \quad \text{Gl.4.1-20}$$

Die Gleichung Gl.4.1-20 in Gl.4.1-19 mit Gl.4.1-17 und Gl.4.1-18 ergibt für die Anfangsphase der Belichtung

$$\frac{dT(t=0)}{dt} = T(t=0) A \int_0^D CI_0 \exp[-(A+B)x] dx = T(t=0) [1 - T(t=0)] \frac{A}{A+B} I_0 C. \quad \text{Gl.4.1-21}$$

Dies liefert den Zusammenhang zwischen den ABC-Parametern und der Transmission. Aus den Gleichungen Gl.4.1-17 und Gl.4.1-18 ergibt sich

$$A = \frac{1}{D} \ln \frac{T(t=\infty)}{T(t=0)}, \quad \text{Gl.4.1-22}$$

aus der Gleichung Gl.4.1-18
$$B = -\frac{1}{D} \ln T(t=\infty) \quad \text{Gl.4.1-23}$$

und aus der Gleichung Gl.4.1-21

$$C = \frac{A+B}{AI_0 T(t=0) [1 - T(t=0)]} \frac{dT(t=0)}{dt}. \quad \text{Gl.4.1-24}$$

Aus diesen Zusammenhängen wird ersichtlich, daß der Parameter A die Absorptionseigenschaft der photoaktiven Komponente, der Parameter B die Absorptionseigenschaft des Grundharzes und C die Zersetzungsrates der photoaktiven Komponente wiedergibt und daß sich die ABC-Parameter aus der Transmissionsmessung ermitteln lassen.

4.2 Experimentelle Bestimmung der Absorptionsparameter

4.2.1 Meßmethode der Transmission

Die Meßmethode der Transmission zur Bestimmung der ABC-Parameter wird in verschiedenen Veröffentlichungen beschrieben [Dill75, Seki95]. Die Transmissionsmessung wurde im Rahmen einer Diplomarbeit [Frit97] nach der im Folgenden beschriebenen Methode durchgeführt.

Um den Intensitätsverlust durch die Reflexion an den Grenzflächen der verschiedenen Medien zu reduzieren, wurde ein Glassubstrat mit einem Brechungsindex, der annähernd dem Brechungsindex des Photoresists gleicht, verwendet. Ferner wurde eine Antireflexschicht (AZ-Aquatar) auf die Resistschicht aufgebracht. Die Lichtintensität wurde mit einer Photodiode gemessen, deren zeitliche Änderung mit einem PC aufgenommen wurde. Um die Abhängigkeit der ABC-Parameter von der Wellenlänge zu bestimmen, wurden Filter verwendet, die jeweils nur die i-, g- und h-Linie durchlassen (monochromatische Belichtung). Der Aufbau zur Messung der sich zeitlich ändernden Transmission ist in der Abbildung 35 dargestellt.

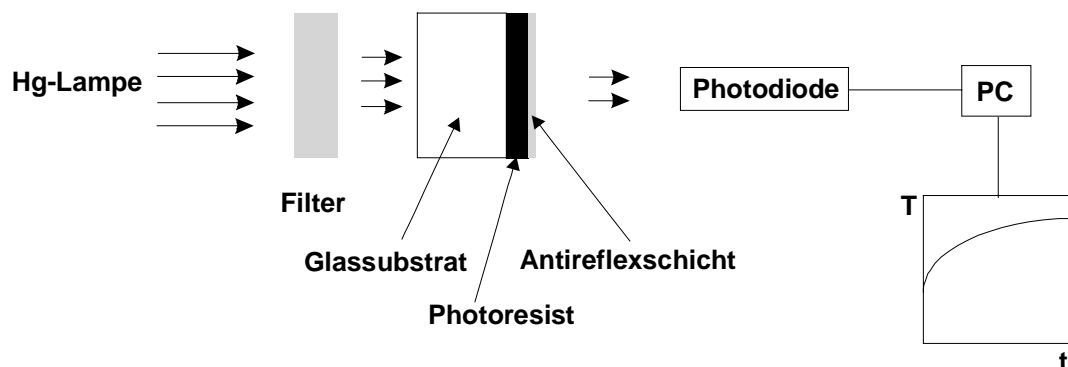


Abbildung 35: Der Meßaufbau für die Transmissionsmessung

Die Messung der Lichtintensität wurde solange durchgeführt, bis die Transmission im Vergleich zum Rauschen der Meßanordnung einen konstanten Wert erreicht. Bei der Messung wurden die Schichtdicke des Resists und die Trocknungsbedingung variiert, um den Einfluß der Schichtdicke und die thermische Zersetzung der photoaktiven Komponente auf die ABC-Parameter zu überprüfen.

4.2.2 Ermittlung der ABC-Parameter durch Anpassung der Meßergebnissen mit der Theorie

In der Abbildung 36 ist eine gemessene Transmissionskurve über der Zeit dargestellt. Die Transmission steigt von einem Anfangswert $T(0)$ mit der Steigung $dT(0)/dt$, bis sie einen konstanten Wert

$T(\infty)$ erreicht. Die Meßdauer steigt mit zunehmender Schichtdicke, da bei dickeren Proben mehr photoaktive Komponenten zersetzt werden müssen.

Aus den gemessenen Werten $T(0)$, $T(\infty)$ und $dT(0)/dt$ kann man die ersten ABC-Parameter mit den Gleichungen Gl.4.1-22, Gl.4.1-23 und Gl.4.1-24 berechnen. Es erweist sich allerdings als problematisch, die genaue Lage bzw. den Zeitpunkt $t=0$ für den Meßwert $T(0)$ herauszufinden, so daß die errechnete Transmissionskurve nicht zufriedenstellend mit der gemessenen übereinstimmt.

Aus diesem Grunde wurde mit den ersten ABC-Parametern, die wie zuvor beschrieben aus der Transmissionskurve „abgelesen“ werden können, als Anfangswert die Transmissionskurve theoretisch nach Gl.4.1-16 ermittelt. Dabei müssen die beiden partiellen Differentialgleichungen Gl.4.1-10 und Gl.4.1-11 numerisch gelöst werden. Aus den theoretisch und experimentell errechneten Kurven wird die Summe der mittleren Fehlerquadrate bestimmt. Man ändert nacheinander die A-, B-, und C-Werte, solange bis der Fehler minimal wird. Durch diese Anpassung erreicht man bessere Wiedergabe der gemessenen Transmissionskurve und erhält dabei eine Verbesserung der ABC-Parameter. Das Problem mit der Bestimmung des Anfangswertes $T(t=0)$ wird dadurch beseitigt. Alle in dieser Arbeit angegebene Zahlenwerte beruhen auf den angepaßten ABC-Parametern.

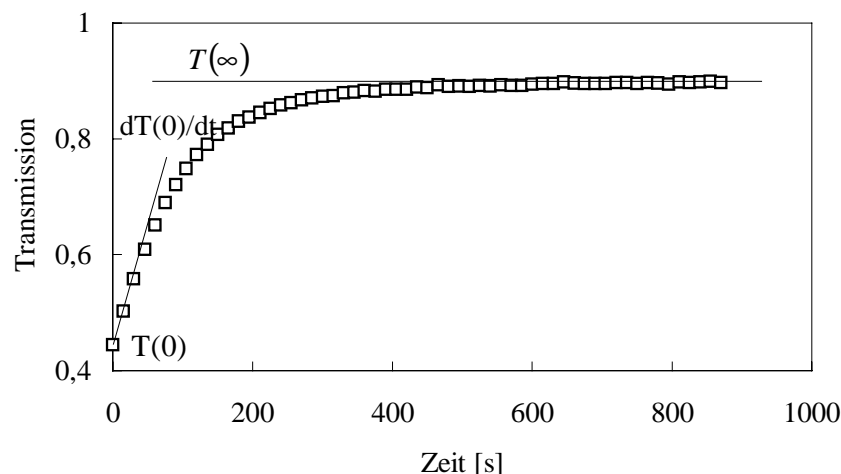


Abbildung 36: Verlauf und Auswertung einer Transmissionsmessung. Die Transmission steigt von einem Anfangswert $T(0)$ mit einer Steigung $dT(0)/dt$, bis sie einen konstanten Wert $T(\infty)$ erreicht. Schichtdicke $D=1,3\mu\text{m}$, Wellenlänge 365nm .

4.2.3 Schichtdickenabhängigkeit

Bei der Transmissionsmessung konnte kein wesentlicher Einfluß der Schichtdicke auf die ABC-Parameter in den Schichtdickenbereichen $1,3$ bis $2,7\mu\text{m}$ festgestellt werden (Tabelle 2). Nach den Gleichungen Gl.4.1-8 und Gl.4.1-9 hängen die A- und B-Parameter nur von der Stoffkonzentration (mol/m^3) ab und nicht von der Absolutmenge (mol). Damit erhält man eine indirekte Bestätigung der Anwendbarkeit dieses Modells für den AZ4562 Resist.

Wellenlänge [nm]	365			405			436		
	A [1/μm]	B [1/μm]	C [cm ² /mJ]	A [1/μm]	B [1/μm]	C [cm ² /mJ]	A [1/μm]	B [1/μm]	C [cm ² /mJ]
1,3	0,350	0,066	0,019	0,520	0,079	0,030	0,300	0,047	0,017
	0,340	0,069	0,018	0,510	0,076	0,030	0,290	0,048	0,016
	0,340	0,065	0,018	0,510	0,078	0,030	0,300	0,050	0,017
2	0,350	0,053	0,017	0,480	0,050	0,030	0,260	0,044	0,017
	0,350	0,064	0,018	0,470	0,038	0,028	0,270	0,045	0,016
	0,340	0,066	0,019	0,470	0,066	0,038	0,280	0,044	0,016
2,7	0,350	0,063	0,018	0,490	0,046	0,028	0,280	0,049	0,017
	0,360	0,064	0,018	0,490	0,047	0,028	0,290	0,048	0,016
	0,350	0,063	0,018	0,490	0,046	0,028	0,290	0,046	0,016
Mittelwert	0,348	0,064	0,018	0,492	0,058	0,030	0,284	0,047	0,016

Tabelle 2: Meßergebnisse der ABC-Parameter bei verschiedenen Schichtdicken.

4.2.4 Wellenlängenabhängigkeit

Die Wellenlängenabhängigkeit der ABC-Parameter steckt in der Gleichung Gl.4.1-1 bzw. in den Gleichungen Gl.4.1-8 und Gl.4.1-9. Der molare Absorptionskoeffizient α_i eines Stoffes i hängt sowohl von der Art des Moleküls als auch von der Wellenlänge des Lichts ab. Dieser Zusammenhang ist jedoch mathematisch nicht einfach zu beschreiben. Die Funktion $\alpha_i(\lambda)$ kann am einfachsten durch die Messung des Absorptionsspektrums ermittelt werden, wenn es sich um ein Einstoffsystem handelt.

Da der Photoresist aus mehreren Komponenten besteht und sich die photoaktive Komponenten beim Belichten zersetzen, können die Absorptionskoeffizienten nicht einzeln bestimmt werden. Deshalb wurde der Weg gewählt, die ABC-Parameter direkt über die Transmissionsmessungen zu bestimmen, indem man bei der Messung die Wellenlänge variiert. Dabei wurde eine Wellenlänge herausgefiltert und die Probe monochromatisch belichtet. Die Ergebnisse der wellenlängenabhängigen ABC-Parameter in der Tabelle 3 entsprechen den Mittelwerten bei der jeweiligen Wellenlänge aus der Tabelle 2.

Wellenlänge [nm]	A [1/μm]	B [1/μm]	C [cm ² /mJ]	T(t=∞)/T(0)	Intensitätsanteil von LH5 ²²
365	0,348	0,064	0,018	1,416	0,251
405	0,492	0,058	0,03	1,636	0,682
436	0,284	0,042	0,016	1,328	0,067

Tabelle 3: Wellenlängenabhängigkeit der ABC-Parameter, T(t=∞)/T(0) bei D=1μm

Die Absorption (1-T(t)) des Photoresists AZ4562 ergibt sich aus den gemessenen ABC-Parametern bei den Wellenlängen 365, 405 und 436nm (Abbildung 37). Nach Ende einer Belich-

²² LH5 ist das Belichtungsgerät, mit dem die Transmissionsmessungen durchgeführt worden ist.

tung ist die Absorption von etwa 30-40% auf unter 10% gefallen, was den Bleichvorgang widerspiegelt. Im Vergleich der photoaktiven Komponente 2,1,4-DNQ-Sulfonat (vergl. Abbildung 4) sind die Verläufe des Absorptionsspektrums und des Bleichvorgangs von AZ4562 qualitativ übereinstimmend.

Man könnte durch Interpolation der Messungen eine Funktion für den Verlauf der ABC-Parameter in Abhängigkeit von der Wellenlänge angeben. Da bei der Belichtung mit einer Quecksilberdampfampe im Wesentlichen nur diese drei Wellenlängen auftreten, wurde auf die Interpolation verzichtet. Bei einer Belichtung mit allen drei Wellenlängen²³ sind die Kenntnisse der Intensitätsanteile der jeweiligen Wellenlängen erforderlich, aus deren Summe sich die Gesamtintensität ergibt (siehe Kap. 4.3).

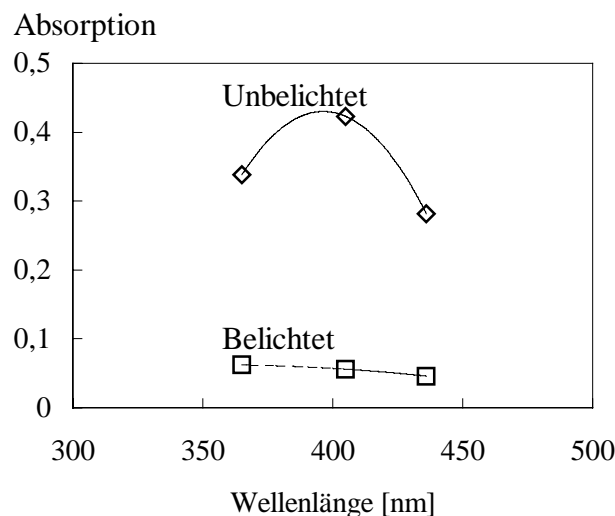


Abbildung 37: Berechnete Absorption des Photoresists AZ4562 vor und nach der Belichtung spiegelt den Bleichvorgang wider. $D=1\mu\text{m}$

4.2.5 Temperaturabhängigkeit

Batchelder und Piatt [Batc83] stellten fest, daß die Löslichkeit und somit die Entwicklungsrate des Resists von der Trocknung abhängen kann. Mit steigender Trocknungstemperatur neigt die photoaktive Komponente dazu, sich thermisch zu zersetzen. Diese Reaktion verläuft völlig anders als die Photoreaktion und führt zur Vernetzung von DNQ mit Novolakharz. Dieses Reaktionsprodukt ist für den Entwickler absolut unlöslich. Dies bedeutet, daß die Photoempfindlichkeit des Resists mit zunehmender Trocknungstemperatur abnimmt.

Für diese Untersuchung wurden die Proben bei verschiedenen Trocknungsbedingungen behandelt, wonach die Transmissionsmessungen durchgeführt wurden. Die Messungen der ABC-

²³ Belichtung mit einer Quecksilberdampfampe ohne Filter

Parameter lieferten sehr unterschiedliche Ergebnisse, die nicht eindeutig auf die thermische Zersetzung der photoaktiven Komponenten hinweisen und keine tendenzielle Aussage über den Zusammenhang der Trocknungstemperatur/-dauer machen ließen. Hier sind offenkundig weitere Untersuchungen notwendig.

4.3 Variation der Prozeß-Parameter und ihre Auswirkungen

Mit den ermittelten ABC-Parametern läßt sich der Belichtungsvorgang und die daraus resultierende Zersetzung der photoaktiven Komponente bei der Belichtung berechnen. Die hier verwendeten ABC-Parameter (Tabelle 3) sind die Werte, die bei den Transmissionsmessungen mit der kürzesten Trocknungsdauer ermittelt worden sind, da bei dieser kurzen Trocknung davon ausgegangen werden kann, daß die photoaktiven Komponenten am geringsten von der thermischen Zersetzung betroffen sind.

Die Angabe der im Resist abgelagerten Belichtungsdosis ist die Summe der jeweiligen Anteile aus den verschiedenen Wellenlängen. Das heißt, es wird angenommen, daß die Intensität über das ganze Spektrum der Quecksilberdampfampe drei Peaks aufweist (Abbildung 38). Richtigerweise müßten die Intensitätsanteile über dem ganzen Wellenlängenbereich integriert werden. Für die Breitbandbelichtung wurden im Rahmen dieser Arbeit nur die Intensitätsanteile der i-, h- und g-Linien verwendet und die anderen Anteile vernachlässigt. Der Aufwand zur Bestimmung der ABC-Parameter bei jeder Wellenlänge würde in keinem vertretbaren Verhältnis zum Gewinn an Erkenntnis stehen.

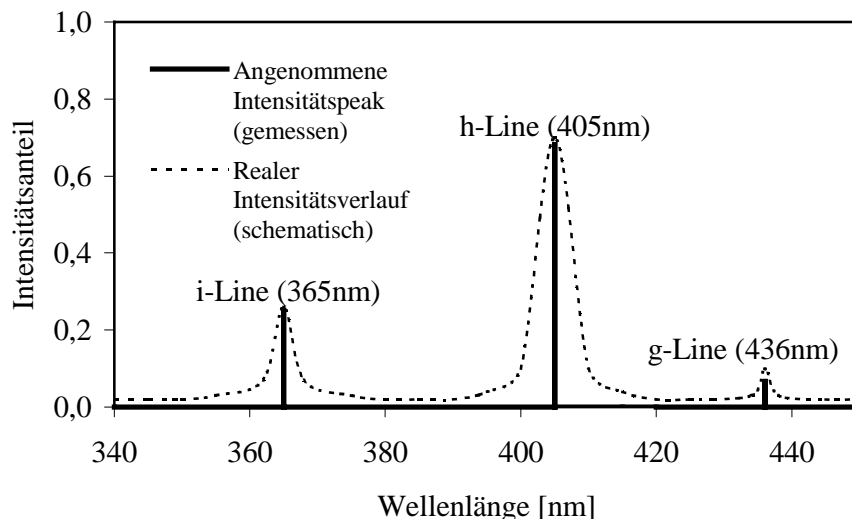


Abbildung 38: Für die Simulation verwendete Werte der Intensität (Peaks), die bei den Wellenlängen i-, h- und g-Line gemessen wurden (LH5), und der reale Verlauf der Intensität einer Quecksilberdampfampe (gestrichelt).

Wenn die Belichtung mit der Dosis $1000\text{mW}/\text{cm}^2$ mit allen drei Wellenlängen erfolgt, verteilt sich die Dosis mit dem Intensitätsanteil jeweils zu $251\text{mW}/\text{cm}^2$ für die i-Line, $682\text{mW}/\text{cm}^2$ für die h-Line

und 67mW/cm^2 für die g-Line. Für eine monochromatische Belichtung wird der Intensitätsanteil auf eins gesetzt.

Die Abbildung 39 zeigt berechnete Transmissionsverläufe bei verschiedenen Schichtdicken.

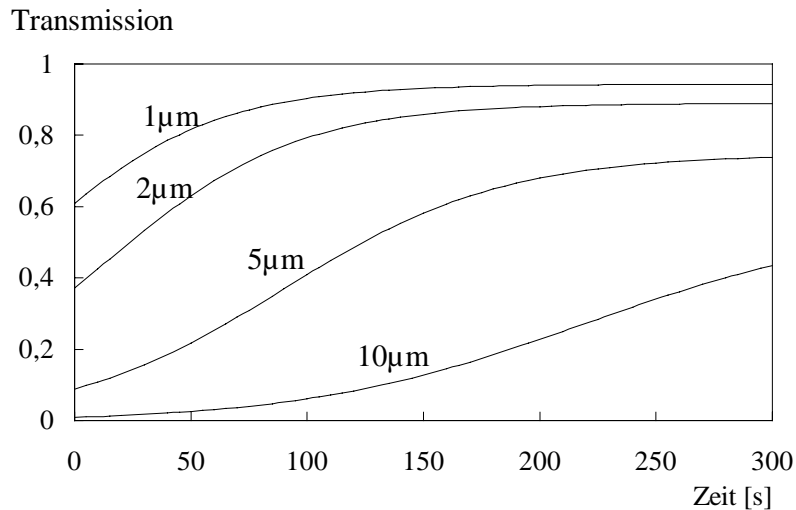


Abbildung 39: Berechnete Transmissionsverläufe bei verschiedenen Schichtdicken. Wenn der Transmissionswert einen stationären Zustand erreicht, ist der Bleichvorgang des Resists beendet, der mit zunehmender Schichtdicke länger dauert.

Mit zunehmender Resistdicke fällt die Transmission, was gleichzeitig bedeutet, daß eine geringere Dosis in der Tiefe abgelagert wird. Man benötigt deshalb bei dickeren Schichten eine höhere Dosis bzw. eine längere Belichtungszeit, um den Resist ausreichend zu bleichen (Abbildung 39).

Die Abbildung 40 zeigt die Verteilung der DNQ-Konzentration bei verschiedenen Schichtdicken nach einer Belichtung mit der Dosis von 300mJ/cm^2 . Während bei den dünnen Schichten 1, 2 und $5\mu\text{m}$ die Zersetzung von photoaktiven Komponenten über der gesamten Schicht hinreichend stattgefunden hat, sind die tiefer liegenden Bereiche einer $10\mu\text{m}$ dicken Probe deutlich unterbelichtet. Um auch in tieferen Schichten eine vollständigere Belichtung zu erzielen, kann dabei die Intensität oder die Belichtungszeit höher gesetzt werden.

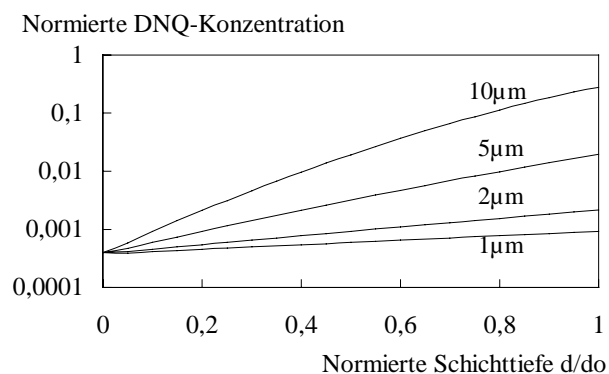


Abbildung 40: Berechnete Verteilung der DNQ-Konzentration bei verschiedenen Schichtdicken nach der Belichtung mit der Dosis 300mJ/cm^2 . Dicke Schichten müssen mit höherer Dosis belichtet werden.

4.4 Beugungseffekte

Wenn eine Abbildung durch Schattenprojektion auf den Resist übertragen werden soll, wird durch Beugung des Lichtes auch zum Teil unter der Maske belichtet. Daher muß man die DNQ-Konzentrationsverteilung nach einer Belichtung in einem zweidimensionalen Raum betrachten.

In der Abbildung 41 ist zunächst die horizontale Intensitätsverteilung auf der Resistoberfläche dargestellt, die durch die folgende Exponentialfunktion (vereinfachte Fresnelbeugung) beschrieben werden kann [SAMP89]:

$$I(x) = I_0 C_1 \exp\left(-C_2 \sqrt{\frac{2}{\lambda \cdot D}} \cdot x\right) \quad \text{Gl.4.4-1}$$

C_1 und C_2 sind Anpassungsparameter, die den Intensitätsverlauf und seinen Gradienten bestimmen. Sie hängen von dem verwendeten Belichtungsgerät ab. x ist der horizontale Abstand von der Maskenkante, λ die Wellenlänge und D der Proximity-Abstand. Die Beugung wird mit steigendem Proximity-Abstand verstärkt.

Bei der Belichtungssimulation wird mit der Gleichung Gl.4.4-1 die horizontale Intensitätsverteilung $I(x)$ an der Resistoberfläche berechnet, die dann für die Belichtungssimulation in die Resisttiefe als $I_0(x)$ für die Gleichungen Gl.4.1-11 und Gl.4.1-12 verwendet wird. Damit kann man eine zweidimensionale Intensitätsverteilung $I(x,z)$ und auch eine DNQ-Konzentrationsverteilung berechnen, die für die spätere Entwicklungssimulation benötigt wird.

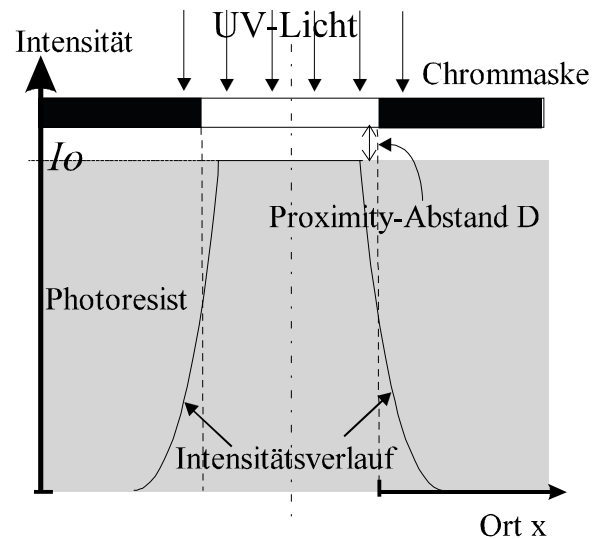


Abbildung 41: Horizontale Intensitätsverteilung auf der Resistoberfläche.

In der Abbildung 42 sind die Konzentrationsverteilungen der photoaktiven Komponente bei verschiedenen Dosiswerten dargestellt. Die Schichtdicke beträgt überall $50\mu\text{m}$ und die Linienbreite der Chrommaske $3\mu\text{m}$. Die verschiedenen Grauschattierungen geben die relative Konzentration der photoaktiven Komponente nach einer Belichtung wieder. Wie aus Abbildung 42 zu erkennen, würde der Maßverlust beim Entwickeln mit zunehmender Schichtdicke zunehmen, da das Bleichen des Resists unterhalb des Absorbers aufgrund der Lichtbeugung mit zunehmender Dosis verstärkt wird. Deshalb muß bei der Herstellung der Masken solch dicker Proben die Absorberfläche um den Verlustanteil größer konzipiert werden (Vorhalt). Bei den Berechnungen der Zweidimensionalen Verteilung der Konzentration der photoaktiven Komponenten bei verschiedenen Belichtungs Dosen wurde der Proximityabstand von $0,5\mu\text{m}$ angenommen. Steigt der Abstand zwischen der Maske und dem Resist, so muß man mit steigendem Maßverlust rechnen, da die laterale Intensität durch Beugung größer wird (Gl.4.3-1).

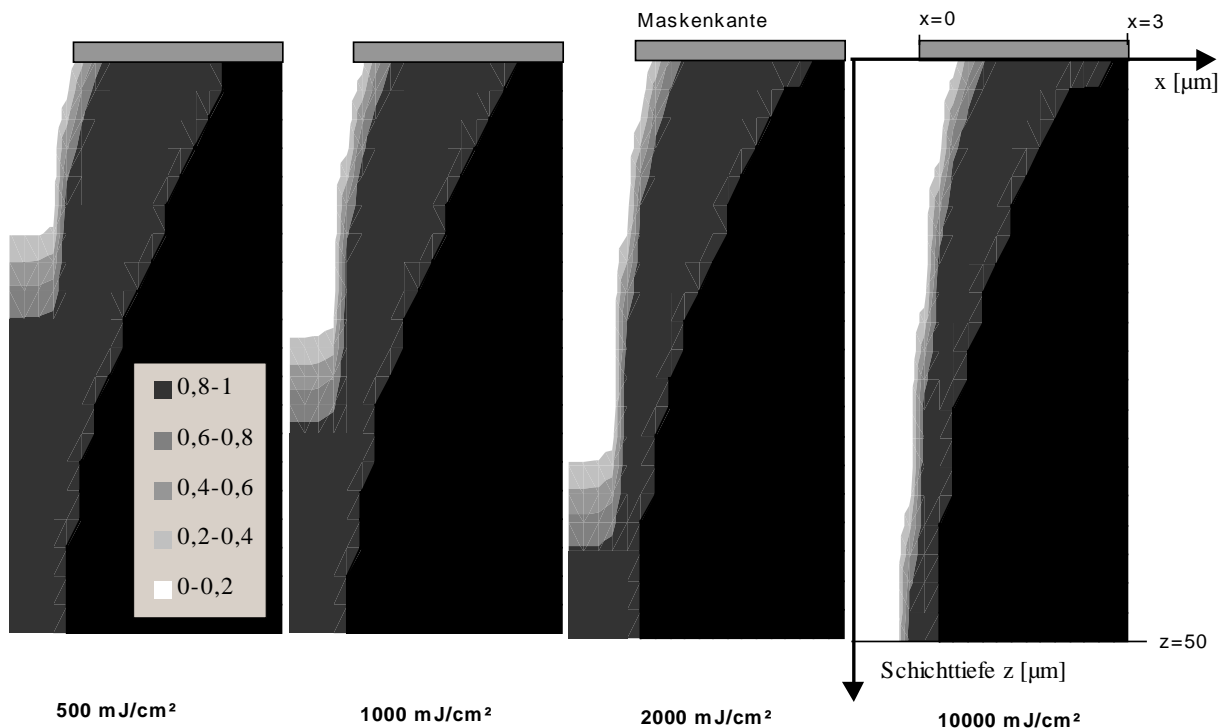


Abbildung 42: Zweidimensionale Verteilung der photoaktiven Komponentenkonzentration bei verschiedenen Belichtungs Dosen, Schichtdicke: $50\mu\text{m}$, Breitbandbelichtung, Proximityabstand: $0,5\mu\text{m}$

5 Entwicklungsmodell von AZ4562

Die in den vorangegangenen Kapiteln behandelten Vorgänge im Resist beim Trocknen und beim Belichten sind notwendige Bedingungen, um die Entwicklungseigenschaften mathematisch für die Simulation festzuhalten. Für die Simulationsrechnung der Entwicklung ist ebenfalls ein mathematisches Modell für den Lösungsvorgang erforderlich.

Der Resist wird in einer wäßrigen, basischen Lösung entwickelt. Für den Photoresist AZ4562 verwendet man einen Entwickler AZ400K, der im wesentlichen aus mit Wasser verdünntem Kaliumhydroxid (KOH) besteht. Die vom Hersteller empfohlene Molarität des Entwicklers beträgt ca. 0,28 Mol/l. Durch Erhöhung der Molarität erreicht man sowohl im belichteten als auch im unbelichteten Bereich des Resists eine größere Entwicklungsrate. Die Entwicklungstemperatur ist ein weiterer Parameter, der den Lösungsvorgang beschleunigen oder bremsen kann.

In der Literatur findet man viele Modelle, die den Entwicklungsvorgang von Resists beschreiben. Die meisten Modelle beschreiben nur den Einfluß der photoaktiven Komponenten beim Entwickeln. Sollen weitere Einflüsse des Lösungsmittels und der Entwicklungsbedingungen bei der Entwicklungssimulation berücksichtigt werden, scheint das Perkulationsmodell am geeignetsten zu sein, dessen theoretische Grundlage bereits in Kapitel 2.1.3 behandelt wurde [Schul96].

5.1 Anwendung der Perkulationstheorie auf den Entwicklungsmechanismus

Im dreidimensionalen Fall folgt aus der Perkulationstheorie folgender Zusammenhang zwischen der Auflösungsrate R und dem Perkulationsparameter p [Damm93]:

$$R = Const \cdot (p - p_c)^2 \quad \text{Gl.5.1-1}$$

Eine große Zahl dreidimensionaler Perkulationsprozesse kann mit einer Perkulationsschwelle von $p_c = 0.2$ beschrieben werden [Yeh93]. Dies ist ein Wert, der zwischen theoretisch hergeleiteten Werten verschiedener kubischer Systeme liegt [Stau92].

Um die Gültigkeit der Gleichung Gl.5.1-1 zu prüfen, kann der Perkulationsparameter variiert werden, indem die Anzahl der Phenolgruppen eines Harzes verändert wird. Dazu wurden zunächst Serien aus teilweise methylierten Poly(4-Hydroxystyrol) (PHS) hergestellt. Der Perkulationsparameter p hängt linear von der Dichte x der (potentiellen) hydrophilen Orte ab [Yeh93]:

$$p = ax + b \quad \text{Gl.5.1-2}$$

Die Konstanten a und b erhält man aus folgenden Randbedingungen: Das Harz mit der höchsten Dichte an freien OH-Gruppen hat in einer Gruppe von Copolymerisaten den maximalen Perkulationsparameter ($p = 1$ für $x = 1$). Des weiteren wird $p_c = ax_c + b$ gesetzt, d.h. x_c ist die der Perkulationsschwelle p_c zugehörige Zusammensetzung. Um eine entsprechende Bestätigung für Gleichung Gl.5.1-1 und damit die Gültigkeit der Perkulationstheorie für Harze mit einer anderen Struktur zu erhalten, wurde die gleiche Prozedur für verschiedene Gruppen copolymerisierter Harze durchgeführt [Yeh93]. Aus der Abbildung 43 wird ersichtlich, daß die quadratische Abhängigkeit der Auflösungsrate von der Differenz ($p - p_c$) auch für die anderen Gruppen experimentell bestätigt wird.

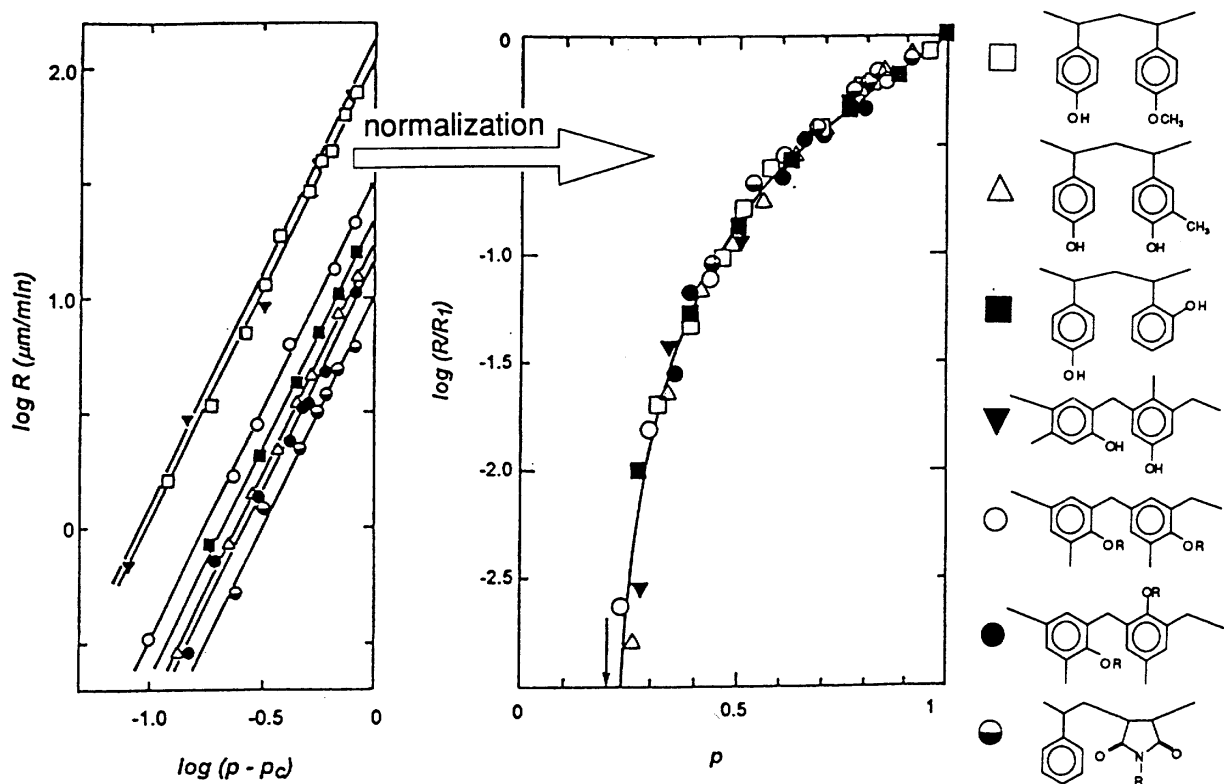


Abbildung 43: Bestätigung der quadratischen Abhängigkeit ($p-p_c$) für sieben verschiedene Harze, durch die Normierung erhält man eine dimensionslose Masterkurve (rechts), entnommen aus [Yeh93]

Da die verschiedenen Harzgruppen ein derart ähnliches Verhalten aufweisen, besteht die Möglichkeit, den Zusammenhang aus Gleichung Gl.5.1-1 zu verallgemeinern, indem er in dimensionsloser Form dargestellt wird. Dazu wird die Auflösungsrate R für jede Gruppe auf einen Referenzwert R_1 normiert, der für die Zusammensetzung mit der höchsten Dichte an hydrophilen Gruppen ($x = 1$) ermittelt wurde. Wenn R_1 die Auflösungsrate des Referenzharzes unter den gegebenen experimentellen Bedingungen angibt, wird aus Gleichung Gl.5.1-1 für dieses Harz

$$\log R_1 = \text{const} + 2 \cdot \log(1 - p_c). \quad \text{Gl.5.1-3}$$

Das Verhältnis der Auflösungsrate eines beliebigen Harzes (Perkulationsparameter p) zu derjenigen des Referenzharzes (Perkulationsparameter 1) erfüllt dann folgende Beziehung:

$$\log \frac{R}{R_1} = 2 \cdot \log \frac{p - p_c}{1 - p_c} \quad \text{Gl.5.1-4}$$

Für die Perkolationschwelle von $p_c = 0,2$ wird aus Gl.5.1-4 eine dimensionslose Masterkurve (Abbildung 43).

$$\log \frac{R}{R_1} = 0,194 + 2 \cdot \log(p - 0,2) \quad \text{Gl.5.1-5}$$

Die Gleichung Gl.5.1-5 ist in der Abbildung 43 rechts als durchgezogene Kurve enthalten, zusätzlich sind alle experimentellen Meßpunkte der Untersuchung [Yeh93] eingetragen. Es ist ersichtlich, daß die Masterkurve für alle untersuchten Harze Gültigkeit besitzt. Diese extrem gute Beschreibung des Entwicklungsprozesses sehr unterschiedlicher Systeme, ist Anlaß, dieses Modell auch auf den Einfluß des Lösungsmittelrestes zu übertragen.

Durch die Messung der Entwicklungsrate für AZ4562 sollen bezogen auf die Masterkurve die benötigten Parameter des Perkolationsmodells bestimmt werden, so daß man eine Entwicklungsratfunktion für die Simulation erhält.

5.2 Herleitung der Entwicklungsratefunktion für AZ4562

Die Wirkungsweise des DNQ-Inhibitors und seines Photolyseproduktes (ICA) ist aufschlußreich für das Verständnis des Einflusses, den das Lösungsmittel auf die Auflösung von Novolak ausübt. Der Erhöhung der Auflösungsrate durch das Photolyseprodukt ICA liegt ein entsprechender Mechanismus zugrunde: Das ICA stellt als Carbonsäure zusätzliche hydrophile Orte dar, und deshalb wird die Dichte der zugänglichen hydrophilen Orte jenseits der Perkolationschwelle erhöht.

Das vorhandene Restlösungsmittel (PGMEA) im Resist reagiert bei der Entwicklung zu Alkohol und Essigsäure (Abbildung 32), die wie ICA auch dafür sorgen, daß die Dichte der hydrophilen Orte erhöht wird. Die Experimente zeigen, daß die Entwicklungsrate mit zunehmender Lösungsmittelkonzentration steigt [Mono94, Schul95]. Dieser Einfluß führt zur Erhöhung der Gesamtperkolation. Analog zur Wirkungsweise des Photolyseproduktes ICA wird für das Lösungsmittel eine lineare Erhöhung des Perkolationsparameters mit der Lösungsmittelkonzentration angenommen.

Die Erniedrigung der Dichte der hydrophilen Orte durch den DNQ-Inhibitor kann mit einer Änderung des Perkolationsparameters $p=ax+b$ der Masterkurve (reiner Novolak x_0) um $-x_{DNQ}$ beschrieben werden, wobei die Änderung proportional zum Anteil der photoaktiven Komponente ist [Damm93]. Analog dazu erhöht sich der Perkolationsparameter des reinen Novolaks um $+x_{ICA}$ für den belichteten Resist und um $+x_{LM}$ für das vorhandene Lösungsmittel. R_{ICA} und R_{DNQ} werden als Randbedingungen für die Masterkurve (Abbildung 43) bestimmt, indem die Entwicklungsrate der unbelichteten und der vollbelichteten Proben aufgenommen wird. Demnach kann die Entwicklungsrate in folgender Form angegeben werden:

$$R_{AZ4565} = Const [p - p_c]^2 = Const [ax + (1-a) - p_c]^2 \quad \text{Gl.5.2-1}$$

mit $x = x_0 + f(C_{DNQ}) + f(X_{LM})$ ergibt

$$R_{AZ4562} = Const [a \{x_0 + f(C_{DNQ}) + f(X_{LM})\} + (1-a) - p_c]^2 \quad \text{Gl.5.2-2}$$

x_{ICA} und x_{DNQ} ergeben zusammen eine Funktion $f(C_{DNQ})$, die von der DNQ-Konzentration abhängt. Die Funktionen $f(C_{DNQ})$ und $f(X_{LM})$ sowie der Parameter $Const$ müssen mit Hilfe der Masterkurve (Gl.5.1-5) und der Experimente (siehe später) bestimmt werden.

5.3 Messung der Entwicklungsrate

5.3.1 Meßmethode

Im Rahmen einer Diplomarbeit [Mono94] wurde die experimentelle Einrichtung zur Messung der Entwicklungsrate aufgebaut. Während ein beschichteter Siliziumwafer in Entwicklerlösung getaucht wird, wird die Abnahme der Schichtdicke des Resistfilms nach einer Interferenzmethode [Konn75] aufgenommen. Dazu wird der Strahl eines He-Ne-Lasers ($\lambda = 633 \text{ nm}$) senkrecht auf die Resistschicht gerichtet (Abbildung 44).

Der an der Oberfläche des Substrates reflektierte Strahl ist gegenüber dem an der Resistoberfläche reflektierten Strahl phasenverschoben. Die Phasenverschiebung ist von dem Produkt aus Brechungsindex n_R und Dicke d der Schicht abhängig. Durch die Überlagerung der beiden Strahlen ergeben sich in der reflektierten Intensität Minima und Maxima. Die Zeit Δt zwischen zwei benachbarten Extrema entspricht der Schichtdickenänderung Δd :

$$\Delta d = \frac{\lambda}{2n_R} = \frac{633 \text{ nm}}{2 * 1,587} = 199,43 \text{ nm} \quad \text{Gl.5.3-1}$$

Der Brechungsindex n_R des Resists beträgt laut Hersteller 1,587 bei der Wellenlänge 633nm. Wenn ausschließlich die reflektierte Intensität gemessen wird, verrauschen Schwankungen in der Intensität des Lasers das Interferenzsignal beträchtlich. Um das Rauschen zu verringern, wurde in den Strahlengang ein Strahlteiler eingebracht, der einen Referenzstrahl in eine Monitordiode ablenkt (Abbildung 44). Das Interferenzsignal wird durch eine zweite Photodiode aufgenommen. Die Photoströme beider Dioden werden verstärkt und die resultierenden Spannungen an die Eingänge eines Dividierers gelegt. Der Dividierer liefert ein Signal, aus dem die zeitlichen Intensitätsschwankungen des Lasers entfernt sind. Die Intensitätswerte werden mit einer Meßwerterfassungskarte in einen PC eingelesen.

Die Justierung des beschichteten Wafers ist ohne weitere Maßnahmen problematisch, weil die Position des reflektierten Strahls vor der Meßdiode nach dem Einfüllen des Entwicklers nicht dieselbe ist wie vor dem Einfüllen. Um dieses Problem, das aufgrund der unterschiedlichen Brechzahlen von Luft und Entwicklerlösung auftritt, zu umgehen, wurde ein Entwicklungsbehälter mit folgender Funktion angefertigt: Er enthält einen paßgenauen Einsatz, der nach dem Herausnehmen in die gleiche Stellung wieder eingelegt werden kann. Zunächst wird ein unbeschichteter Wafer, der auf dem Einsatz befestigt ist, in der Entwicklerlösung vorjustiert. Der unbeschichtete Wafer kann nun gegen einen beschichteten Wafer ausgetauscht werden, ohne daß eine weitere Justierung erfolgen muß.

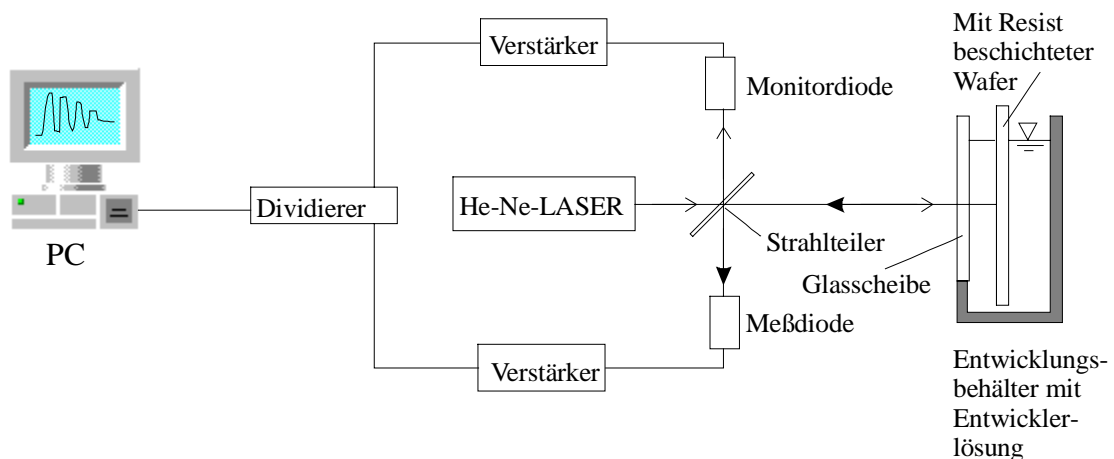


Abbildung 44: Aufbau zur Messung der Entwicklungsrate.

Eine typische Interferenzmessung während der Entwicklung von $10\mu\text{m}$ dicken Schichten ist in Abbildung 45 dargestellt. Die Probe wurde in einer $0,28$ molaren KOH-Lösung (AZ400K) bei Raumtemperatur (23°C) entwickelt. Davor wurde die Probe mit der Belichtungs-dosis $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ belichtet. Während der Entwicklung beobachtet man ein sinusförmiges Signal der LASER-Stralintensität über der Zeit, die durch Schichtdickenabnahme verursacht wird (Bild oben Abbildung 45). Mit der Gleichung 5.3-1 läßt sich die zeitlich ändernde Intensität auf die Schichtdickenabnahme pro Zeit Δt und somit auf die Entwicklungsrate zurückführen. Δt ist die Zeit, die dafür benötigt wird, um eine Schicht Δd zu entwickeln, und der Zeitdifferenz zwischen zwei Maxima entspricht.

In der Abbildung 45 (Bild mitte) ist die Entwicklungsrate in Abhängigkeit von der Schichttiefe dargestellt. Die fallende Tendenz der Entwicklungsrate mit zunehmender Schichttiefe deutet daraufhin, daß diese Probe nicht vollständig belichtet wurde und noch photoaktive Komponenten im Resist vorhanden sind. Die Abbildung 45 (Bild unten) zeigt die Schichtdickenabnahme über der Zeit.

Bei weiteren Meßreihen wurde die Belichtungsdosis von 0 bis $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ variiert.

Die Konzentrationsverteilung der photoaktiven Komponenten wurde anhand der gegebenen Belichtungsdosis und Schichtdicke rechnerisch ermittelt.

Die Entwicklungsrate in einer Schichttiefe wurde der entsprechenden, berechneten Konzentration der photoaktiven Komponente zugeordnet, so daß sie in Abhängigkeit von der Konzentration der photoaktiven Komponente angegeben werden kann. Die Trocknungsbedingung wurde so gewählt, daß man den Einfluß des Restlösungsmittels auf die Entwicklung untersuchen konnte. Das Lösungsmittelkonzentrationsprofil wurde bei der gegebenen Trocknungsbedingung theoretisch ermittelt (Kapitel 3).

Durch die Anpassung der Perkolationsparameter der Gl. 5.2-2 bei gegebenen DNQ- und Lösungsmittelkonzentrationsverteilungen mit der gemessenen Entwicklungsrate, die in Abhängigkeit von der Schichttiefe ($R=f(z)$) ermittelt wurde, konnte eine Funktion angegeben werden, die von der lokalen DNQ- und Lösungsmittelkonzentration im Resist abhängt ($R=f(M[x,z],LM[z])$).

Die Entwicklungstemperatur und Entwicklerkonzentration wurden bei den Messungen zu den jeweiligen Dosiswerten zusätzlich variiert.

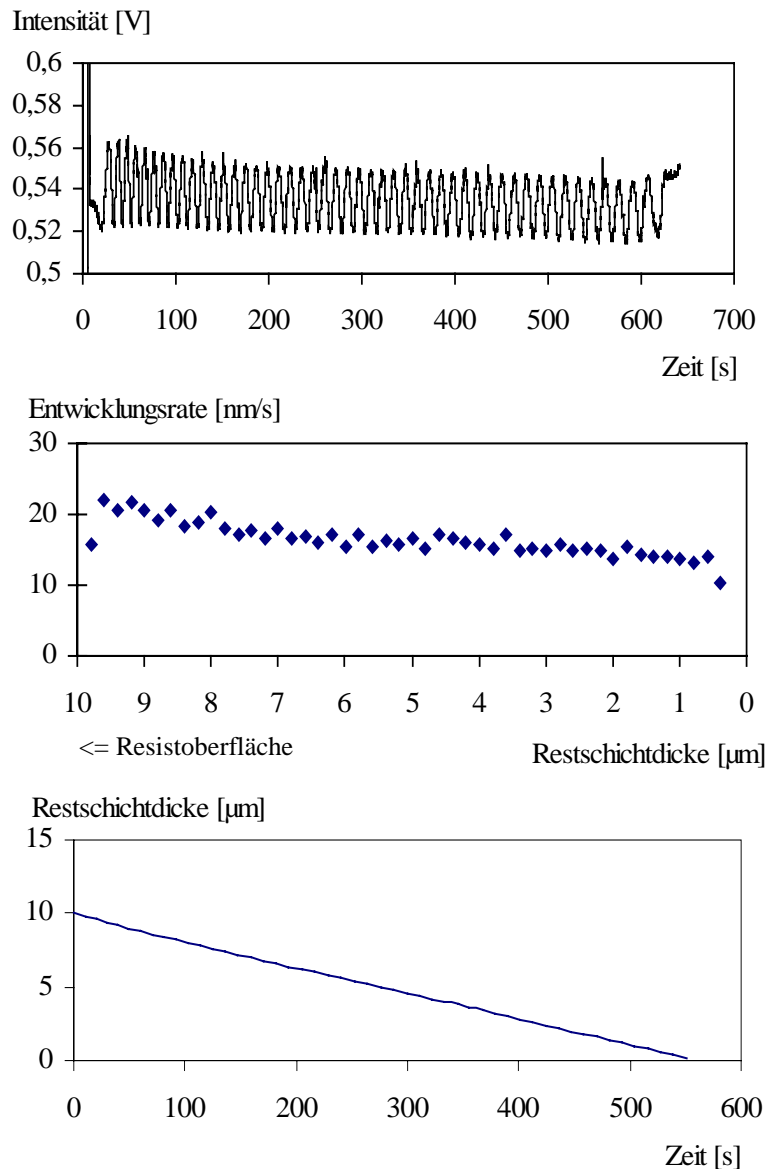


Abbildung 45: Messung der Entwicklungsrate mit der Interferenzmethode: Oben: Intensitätsverlauf über die Zeit, Mitte: Entwicklungsrate in Abhängigkeit der Schichttiefe, Unten: Schichtdickenabnahme über der Zeit

In der Abbildung 46 sind die experimentell ermittelten Entwicklungsraten gegen die normierte DNQ-Konzentration dargestellt.

Die durchgezogene Kurve entspricht der angepaßten Entwicklungsratefunktion nach Gleichung Gl.5.2-2 bei einer konstanten Lösungsmittelbeladung von $X_{LM}=0,15\text{kg/kg}$. Die Meßpunkte in der Abbildung 46 setzen sich aus mehreren Messungen zusammen, wobei die Proben mit verschiedenen Dosiswerten belichtet wurden. Die Messungen der Entwicklungsrate bei verschiedenen Dosiswerten sind gegen die Schichttiefe in der Abbildung 47 dargestellt. Die Entwicklungsrate der nicht belichteten Probe – auch Dunkelabtrag genannt – beträgt unter 1nm/s . Mit zunehmender Dosis steigt die Entwicklungsrate, so daß die Entwicklungsrate mit zunehmenden

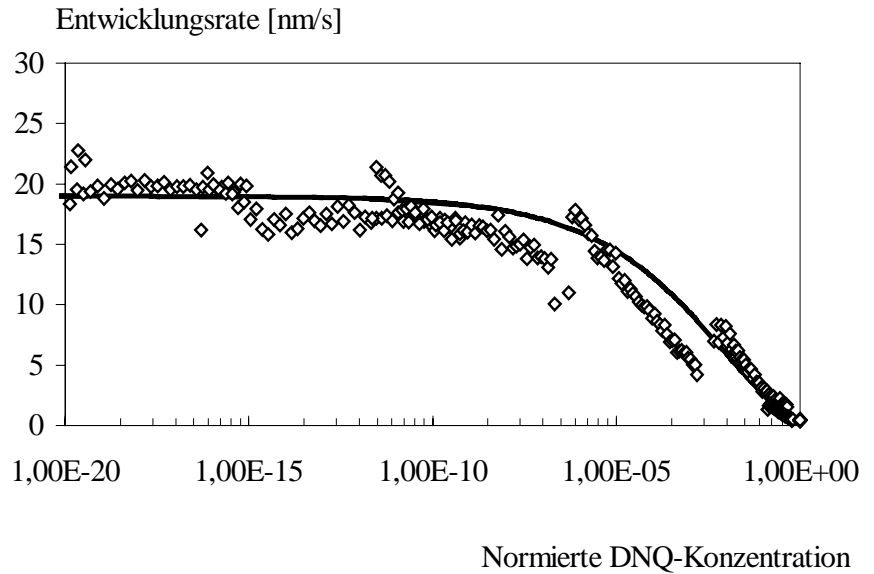


Abbildung 46: Experimentell ermittelte Entwicklungsrate, die von der Konzentration der photoaktiven Komponenten abhängt. Entwicklungstemperatur: 23°C , Entwicklerkonzentration: $0,28\text{Mol}$ ($\text{H}_2\text{O}:\text{AZ400K}=4:1$). Die durchgezogene Kurve entspricht die Entwicklungsratefunktion Gl.5.3-2 bei $X_{LM}=0,15\text{kg/kg}$.

Die Entwicklungsrate der nicht belichteten Probe – auch Dunkelabtrag genannt – beträgt unter 1nm/s . Mit zunehmender Dosis steigt die Entwicklungsrate, so daß die Entwicklungsrate mit zunehmenden

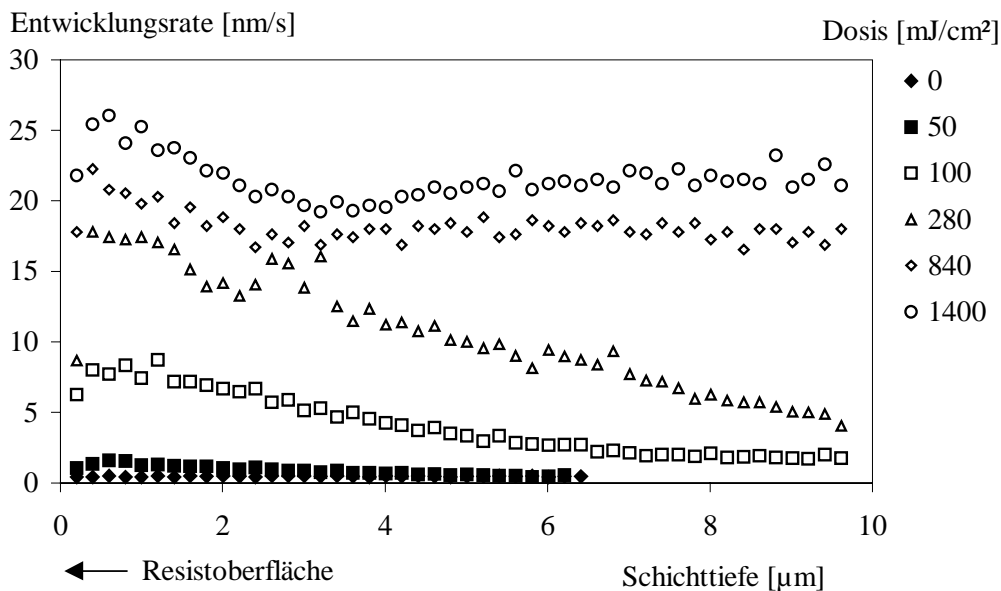


Abbildung 47: Entwicklungsrateverlauf über die Schichttiefe bei verschiedenen Dosiswerten

Schichttiefe abnimmt. In diesem Fall ist der Resist unterbelichtet. Wenn der Resist mit ausreichender Dosis durchbelichtet wurde, müßte die Entwicklungsrate am höchsten und über der Schicht-

tiefe konstant werden. In der Abbildung 47 dargestellte Entwicklungsraten bei Dosiswerten von 840 und 1400mJ/cm² zeigen jedoch eine Erhöhung im Bereich der Oberfläche. Diese Erscheinung kann darauf zurückgeführt werden, daß die Resistoberfläche am Anfang der Entwicklung erst angelöst wird und aufquillt. Dadurch erfährt der Resist zunächst eine Schichtdickenzunahme, die bei der Interferenzmessung als höhere Entwicklungsrate interpretiert wird. Der Belichtete Resist quillt stärker als der unbelichtete. Die langsamere Entwicklungsrate am Anfang bei der Anlösung des Resists ist bei jeder Messung deutlich zu erkennen.

Mit den Kenntnissen der theoretisch ermittelten Lösungsmittel- und DNQ-Konzentrationsprofilen konnten die Parameter der Entwicklungsratefunktion (Gl.5.2-2) ermittelt werden, indem jede Entwicklungsratemessung bei der Anpassung berücksichtigt wurde.

5.3.2 Anpassung der Perkulationsparameter für die Entwicklungsrate

Die Entwicklungsrate muß sich nach dem Perkulationsmodell entlang der Masterkurve (Gl.5.1-5) bewegen. Bei vorgegebenen Dosiswerten und Trocknungsbedingungen lassen sich die DNQ- und Restlösungsmittelkonzentrationsverteilung berechnen (siehe Kap.3 und 4). Mit diesen berechneten Verteilungen wurden die Parameter der Entwicklungsratefunktion (Gl.5.2-2) angepaßt. Die Parameter *Const*, *a* und *x₀* wurden so gewählt, daß beim Vergleich der berechneten Entwicklungsrate mit den gemessenen (z.B. Abbildung 47) am besten übereinstimmt. Die Größenordnung der Parameter *a* und *x₀* wurde aus der Literatur [Yeh93] entnommen. Die Gesamtperkolation *p* muß kleiner oder gleich eins sein und die Entwicklungsrate soll durch die Normierung mit der Entwicklungsrate eines Referenzharzes (Gl.5.1-3) auf der Masterkurve (Gl.5.1-5) liegen. Wenn die Entwicklungsratefunktion (Gl.5.2-2) mit der Masterkurve und mit den Experimenten verglichen wird, erhält man die folgenden Parameter: als konstanter Vorfaktor *Const*=110nm/s, *a*=1,19, *x₀*=0,34, die Funktion $f(C_{DNQ})=0,34+0,11(\exp(-M^{0,2})-0,367)$ und $f(X_{LM})=0,05X_{LM}$, wenn *M* die normierte DNQ-Konzentration und *X_{LM}* die lokale Lösungsmittelbeladung darstellen. Damit ergibt sich die Entwicklungsratefunktion in der Gleichung Gl.5.3-2

$$R_{AZ4562} / nm/s = \frac{110}{Const} \left[\frac{1,19}{a} \left\{ \frac{0,34}{x_0} + \underbrace{0,11(\exp(-M^{0,2})-0,367)}_{x_{DNQ}} + \underbrace{0,05X_{LM}}_{x_{LM}} \right\} + \frac{(1-1,19)-0,2}{1-a} \frac{1}{P_C} \right]^2 \quad \text{Gl.5.3-2}$$

Der Restlösungsmittelinfluß von PGMEA wurde linear mit der berechneten lokalen Lösungsmittelbeladung mitberücksichtigt. Die Gl.5.3-2 gilt allerdings nur für die Entwicklung bei 23°C in einer 0,28 molaren KOH-Lösung.

Die Abweichung der Entwicklungsrate durch die Temperatur- und Entwicklerkonzentrationsänderung ist ein äußerer Einfluß, der keine Störung des Perkulationsfeldes verursacht. Die Entwicklung des Photoresists ist eine chemische Reaktion, deren Geschwindigkeit von der Temperatur ab-

hängt. Die Temperaturänderung erhöht oder erniedrigt lediglich die Reaktionsgeschwindigkeit und führt nicht zur Änderung der Dichte der hydrophilen Orte.

Gleiches gilt im Falle einer Konzentrationsänderung der Entwicklerlösung. Mit der konzentrierten Entwicklerlösung (1,4 Mol/Liter) läßt sich ohne Weiteres ein unbelichteter Resist lösen. Sie wird häufig zum Strippen verwendet. Dieser Einfluß läßt sich mit der Perkolationstheorie nicht erklären.

Die beiden Einflüsse können nur sekundär das Perkulationsfeld stören. Sie sind auf eine Änderung der Diffusion der DNQ- und Lösungsmittelkonzentration im Polymergitter zurückzuführen, auf die im Rahmen dieser Arbeit nicht eingegangen wird. Die Einflüsse der Temperatur und Entwicklerkonzentration können durch die Anpassung der Konstante in der Gleichung Gl.5.2-4 berücksichtigt werden.

$$Const = f(T, C_{KOH}) \quad \text{Gl.5.3-3}$$

5.3.3 Temperaturabhängigkeit der Entwicklungsrate

Die Messung der Entwicklungsrate erfolgte zunächst bei Raumtemperatur (23°C). Da die Messungen in einem klimatisierten Labor stattfand, konnte die Entwicklungstemperatur bei Raumtemperatur als konstant 23°C angenommen werden. Die Messungen bei höheren Temperaturen (25 und 30°C) führten zu nicht reproduzierbaren und kaum auswertbaren Ergebnissen. Der belichtete Resist quillt bei der Entwicklung sehr stark, so daß die Messung mit der Interferenzmethode nicht geeignet ist. Es konnte lediglich eine erhöhte Entwicklungsgeschwindigkeit (bei 30°C etwa doppelt so schnell) festgestellt werden.

Die Entwicklungsrate des unbelichteten Resists liegt etwa zwei bis dreimal so hoch, wenn er bei 30°C anstatt bei Raumtemperatur entwickelt wird. Das bedeutet bei der Strukturierung des Resists ein zu hoher Maßverlust der unbelichteten Strukturen. Somit scheint die Entwicklung bei höheren Temperaturen als Raumtemperatur für den Resist nicht sinnvoll zu sein.

5.3.4 Abhängigkeit von der Entwicklerkonzentration

Die Entwicklungsrate hängt sehr stark von der Konzentration des Entwicklers ab. Mit zunehmender Entwicklerkonzentration (KOH-Ionen) erwartet man eine höhere Entwicklungsrate. Der konzentrierte Entwickler (AZ400K 1,4molar) wurde mit destilliertem Wasser 1:3, 1:4 und 1:5 verdünnt. Die Mischung aus AZ400K und Wasser 1:3 entspricht 0,35mol, 1:4 0,28mol und 1:5 0,23mol.

Durch die Anpassungen der Gleichung Gl.5.3-3 mit den Experimenten bei verschiedenen Entwicklerkonzentrationen konnten die folgenden Werte für die Konstante *Const* in der Gl.5.3-2 zuge-

ordnet werden: $Const=110nm/s$ bei 0,28mol, $Const=200nm/s$ bei 0,35mol und $Const=50nm/s$ bei 0,23mol.

Die Entwicklung in einem 0,35 molaren Entwickler führt zu hoher Abtragsrate – auch für den unbelichteten Resist. Dagegen dauert die Entwicklung bei der 0,23 molaren Konzentration sehr lange, wobei sie dem Maßverlust entgegenwirken würde.

6 Strukturprofilsimulation in der optischen Lithographie

Die in den vorherigen Kapiteln dargestellten Untersuchungen führten zur Bestimmung des Restlösungsmittelkonzentrationsprofils durch Trocknungssimulation und der Konzentrationsverteilung der photoaktiven Komponente durch Belichtungssimulation, die die wesentliche Einflußgröße für die Entwicklung darstellen. Um die Strukturprofile zu simulieren, muß der Entwicklungsvorgang mathematisch umgesetzt werden, wobei die genannten Einflußgrößen die Entwicklungsratefunktion beinhalten. Im Folgenden wird eine Methode beschrieben, die es erlaubt, die Entwicklung in einem zweidimensionalen Raum zu simulieren.

6.1 Entwicklungssimulation

6.1.1 Theoretische Umsetzung des Entwicklungsvorgangs

Für die Simulation des Entwicklungsvorgangs benötigt man eine Entwicklungsratefunktion, die hier mit der Gleichung Gl.5.3-2 gegeben ist. Diese Funktion ist gemäß der Dimension eine Geschwindigkeit, die nicht direkt von der Geometrie der Resiststruktur abhängt. Die Parameter für die Entwicklungsrate sind durch die Lösungsmittel- und DNQ-Konzentration gegeben, die wiederum vom Ort des Resists abhängt.

Für die Entwicklungssimulation wird der Querschnitt der Resistschicht betrachtet. Die Schnittfläche wird in kleine Zellen unterteilt, die die Information über die Lösungsmittel- und DNQ-Konzentrationen enthalten. Dabei gibt es in der zweidimensionalen Schnittfläche keine ausgezeichneten Entwicklungsrichtungen und es muß bei einer rechnerischen Simulation die Orientierung der Oberflächenelemente verfolgt werden. Die momentane Richtung, in der die Entwicklung mit dem Betrag der Entwicklungsratefunktion wirkt, steht senkrecht auf der momentanen lokalen Resistoberfläche.

Für die Simulation des Entwicklungsvorgangs wurde im Rahmen dieser Arbeit das Kettenmodell verwendet, bei dem die freie Oberfläche durch eine Kette von Punkten beschrieben wird. Jeder dieser Punkte wird in einem Zeitintervall um eine Strecke in den Resist bewegt, deren Länge (Betrag der Entwicklungsratefunktion) durch die lokale Lösungsgeschwindigkeit bestimmt wird und deren Richtung senkrecht auf der mit Hilfe der Nachbarpunkte gebildeten Oberflächenorientierung steht.

Das Kettenmodell erweist sich für die Lithographie als besonders vorteilhaft, weil die Länge der Kettenglieder nach jedem Zeitintervall an die zeitliche Entwicklung der Struktur angepaßt werden

kann. Ferner erfolgen die rechnerunterstützten Berechnungen im Vergleich zu anderen Modellen²⁴ sehr zügig und weniger speicherintensiv. Aus diesen Gründen wurde für die Struktursimulation ein Programm auf der Basis des Kettenmodells erstellt.

6.1.2 Entwicklungssimulation mit dem Kettenmodell

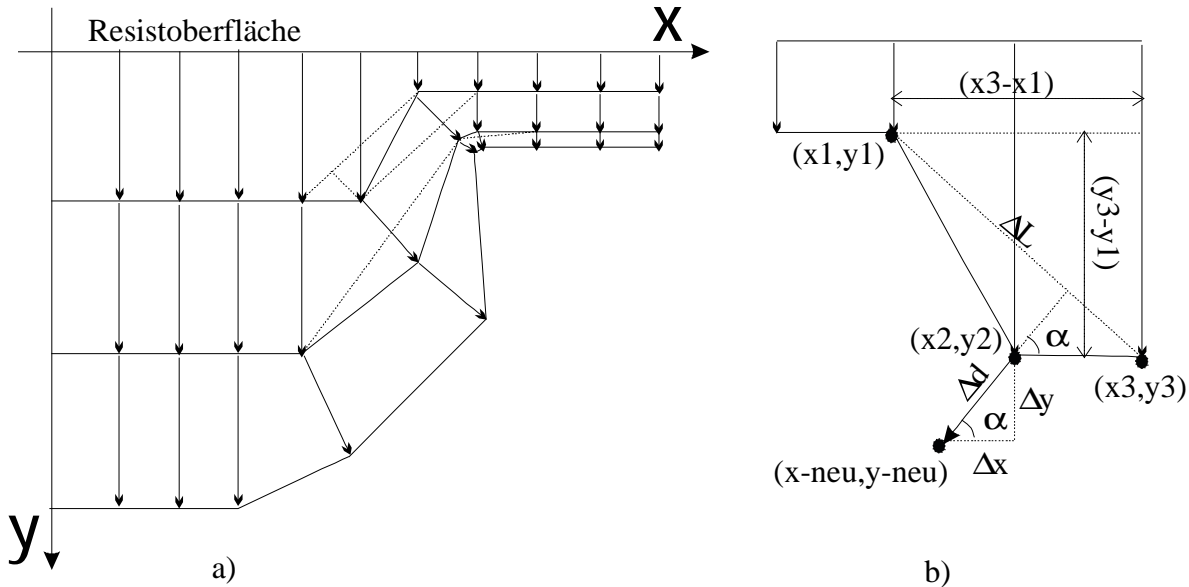


Abbildung 48: a) Schematischer Verlauf einer Entwicklungssimulation nach dem Kettenmodell, b) Bestimmung der Entwicklungsrichtung und der neuen Position mit Hilfe der Koordinaten der Nachbarpunkte

Der Entwicklungsvorgang nach dem Kettenmodell ist in der Abbildung 48 schematisch dargestellt. Um ein Punkt ausgehend von der Position (x_2, y_2) in Richtung $(x_{\text{neu}}, y_{\text{neu}})$ zu bewegen, werden die Positionen der Nachbarpunkte (x_1, y_1) und (x_3, y_3) benötigt.

Der Bewegungsvektor in Richtung $(x_{\text{neu}}, y_{\text{neu}})$ steht senkrecht zu der Verbindungslinie von (x_1, y_1) und (x_3, y_3) . Mit der Länge ΔL und mit dem Winkel α lassen sich die beiden Beträge Δx und Δy ausrechnen. Die Länge des Vektors ergibt sich aus dem Produkt der Entwicklungsrate R_{AZ4562} mit dem Zeitintervall Δt .

$$\text{Mit } \Delta L = \sqrt{(x_3 - x_1)^2 + (y_3 - y_1)^2}, \quad \text{Gl.6.1-1}$$

$$\sin \alpha = \frac{x_3 - x_1}{\Delta L}, \quad \cos \alpha = \frac{y_3 - y_1}{\Delta L}, \quad \text{Gl.6.1-2}$$

²⁴ Zellen- und Strahlenmodell

$$\Delta x = \cos \alpha \cdot \Delta d, \quad \Delta y = \sin \alpha \cdot \Delta d \quad \text{und} \quad \text{Gl.6.1-3}$$

$$\Delta d = R_{AZ4562} [M(x, y), X_{LM}(x, y), T, C_{KOH}] \cdot \Delta t \quad \text{Gl.6.1-4}$$

folgt die neue Position (x_{neu}, y_{neu}) :

$$x_{neu} = x_2 - \Delta x \quad \text{und} \quad y_{neu} = y_2 + \Delta y \quad \text{Gl.6.1-5}$$

Die DNQ- und Lösungsmittelkonzentrationsverteilung sind ortsabhängig und werden vorher bestimmt. Da die Position (x, y) nicht diskrete, sondern beliebige Koordinaten, annehmen kann, müssen die in die einzelnen Zellen zugeordneten DNQ-Konzentration $M(x, y)$ und Lösungsmittelkonzentration $X_{LM}(x, y)$ bei den Berechnungen interpoliert werden. Das Zeitintervall Δt muß klein genug gewählt werden, damit bei der Simulation keine Instabilität der Berechnung auftritt. Beim zu groß gewählten Zeitintervall Δt würde der Entwicklungsschritt zu groß werden, so daß ein verfälschtes Strukturprofil entstehen würde und im Übergangsbereich der belichteten und unbelichteten Zone, wo ein steiler DNQ-Konzentrationsgradient (Abbildung 42) in horizontaler Richtung herrscht, die Berechnung einen inkorrekten Richtungsvektor liefert. Dieses Problem tritt verstärkt im Bereich der Oberfläche auf, wo der Beitrag des steilen Konzentrationsgradienten (Abbildung 28) des Lösungsmittels in vertikaler Richtung hinzukommt. Für die möglichst gute Profilsimulation sollte daher mit kleinem Zeitintervall ($\Delta t \leq 1$ Sekunde) gerechnet werden.

Es ist einleuchtend, daß die Gesamtsimulation des Trocknungs-, Belichtungs- und Entwicklungsprozesses erheblichen Rechenaufwand erfordert, so daß hier nur ausgewählte Fälle berechnet werden können. Die Optimierung der Simulationsalgorithmen zur Verkürzung der Rechenzeiten, extrem genaue Berechnungen des Strukturprofils, absolute Sicherung der Rechenstabilität sowie anwenderfreundliche Programmierung der Benutzeroberfläche standen im Rahmen dieser Arbeit nicht im Vordergrund.

Die Ergebnisse der Strukturprofilsimulation werden im Folgenden dargestellt.

6.2 Ergebnisse der Strukturprofilsimulation

6.2.1 Lösungsmiteleinfluß

In der Abbildung 49 sind die Ergebnisse der Profilsimulation dargestellt, bei denen der Einfluß des Lösungsmittels deutlich wird. Eine $10\mu\text{m}$ dicke Resistschicht wurde unterschiedlich lange getrocknet und solange entwickelt, bis der Resist durchentwickelt wurde.

Die Entwicklungszeiten betragen 500 Sekunden bei 5 Minuten Trocknung bis 650 Sekunden bei 240 Minuten. Die Entwicklungssimulation ohne Berücksichtigung des Lösungsmittels ($X_{LM}(x, y) = 0$) dauerte bei der Entwicklung 830 Sekunden, was auf jeden Fall nur als theoretisch anzusehen ist,

da man das Lösungsmittel im Realfall nicht vollständig austreiben kann. Die Maskenkante endete bei der Belichtung an der Stelle $x=5\mu\text{m}$. Der Proximityabstand betrug $0,5\mu\text{m}$ und die Lichtdosis $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$.

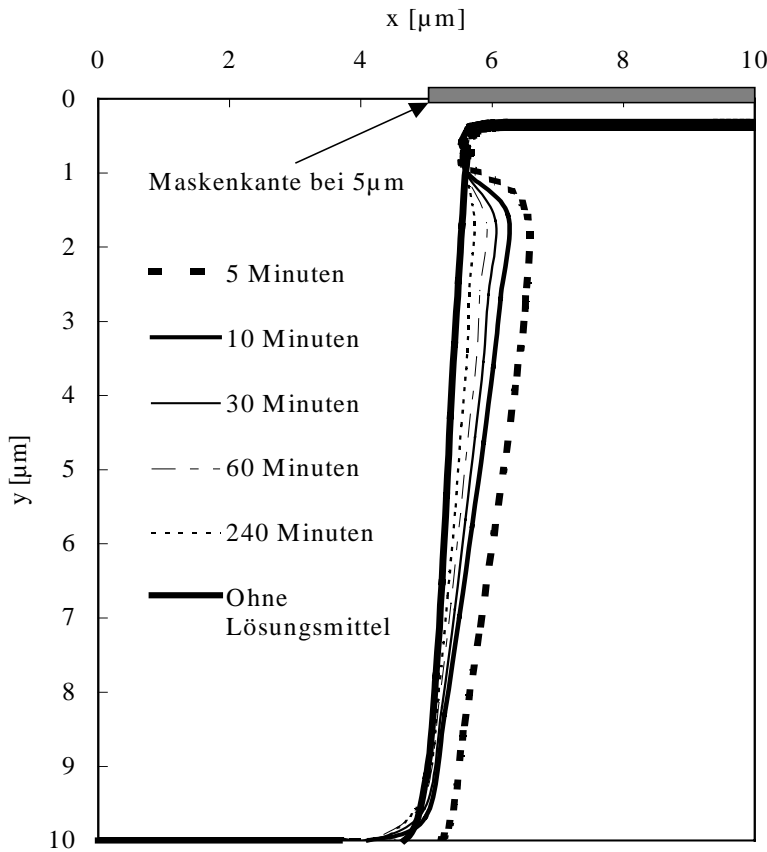


Abbildung 49: Strukturprofilsimulation in Abhängigkeit der Trocknungszeiten. Eine $10\mu\text{m}$ dicke Resistschicht wurde unterschiedlich lange getrocknet und solange entwickelt, bis der Resist durchentwickelt wurde. Die Dosis betrug $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$.

Der geringere Anteil an Lösungsmittelkonzentration steiler wird. Der Dunkelabtrag der Resistoberfläche unterhalb der Maske läßt sich nicht vermeiden, da noch eine geringe Löslichkeit des unbelichteten Resists im Entwickler vorhanden ist und die Oberfläche am längsten der Entwicklerlösung ausgesetzt wird.

Mit zunehmender Trocknungsdauer ist der Dunkelabtrag (Entwicklung im unbelichteten Bereich) geringer. Im Fußbereich nimmt der Dunkelabtrag mit abnehmender Trocknungszeit nicht so stark ab, wie im oberen Bereich. Der Einfluß der zunehmenden photoaktiven Komponenten-Konzentration wirkt dort stärker als der des Lösungsmittels. Außerdem wird der untere Bereich weniger lang der Entwicklerlösung ausgesetzt.

Durch die Simulationsberechnungen mit den verschiedenen Trocknungsbedingungen konnte die anfänglich postulierte Aussage des Lösungsmittelinflusses und des taillierten Profils nachgewiesen werden.

Der geringere Anteil an Lösungsmittel wirkt sich vorteilhaft auf das Strukturprofil aus, das mit sinken-

6.2.2 Simulation der Kontrastkurve des Photoresists

Wie in Kapitel 2.2.3 erwähnt, zeigen sich unterschiedliche Prozeßbedingungen in Details der Kontrastkurve. Ein Vergleich der Simulation mit Experimenten soll nun als weiteren Beweis der Anwendbarkeit des vorgestellten Simulationsprogramms dienen.

Um den Kontrast des Resists zu bestimmen (Vgl. Kap. 2.2.3), wurden die Strukturprofile bei verschiedenen Dosiswerten eines $16\mu\text{m}$ dicken Resists mit der konstanten Entwicklungszeit von 1000

Sekunden nach einer Trocknungszeit von 5 Minuten simuliert. Dabei ist die Entwicklung in vertikaler Richtung von Interesse.

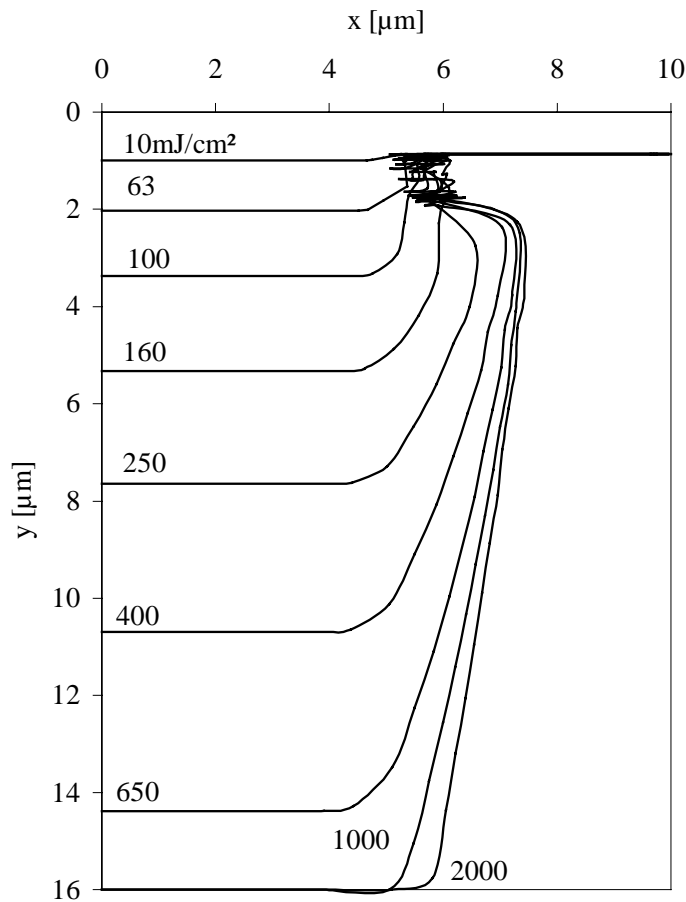


Abbildung 50: Strukturprofilsimulation von 16µm dickem Resist bei verschiedenen Dosiswerten zur Bestimmung des Kontrasts, 5 Minuten Prebake, 1000 Sekunden Entwicklungszeit, Maskenkante bei $x=5\mu\text{m}$.

Die Ergebnisse dieser Simulationen sind in der Abbildung 50 dargestellt. Die Strukturprofile zeigen, daß die Entwicklung in lateraler Richtung sehr ausgeprägt ist. Die Trocknungsdauer von 5 Minuten ist bei dieser Schichtdicke nicht ausreichend. Der Maßverlust beträgt nahezu $3\mu\text{m}$.

Die kritische Dosis, bei der der Resist durchentwickelt wird, liegt bei etwa $900\text{mJ}/\text{cm}^2$.

Wenn die Simulationen bei verschiedenen Trocknungszeiten durchgeführt und die Ergebnisse als Kontrastkurven dargestellt werden, erhält man Abbildung 51 für 16µm und Abbildung 52 für 55µm Schichtdicke.

Die Simulationsrechnungen der Kontrastkurven zeigen im Vergleich mit den Experimenten eine zufriedenstellende Übereinstimmung, die den Einfluß des Lösungsmittels bzw. der Trocknungsbedingung wiedergeben. Der Abfall der Kontrastkurve der Simulationsrechnung des 16µm dicken Resists erfolgt bereits im Bereich niedrigerer Dosiswerte als gemessen (Abbildung 51). Eine Begründung dafür kann die in der Literatur bekannte Oberflächeninhibition sein. Die Entwicklerlösung muß an der Resistoberfläche, die in direktem Kontakt mit Luft steht, zuerst einwirken und z.B. die Oberflächenspannung überwinden, bis sie dann schließlich an hydrophile Orte gelangt und das Resistmaterial abträgt. Bei einer dicken Probe wirkt sich dieser Effekt geringer aus, da die Entwicklung ohnehin sehr lang dauert. Dies wird in der Abbildung 52 deutlich, in der die Kontrastkurve einer 55µm dicken Probe dargestellt ist. Dort fällt die simulierte Kontrastkurve ebenso früher als die gemessene, aber aufgrund der hohen Schichtdicke hat der Oberflächeneffekt einen geringeren Einfluß.

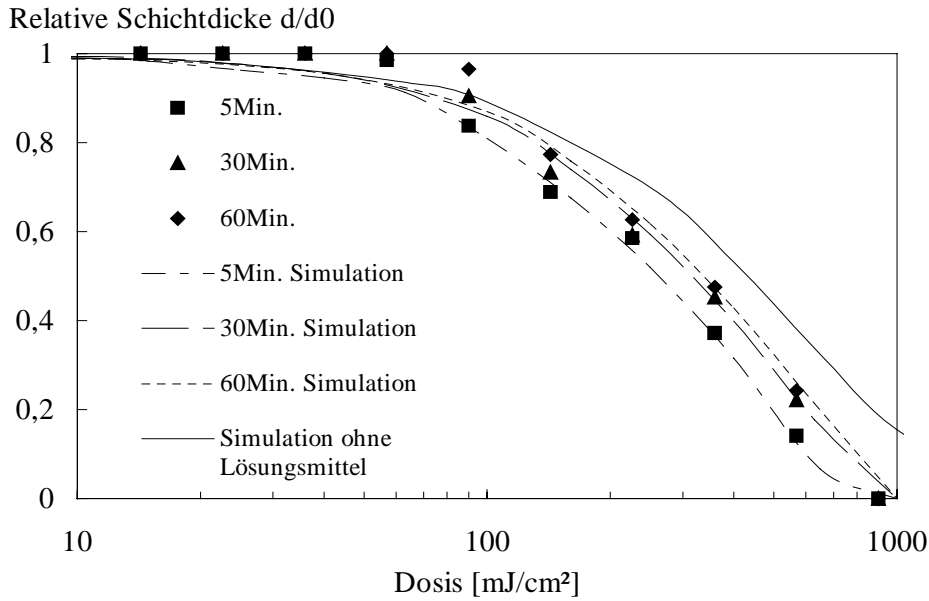


Abbildung 51: Kontrastkurven von $16\mu\text{m}$ dickem Resist im Vergleich der Simulation mit den Experimenten bei verschiedenen Trocknungszeiten und bei konstanter Entwicklungszeit von 1000 Sekunden.

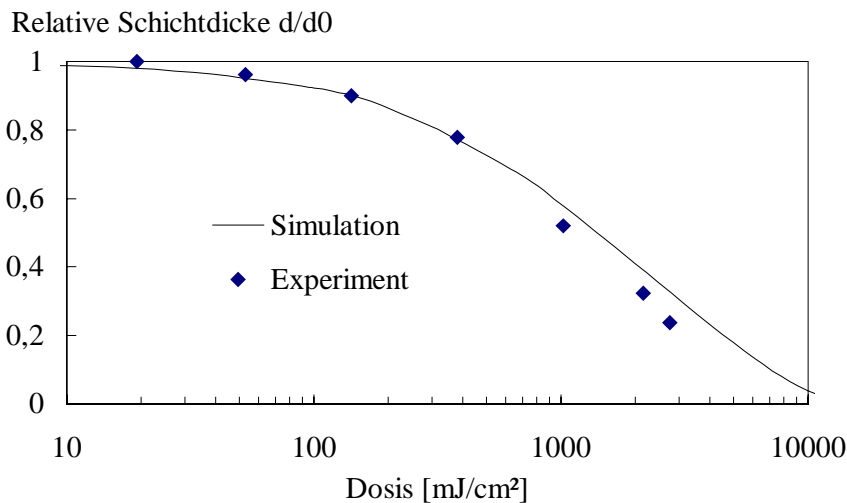


Abbildung 52: Kontrastkurve von $55\mu\text{m}$ dickem Resists, Trocknungszeit:30 Minuten, 3200 Sekunden Entwicklung.

Die gemessenen Kontrastkurven verlaufen bei verschiedenen Trocknungszeiten und konstanter Entwicklungszeit parallel, wobei die Proben mit kürzester Trocknungszeit am empfindlichsten zu sein scheinen. Während die Entwicklungsrate bei reduziertem Lösungsmittelgehalt kleiner wird, trägt die erhöhte Lösungsmittelkonzentration dazu bei, daß das Resistmaterial schneller abgetragen wird.

6.2.3 Vergleich der simulierten Strukturprofile mit den Experimenten

Im folgenden werden die Ergebnisse der Strukturprofilsimulationen mit den Strukturprofilen verglichen, die experimentell hergestellt wurden. Die bei den Simulationsrechnungen der Abbildung 53 verwendeten Prozeßparameter entsprechen denen der Experimenten. Die weißen Linien entsprechen Strukturprofilen der Simulationsrechnung. Im Hintergrund wurden die REM-Bilder der Strukturen unterlegt. Die Koordinatenachsen wurden so skaliert, daß die Maße der Achsen denen der REM-Aufnahmen entsprechen (vergl. Maßbalken der REM-Bilder).

Simuliert wurde jeweils nur eine Seite der Strukturen, da sie symmetrisch sein sollen. Die Schwarzen Balken am oberen Rand der Bilder stellen die horizontalen Positionen der Absorber beim Belichten dar (die Proximityabstände sind in den Bildern nicht dargestellt). Die Strukturhöhe der Proben betrug $17\mu\text{m}$, die Lichtdosis der Abbildung 53 I) und II) $1200\text{mJ}/\text{cm}^2$ und der Abbildung 53III) $6000\text{mJ}/\text{cm}^2$. Die zu betrachtende Linienbreite beträgt $7\mu\text{m}$ (Chrommaske), die auf den REM-Aufnahmen in der Mitte der Abbildung 53I) und rechts in den Abbildungen II) und III) zu sehen ist. Die auf den Bildern II) und III) dargestellten Proben wurden 60 Minuten lang getrocknet, die Probe vom Bild I) 5 Minuten. Die qualitativen Verläufe der simulierten Profile geben die reellen Profile außerordentlich gut wieder. Nur der Bereich der Oberfläche zeigt infolge der im Kapitel 6.1.2 erwähnten Berechnungsprobleme einen „flatternden“ Verlauf der Profile.

Die engste Stelle des Profils wandert mit zunehmender Trocknungsdauer nach unten. Die Dicke der ausgetrockneten Schicht im Bereich der Oberfläche des Resists nimmt zu, so daß sich die reduzierte Entwicklungsrate in diesem Bereich bemerkbar macht. Der Linienbreitenverlust nimmt mit zunehmender Trocknungsdauer ab. Die Breite der Struktur an der engsten Stelle beträgt bei 5 Minuten Trocknung (Bild I)) $4,6\mu\text{m}$ und bei 60 Minuten $5\mu\text{m}$ (Bild II)). Im Fußbereich der Strukturen nimmt die DNQ-Konzentration zu, so daß die Strukturbreite wieder zunimmt. Die erhöhte Lichtdosis führt zu weiterem Linienbreitenverlust. Die Breite der Struktur (Bild III)) an der engsten Stelle beträgt nur noch $2,6\mu\text{m}$. Diese Probe ist eindeutig überbelichtet, wobei das Strukturprofil steiler wird.

In der Abbildung 54 ist das Ergebnis der Strukturprofilsimulation für eine $64\mu\text{m}$ dicke Probe dargestellt. Dort soll der tendenzielle Verlauf des Strukturprofils und die Simulierbarkeit der dicken Probe gezeigt werden. Ob der Photoresist AZ4562 für dicke Schichten verwendet werden kann, hängt von der jeweiligen Anwendung ab. Es ist bedingt möglich Strukturen, die $100\mu\text{m}$ hoch sind, herzustellen. Man muß dabei mit sehr langer Trocknungs-, Belichtungs- und Entwicklungszeit rechnen. Die Trocknung einer $100\mu\text{m}$ dicken Probe würde 4 bis 5 Stunden dauern, um das Lösungsmittelgehalt unter 20% zu bringen.

Ohne Rücksicht auf die thermische Zersetzung des Resists während der langen Trocknung kann der Resist bei der Simulation ausreichend belichtet und entwickelt werden. Im Experiment wurde dagegen festgestellt, daß nach einer langen Trocknung für eine solche Probe eine unerwartet ho-

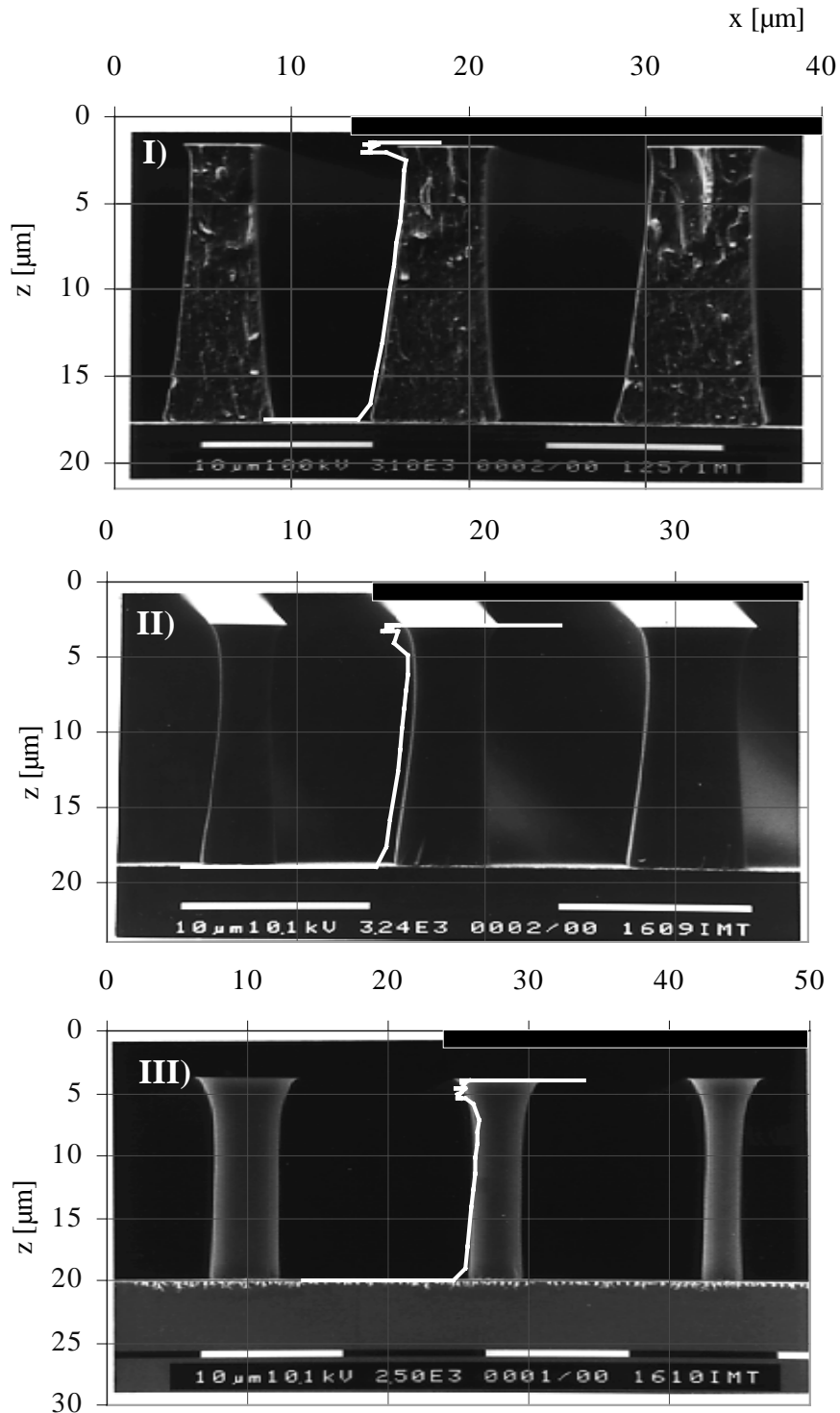


Abbildung 53: Vergleich der Simulation mit Experiment: I) 17 μm, 5 Minuten Trocknung, 1200 mJ/cm² Dosis, 460 Sekunden Entwicklung, II) wie I) jedoch 60 Minuten Trocknung, III) wie I) jedoch 60 Minuten Trocknung und 6000 mJ/cm² Dosis. Die Achsen wurden entsprechend den REM-Aufnahmen so skaliert, daß sie die richtige Maße tragen.

he Dosis und lange Entwicklungszeit benötigt wurden. Das deutet darauf hin, daß hier weitere Effekte beim Trocknen auftauchen, die nur mit weiteren Untersuchungen feststellbar sind.

Die gesamten Ergebnisse der Simulationsrechnungen zeigen, daß die Simulation gute Resultate auch für dicke Schichten liefert. Die Berücksichtigung des Restlösungsmittleinflusses für das Strukturprofil und mit den gemessenen Absorptionsparameter und der Entwicklungsrate stellt das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Simulationsprogramm ein sehr hilfreiches Werkzeug für die optischen Lithographie dar, das zwar auf die Anwendung von dem Photoresist AZ4562 begrenzt ist, dennoch liefert die hier angewandte theoretische Grundlage die Möglichkeit das Simulationsprogramm für weiteren Rests zu erweitern.

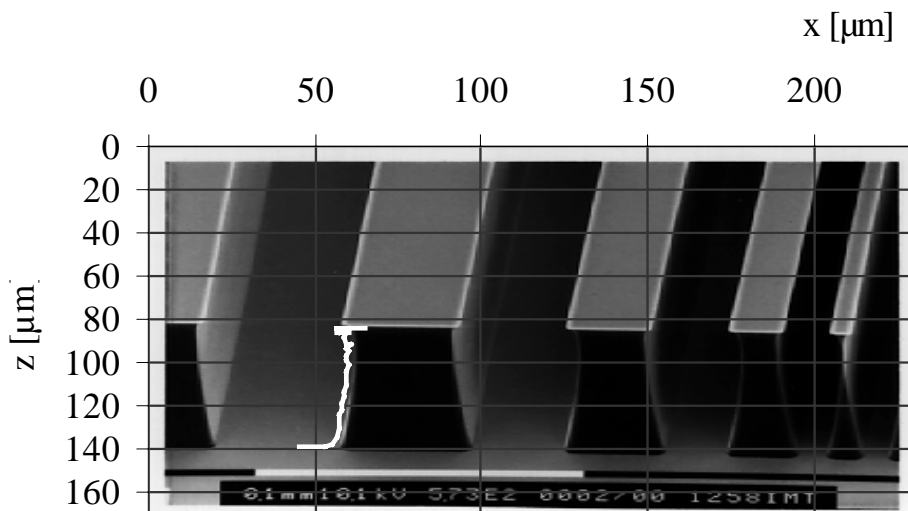


Abbildung 54: Profilsimulation von 64µm dickem Resist, 5 Stunden Trocknung, 9000mJ/cm² Lichtdosis und 60 Minuten Entwicklung. Extrem ausgeprägte Verbreiterung am Fußbereich ist auf die unzureichende Dosis zurückzuführen.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein Simulationsprogramm zur Beschreibung des Strukturprofils großer Strukturhöhe mit DNQ-Novolak-Resist AZ4562, der durch optische Lithographie strukturiert wird, entwickelt. Das Programm simuliert nicht nur den Entwicklungsverlauf, sondern auch den Belichtungsvorgang sowie den Trocknungsverlauf des Resists. Es ermöglicht damit erstmalig, Strukturprofile dicker Photoresistschichten bis zu 100µm Schichtdicke zu simulieren. Hierzu wurden die nötigen Parameter für Modelle zur Beschreibung der chemischen und physikalischen Vorgänge bei der optischen Lithographie aus Experimenten ermittelt. Darüberhinaus wurde das Modell zur Beschreibung der Entwicklungsrate so erweitert, daß der Einfluß des Restlösemittels nach dem Trocknen berücksichtigt wird.

Die aus dem Bereich der Trocknungstechnik bekannte Theorie zur Trocknung lösemittelfeuchter Polymere wurde auf das Photoresistsystem übertragen. Das Modell beschreibt den Trocknungsprozeß durch drei Teilprozesse. Das Lösemittel diffundiert im Polymer an die Oberfläche. Dies wurde durch Ficksche Diffusion beschrieben, wobei der Diffusionskoeffizient von der Lösemittelkonzentration abhängt. An der Oberfläche macht das Lösemittel einen Übergang in die Gasphase. Mit Hilfe der Unifac-Theorie wurde aus Stoffdaten, die in der Literatur bekannt sind, die Lösemittelaktivität als Funktion der Oberflächenkonzentration und der Temperatur berechnet. Die Berücksichtigung der Tatsache eines chemischen Gleichgewichts zwischen gelöstem und gasförmigem Lösemittel an der Oberfläche führt zum Zusammenhang zwischen Oberflächenkonzentration des Lösemittels und seinem Partialdruck in der Gasphase. Der Stofftransport des verdunstenden Lösemittels wurde mit der Stefan-Maxwellschen Gleichung beschrieben.

Durch Anpassung der experimentell zugänglichen Verdunstungsrate mit Berechnungen aus oben skizzierten Modell wurde die Abhängigkeit der Diffusionskonstante von der Konzentration des Lösemittels und der Temperatur beschrieben. Neben dem Anstieg des Diffusionskoeffizienten mit der Temperatur ist der dramatische Abfall um 5 Zehnerpotenzen mit abnehmender Lösemittelkonzentration für die spätere Gesamtsimulation von Bedeutung. Mit diesen Informationen läßt sich für in weiten Grenzen variierbare Backbedingungen (Temperatur, zeitliche Änderung der Temperatur, erzwungene Konvektion) der Konzentrationsverlauf des Lösemittels im Resist berechnen. Hierbei wurde offensichtlich, daß die durch Oberflächenaustrocknung entstehende Diffusionsbarriere eine schnelle Trocknung verhindert und somit eine entscheidende Bedeutung für das Strukturprofil besitzt. Die Variation der Trocknungsparameter bei der Simulation ergab, daß bei der konventionellen Trocknungsmethode den Lösungsmiteleinfluß auf das Strukturprofil nicht vermeiden läßt. Durch möglichst ausreichende und schonende Trocknung kann dieser Einfluß reduziert werden. Eine denkbare Methode, mit der sich die Trocknung beschleunigen ließe, um auch weitgehend das Lösungsmittel aus dem Resist zu entfernen, wäre beispielsweise die Trocknung im elektrischen

Wechselfeld – die Mikrowellentrocknung [Kröl78]. Durch direkte kontrollierte Wärmezufuhr ins Innere des Resists, ohne die Umgebung wesentlich zu erwärmen, könnte sich die drastische Austrocknung der Resistoberfläche verhindern lassen. Eine derartige „innere Wärmequelle“ kann in das bestehende Trocknungsmodell implementiert werden.

Die Zersetzung der photoaktiven Komponente durch das Belichten wurde mit dem Dillschen Modell der ABC-Parameter beschrieben, welche experimentell durch Transmissionsmessungen bestimmt werden. Das Restlösemittel wirkt sich nicht auf die ABC-Parameter aus. Die photoaktive Komponente neigt dazu, sich thermisch zu zersetzen. Dies konnte nur qualitativ nachgewiesen werden, da ein plausibler Zusammenhang zwischen den ABC-Parametern und der Trocknungstemperatur/-dauer nicht festgestellt werden konnte. Hier sind offenkundig weitere Untersuchungen notwendig.

Während die Verteilung des Lösemittels im Resist als eindimensional angesehen wird, muß die Verteilung der photoaktiven Komponente auf Grund der Beugung an der Maskenkante zweidimensional berechnet werden. Hierzu wurde eine vereinfachte Formel mit exponentiell abfallender Intensität und den Parametern Wellenlänge und Proximity-Abstand verwendet. Zusammen mit den ABC-Parametern ergibt sich nun die zweidimensionale Verteilung der photoaktiven Komponente im Resist mit der Belichtungsdosis als wesentlicher Parameter für die Entwicklungssimulation. Im Hinblick auf die dreidimensionale Strukturprofilsimulation könnte die Verteilung der photoaktiven Komponente dreidimensional berechnet werden, wenn die Intensitätsverteilung auf der Resistoberfläche bekannt ist.

Als letzte quantitativ zu beschreibende Größe wurde die Entwicklungsrate als Funktion der Lösemittelkonzentration und der Konzentration der photoaktiven Komponente durch Interferenzmessungen bestimmt. Als weitere Parameter wurden die Entwicklerkonzentration und die Entwicklertemperatur variiert. Um die Ergebnisse der Messungen mathematisch zu beschreiben, wurde die Perkolationstheorie herangezogen und um den Einfluß der Lösemittelkonzentration erweitert. Die photoaktive Komponente DNQ, ihr Zersetzungsprodukt ICA und das Lösemittel tragen in dem Modell additiv zum Perkolationsparameter bei.

Die erarbeiteten Erkenntnisse sind hinreichend, um die Strukturentstehung beim Photoresist AZ4562 zu simulieren. Die Implementierung für alle Teilschritte Trocknung, Belichtung, Entwicklung erfolgte auf einem PC, jedoch ohne besonderes Augenmerk auf eine kurze Rechenzeit. In der vorliegenden Form dauert die Simulation einer 50µm dicken Resistschicht 20-30 Minuten, allemal schneller als ein Experiment. Hier können in zukünftigen Versionen durch Verwendung von „intelligenten“ Algorithmen noch Verbesserungen eingearbeitet werden.

Die Anwendbarkeit der Simulationsrechnungen wurde durch Vergleich von Experimenten und Simulation unterstrichen. Das taillierte Strukturprofil sowie der mit abnehmender Backzeit zunehmende Linienbreitenverlust konnte präzise wiedergegeben werden. Ebenso lassen sich Auswirkungen von Details der Prozeßführung auf die Kontrastkurven sehr gut simulieren.

Die Bestimmung der wesentlichen Parameter für das Simulationsprogramm erfolgte nur für den Resist AZ4562. Zur Erweiterung des Simulationsprogramms auf weitere DNQ-basierende Resists sind jeweils die beschriebenen Trocknungsexperimente, Messungen der ABC-Parameter (sie werden häufig vom Resistorhersteller zur Verfügung gestellt) sowie Messungen der Entwicklungsrate notwendig. Negativarbeitende Resists sind mit dem vorgestellten Programm nicht simulierbar, da die Chemie der Belichtung und der Entwicklungsmechanismus vollständig anders verlaufen. Da bei dicken Resistschichten die Trocknung prinzipiell eine wichtige Rolle spielen wird, läßt sich der Trocknungsteil aber auf alle Resists für die Mikrosystemtechnik übertragen.

Mit diesem Simulationsprogramm wird am Beispiel des Resists AZ4562 zum ersten Mal die Möglichkeit geboten, die Strukturentstehung unter Berücksichtigung des Restlösungsmiteleinflusses dicker Schichten quantitativ zu beschreiben. Insbesondere können die Prozeßzeiten und -parameter ohne zeitaufwendige Experimente durch Simulationsrechnungen ermittelt werden. Um durch Details der Prozeßführung Strukturprofile gezielt auf die Anforderungen bestimmter Anwendungen abgestimmt erzeugen zu können, muß zunächst in weiteren Simulationsrechnungen die Bandbreite der Profiltypen geklärt werden. Dies ist dann durch entsprechende Experimente zu bestätigen.

Damit wurde ein entscheidender Schritt getan, um der in [Menz97] aufgestellten Forderung „Bereitstellung leistungsfähiger Software-Entwicklungswerzeuge für Mikrokomponenten, Entwicklung, Simulation und Optimierung der Strukturen auf dem Rechner, Vermeidung unnötiger Prozeßdurchläufe...“ gerecht zu werden.

8 Literaturverzeichnis

Literatur zur optischen Lithographie und Mikrosystemtechnik

- [Batc83] Batchelder, T.; Piatt, J.: Bake Effects in Positive Photoresists, Solid State Technology, 1983, p211ff
- [Dill75] Dill, F.H.: Optical Lithographie, IEEE Transactions on electron devices, Vol. Ed-22, No.7, 1975, p440-482
- [Damm93] Dammel, R.: Diazonaphthoquinone-based Resists, SPIE Optical Engineering Press, Vol. TT 11, 1993
- [Fan95] Fan, L.-S. et al.: Batch Fabrication of Mechanical Plattformen for High Density Data Storage, IBM Research Division, Transducers 95, Stockholm, p104ff
- [Frit97] Fritzsching, M.: Bestimmung der Belichtungsparameter eines DNQ/Novolak-Resists durch Transmissionsmessungen, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, Institut für Mikrostrukturtechnik, Forschungszentrum Karlsruhe, 1997 (unveröffentlicht)
- [Gory95] Gory, F.: Herstellung der Röntgenarbeitsmasken für das LIGA-Verfahren durch optische Lithographie, Praktikumsarbeit, Institut für Mikrostrukturtechnik, FZK, 1995 (unveröffentlicht)
- [Hama95] Hamasaki, Y. et al.: A Multi-Layer Eddy Current Micro Sensor, Tokyo Gas Co., Transducers 95, Stockholm, p265ff
- [Hana88] Hanabata, M.; Uetani, Y.; Furuta, A.: Novolak Designe for High Resolution Positive Photoresists (II): Stone Wall Model for Positive Photoresist Development, Proc. SPIE 920, 1988, p349ff
- [Hash95] Hashimoto, E. et al.: Thermally Controlled Magnetization Microrelay, NTT Interdisciplinary Research Lab., Transducers 95, Stockholm, p85ff
- [Knop85] Knop, A.; Pilato, L. A.: Phenolic Resins, Springer Verlag, Berlin, 1985
- [Konn75] Konnerth, K.L.; Dill, F.H.: IEEE transactions on Electron. Devices ED-22, 1975, p453ff
- [Lore95] Lorenz, H. et.al.: Low-Cost Technology For Multilayer Electroplated Parts Using Laminated Dry Film Resist, Transducers 95, Stockholm, p143ff
- [Löch96] Löchel, B.: Weiterentwicklung des UV-Lithographieprozesses für extrem dicke Photoresistsysteme, 1.Statusseminar: Dreidimensionale Strukturerzeugung mit UV-Lithographie, VDI/VDE-Technologiezentrum Informationstechnik GmbH, Seminarunterlagen, 1996
- [Menz97] Menz, W.; Mohr, J.: Mikrosystemtechnik für Ingenieure, 2.Aufl., VCH-Verlag, 1997
- [Mono94] Mono, T.: Entwicklungsmechanismus und Lösungsmiteleinfluß auf die Entwicklung dicker Photoresistschichten des Diazonaphthochinon/Novolak-Systems, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, Institut für Mikrostrukturtechnik, Forschungszentrum Karlsruhe, 1994 (unveröffentlicht)
- [SAMP89] SAMPLE User Guide, Simulation And Modelling of Profiles in Lithography and Etching, Electronic Research Laboratory, Dep. Of. Elec. Eng. and Computer Sc., University of California, Berkely, USA, 1989
- [Shib90] Shibayama, Y.; Saito, M.: Influence of Water on Photochemical Reaktion of Positiv-type Photoresist, Japanese Journal of Appl. Phys., Vol.29, No.10, 1990, p2152ff
- [Schn92] Schneider, J.: Prozeß zur lichts optischen Herstellung von Mikrostrukturen in positivem Photolack AZ4562, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, Institut für Mikrostrukturtechnik, Forschungszentrum Karlsruhe, 1992 (unveröffentlicht)

- [Schul96] Schulz, J.; Mono, T.; Chung, S.J.; Mohr, J.: The effect of residual solvent on the profiles of thick positiv DNQ-Photoresist for microsystem technologies, *Microsystem Technologies* 2(2), 1996, p50ff
- [Schy97] Schygulla, U. et al., Interner Bericht, 12.1997 FZK
- [Seki95] Sekiguchi, A.; Minami, Y.: Measuring System of A, B and C Photoresist Parameters, *Electronics and Communications in Japan, Part 2, Vol.78, No.5, 1996, p21ff*
- [Skin74] Skinner, J.G.: Some relative merits of contact, near-contact and projection-printing, Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, New Jersey, 1974
- [Step82] Stepan, H.; Buhr, G.; Vollmann, H.: Resistetechnik – ein Beitrag der Chemie zur Elektronik, *Angewandte Chemie*, 94(1982), p471-485
- [Süss44] Süß, O.: *Liebigs Ann. Chem.*, 556(1944), p65-84
- [Temp87] Templeton, M. K.; Szmanda, C.R.; Zampini, A.: Dissolution Kinetics of a positive Photoresist: The secondary Structure Model, *Proc. SPIE* 771, 1987, p136ff
- [Yeh93] Yeh, T.-F., Reiser, A.: A Percolation View of Novolak Dissolution, *Macromolecules*, 26, 1993, p3862ff

Literatur zur Thermodynamik und zum Phasengleichgewicht

- [Abra75] Abrams, D. S.; Prausnitz, J. M.: *AIChE J.* 21, 1975, p1086ff
- [Cran75] Crank, J.: *Mathematics Of Diffusion*, 2.Ed., Oxford University Press, 1957
- [Derr69] Derr, E. L.; Deal, C. H.: *Ind. Chem. Eng. Symp. Ser.32*, 1968, p3ff
- [Flor70] Flory, P.J.: *Thermodynamics of Polymer Solutions*, *Discuss. Faraday Soc.* 49, 1970, p7-29
- [Fred75] Fredenslund, A.; Jones, R. L.; Prausnitz, J. M.: *AIChE J.*, 21, 1975, p1086ff
- [Fred77] Fredenslund, A.; Gmehling, J.; Rasmussen, O.: *Vapor-Liquid Equilibria using Unifac*, Elsevier, Amsterdam, 1977
- [Gmeh92] Gmehling, J.; Kolbe, B.: *Thermodynamik*, VCH Verlagsgesellschaft, 1992
- [Hans67] Hansen, C. M.: Measurement of concentration-dependent diffusion coefficients, *I&EC Fundamentals*, Vol.6, No.4, 1967, p609ff
- [Hugg42] Huggins, M.L.: *Thermodynamics of Solutions of Long-Chain Compounds*, *Ann. New York Acad. Sci.*, 43, 1942, p1-32
- [Kish64] Kishimoto, A.: Diffusion and Viscosity of Polyvinyl Acetat-Diluent Systems, *Journal Polymer Sc.*, Part A, Vol.2, 1964, p1421ff
- [Naka59] Nakajima, A.: Vapor Pressures of Polymer Solutions. 1. Apparatus for Measurement, *Journal of Polymer Sc.*, Vol.15, 35, 1959, p489ff
- [Oish78] Oishi, T.; Prausnitz, J. M.: Estimation of Solvent Activities in Polymer Solutions Using a Group-Contribution Method, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, Vol.17, Nr.3, 1978, p333ff
- [Prau86] Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; de Azevedo, E. G.: *Molekular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 2.Ed., Prentice-Hall Inc., New York, 1986
- [Reid87] Reid, R.C. et. al.: *The Properties of Gases And Liquids*, McGraw-Hill Book Company, 4.Aufl., 1987
- [Sand94] Sandler, S.I.: *Models For Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations*, Marcel Dekker Inc., 1994
- [Saur95] Saure, R.; Schlünder, E.-U.: Sorption isotherms for methanol, benzen and ethanol on poly(vinyl acetate) (PVAc), *Chem.Ing. and Proc.*, 343, 1995, p305ff
- [Schl84] Schlünder, E. U.: *Einführung in die Stoffübertragung*, Georg Thieme Verlag, 1984
- [Tapa75] Tapavicza, S.; Prausnitz, J. M.: *Thermodynamik von Polymerlösungen: Eine Einführung*, *Chem.-Ing.-Techn.*, 47, Nr.13, 1975, p552ff
- [Weid87] Weidlich, U.; Gmehling, J.: A Modified UNIFAC Model. 1. Prediction of VLE, *Ind.Eng.Chem. Res.*, Vol26, No.7, 1987, p1372ff
- [Ziel92] Zielinski, J. M.; Duda, J. L.: Predicting Polymer/Solvent Diffusion Coefficients Using Free-Volume Theory, *AIChE J.*, Vol.38, No.3, 1992

Literatur zur Trocknungstechnik

- [Gehr79] Gehrman, D.: Theoretische und experimentelle Untersuchungen zur konvektiven Trocknung dünner, ebener Gelatinschichten, Dissertation, Universität Darmstadt, 1979
- [Gnie91] Gnielinski, V.: Trocknungstechnik, Skriptum zur Vorlesung, Universität Karlsruhe, Institut für Thermische Verfahrenstechnik, 1991
- [Kröll78] Kröll, K.: Trocknungstechnik – Trockner und Trocknungsverfahren, Band 2, 2.Aufl., Springer-Verlag, 1978
- [Saure95] Saure, R.: Zur Trocknung von lösungsmittelfeuchten Polymerfilmen Dissertation, Universität Karlsruhe, 1995
- [Scho76] Schoeber, W. J. A. H.: Regular Regimes in Sorption Process, Dissertation, Technische Hogeschool Eindhoven, 1976

Allgemeine und weiterführende Literatur

- [Atki87] Atkins, P.W.: Physikalische Chemie, VCH Verlagsgesellschaft, 1987
- [Boeh95] Analysevorschrift der Test-Combination für Essigsäure, Boehringer Mannheim, 1995
- [Gien96] Giencke: Persönliche Mitteilung, Vianova Resins – Hoechst Gruppe, 1996
- [Grig90] Grigull, U.; Sandner, H.: Wärmeleitung, 2.Aufl., Springer Verlag, 1990
- [Haal95] Haaland, P et al.: The art and science of thin film coating, Solid State Technology, 4, 1995
- [Henn79] Henninger, G.: Enzymatische Lebensmittelanalytik, Sonderdruck aus ZFL – Zeitschrift für Lebensmittel-Technologie und Verfahrenstechnik, Jahrgang 30, 1979 Fachverlag Oskar Ohler
- [Huge92] Hugelmann, C.-P. et al.: Zur Behandlung von offenen Rändern, KfK 4980, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1992
- [Morr86] Morrison, Boyd: Lehrbuch der Organischen Chemie, VCH Verlag, 3.Aufl., 1986
- [Perr84] Perry, R. H.; Green, D. : Perry's Chemical Engineers' Handbook, 6 Ed., McGraw-Hill International Editions, 1984
- [Stau91] Stauffer, D.; Aharony, A.: Perkolationstheorie, VCH-Verlag, Weinheim, 1991
- [VDI-WA] VDI-Wärmeatlas, VDI-Verlag, 6.Aufl., 1991
- [Zier87] Zierrep, J.: Grundzüge der Strömungslehre, Karlsruhe G.Braun Verlag, 3. Aufl., 1987

Weitere nicht zitierte Literatur und Hilfsmittel

- Bronstein, I.N. et al.: Taschenbuch der Mathematik, Verlag Harri Deutsch, 1988
- Coombes, K.R. et. al.: Differential Equations with Maple™, John Wiley & Sons, Inc., 1996
- dtv-Atlas zur Chemie, Organische Chemie und Kunststoffe, Band 2
- Füller, F.: Chemisches Praktikum, C.C.Buchners Verlag, 1986
- Gerthsen, C. et. al.: Physik, 11. Aufl., Springer-Verlag, 1971
- Kofler, M.: VBA-Programmierung mit Excel, Addison-Wesley, 1996
- Landolt-Börnstein, 6.Aufl., Bd.II/2a
- Martin, H.: Vorlesungsskript „Wärmeübertragung II“, Universität Karlsruhe, 1993
- Mesch, F.: Vorlesungsskript „Meß- und Regelungstechnik“, Universität Karlsruhe, 1992
- Schönauer, G.: Praktikumsbericht, Forschungszentrum Karlsruhe, IMT, 1996 (unveröffentlicht)
- Schröter, W. et al.: Taschenbuch der Chemie, Verlag Harri Deutsch, 13.Aufl., 1988

Anhang

Stoffdaten

PGMEA

Propylenglykoldimethylacetat (1-Methoxy-2-propyl-acetat): $C_6H_{12}O_3$

Stoffdaten	Symbol	Bezugsgröße	Einheit	Wert	Bem./Quelle
Molmasse	\tilde{M}	-	g/mol	132,16	Merck
Siedepunkt	T_S	1atm	°C	150	Merck
Dampfdruck	P^*	50°C	mbar	21	Merck
		20°C	mbar	3,1	Merck
Dichte	ρ	1atm/20°C	g/cm ³	0,966	Merck
		1atm/4°C	g/cm ³	0,969	Merck
Dyn. Viskosität	η	1atm/20°C	mPas	1,2	Merck
Brechungsindex	n	20°C	-	1,4078	Merck
Krit. Temperatur	T_C	-	°K	595,4	abgeschätzt
Krit. Druck	P_C	-	bar	31,3	abgeschätzt
Krit. Volumen	V_C	-	cm ³ /mol	410,3	abgeschätzt
Azent. Faktor	ω	-	-	0,595	abgeschätzt
Zündtemperatur	$T_{Zünd}$	-	°C	315	DIN51794
Flammpunkt	T_F	-	°C	48	DIN51755
Wasseraufnahme	-	1atm/20°C	g/l	320	Merck
Löslichkeit in Wasser	L	1atm/20°C	g/l	220	Merck

Verwendete Dichtefunktion bei 1atm, Abschätzung nach VDI-WA:

$$\frac{\rho}{g/cm^3} = 0,9698 - 0,0002 \frac{T}{°C}$$

Wärmekapazität C_p von PGMEA nach VDI WA:

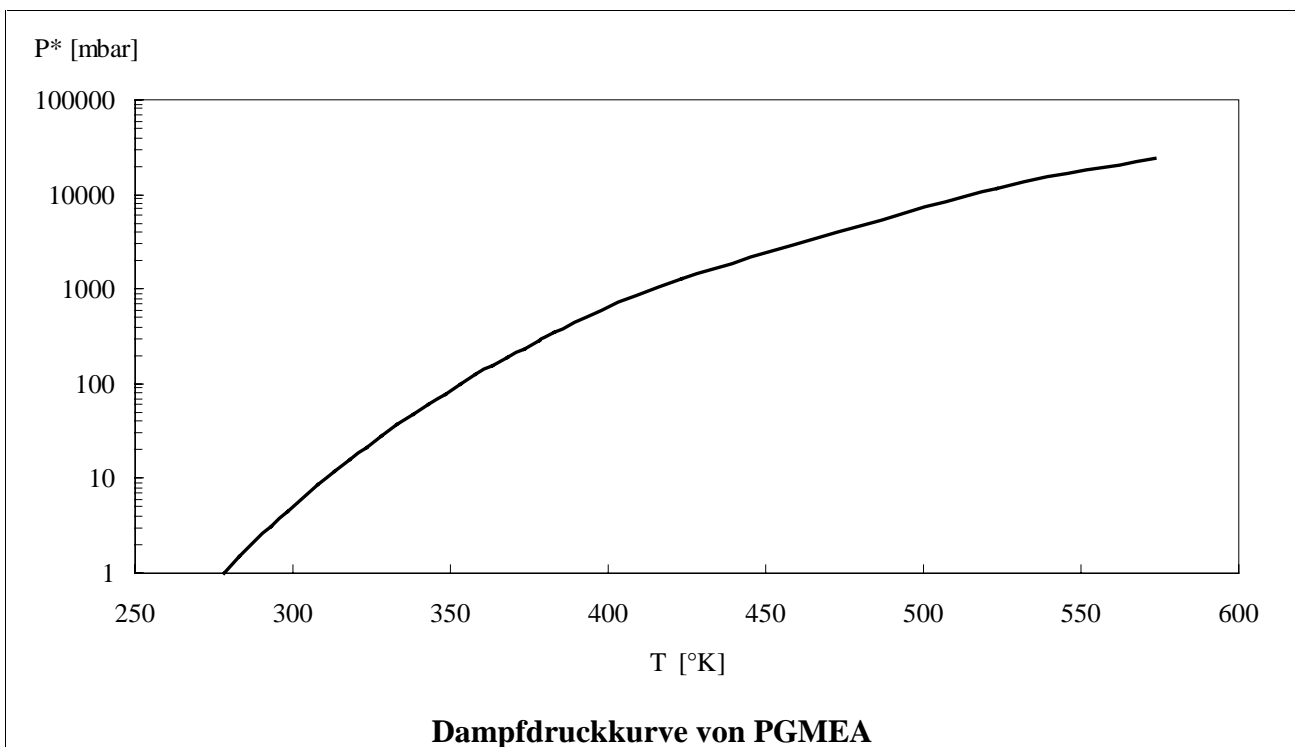
Temperatur	°C	20	50	70	90	110
C_p	kJ/(kgK)	1,856	1,927	1,961	2,006	2,049
	kJ/(kmolK)	245,234	254,643	259,139	265,084	270,769

Wärmeleitfähigkeit λ nach VDI-WA:

Temperatur	°C	20	50	70	90	110
λ	W/(mK)	0,1011	0,0945	0,0901	0,0866	0,0833

Dampfdruckkurve nach Antoine:

$$\ln(P^* / \text{atm}) = 63,357 - \frac{8259}{T / ^\circ K} - 7,208 \cdot \log(T / ^\circ K)$$

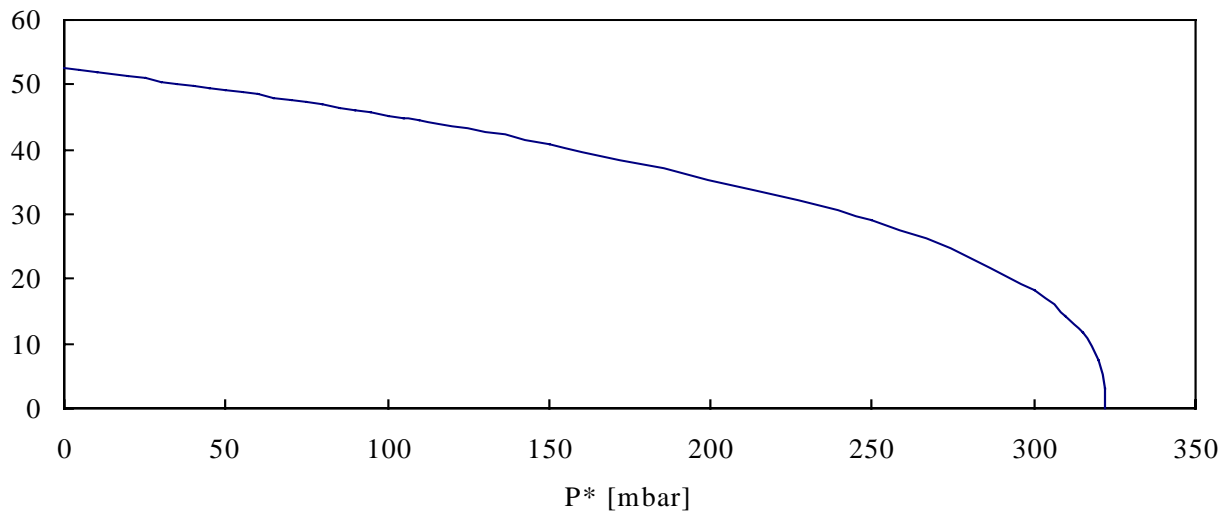
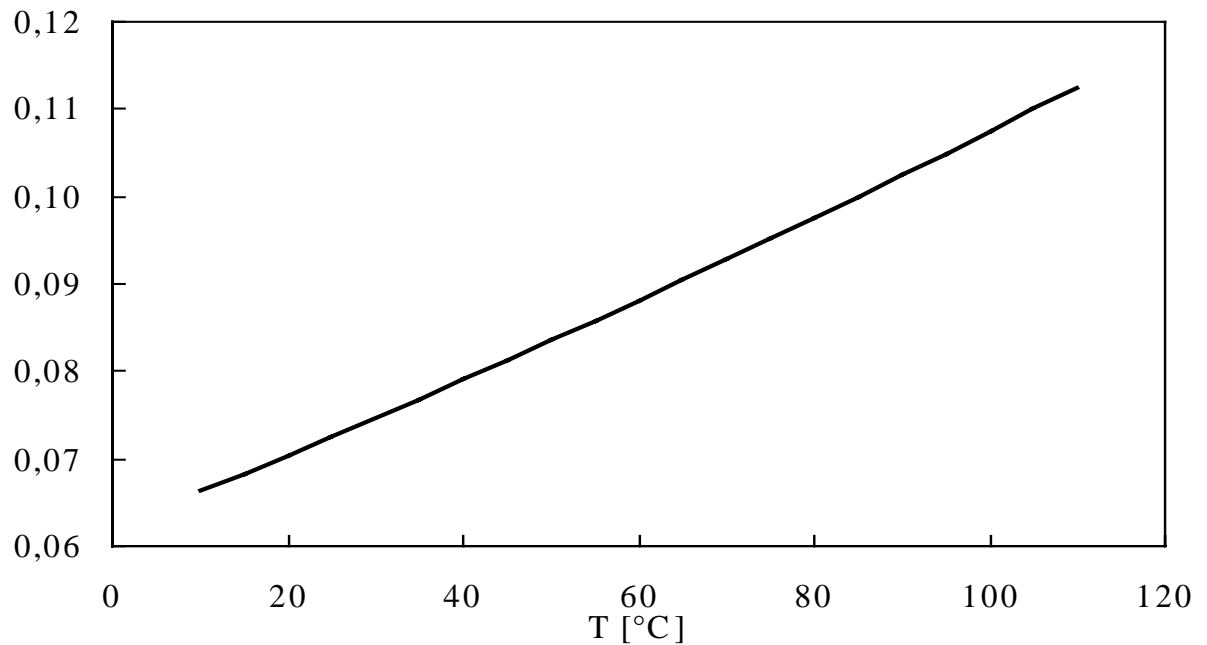
**Verdampfungsenthalpie nach Fitzer:**

$$\Delta h_v = \tilde{R} T_c \left(7,08(1 - T_r)^{0,354} + 10,95\omega(1 - T_r)^{0,456} \right)$$

$$\tilde{R} = 8,31433 \text{ J/molK} \text{ Molare Gaskonstante}$$

$$T_r = T / T_c \text{ Relative Temperatur}$$

$$\omega = 0,595 \text{ Azentrischer Faktor mit } \omega = -\log(P_r^*)_{T_r=0,7} - 1 \text{ und } P_r^* = P^* / P_c$$

ΔH_v [kJ/mol]**Verdampfungsenthalpie von PGMEA****Diffusionskoeffizient von PGMEA in Luft nach Fuller, Schettler and Gidding:**Diff.koef. D_{ij} [cm^2/s]**Diffusionskoeffizient von PGMEA in Luft**

Novolak und AZ4562

Thermische Ausdehnung α von Novolak (eigene Messung): 0,00006 (1/°K)

Thermische Volumenausdehnung β von Novolak: 0,00018 (1/°K), $\beta=3\alpha$

Dichte von Novolak, gemessen $\rho(23^\circ\text{C})=1,141 \text{ g/cm}^3$: $\rho(T) = \frac{\rho(23^\circ\text{C})}{1 + \beta(T/^\circ\text{C} - 23)}$

