

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1978

УДК 541(64+14) : 539.3

О СВЯЗИ ФОТОРЕЗИСТИВНЫХ СВОЙСТВ СИСТЕМ ПОЛИМЕР — ДИАЗИД И НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ СЛОЯ

*Треушиников В. М., Фролова Н. В., Олейник А. В.,
Семчиков Ю. Д.*

Рассмотрен механизм образования проколов при получении рельефных изображений с помощью негативных фоторезистов, представляющих собой систему полимер — диазид. Найдено, что резистивные свойства слоя фоторезиста зависят от степени селективности распределения диазида по гидрофильным микрообластям полимера. При избирательном распределении молекул диазида в гидрофильных микрообластях образование проколов связано только с собственной проницаемостью слоя фоторезиста, которая может быть значительно снижена путем увеличения жесткости матрицы. При нарушении указанного распределения молекул диазида в слое фоторезиста появляется возможность возникновения пустот при выделении азота в процессе фоторазложения диазида. Образование пустот также может стать причиной появления проколов. Организация слоя фоторезиста определяется его предысторией.

Одной из основных проблем фотолитографического процесса является повышение его разрешающей способности, которая во многом зависит от разрешающей способности слоя фоторезиста и его адгезии к подложке. Известно, что разрешающая способность слоя фоторезиста тем выше, чем меньше его толщина [1—3]. Однако уменьшение толщины слоя до величины мономолекулярного слоя не может быть проведено из-за потери слоем резистивных свойств. Потеря резистивных свойств у слоя фоторезиста с уменьшением толщины проявляется прежде всего в том, что слой начинает локально пропускать травитель или электролит (дефекты, образующиеся в результате указанного процесса, получили в литературе название проколов [3]). В связи с этим повышение разрешающей способности фотолитографического процесса не может быть осуществлено в полной мере без увеличения стойкости слоя фоторезиста.

В настоящей работе рассмотрен механизм образования проколов при получении рельефных изображений с помощью негативных фоторезистов, представляющих собой систему полимер — диазид.

Для исследований был взят циклизованный натуральный каучук с молекулярной массой 30 000 (статическая осмометрия, толуол, 30°, мембрана — ультрапелла-фильтр, степень проницаемости 3) и коэффициентом непредельности циклокаучука 48% (титрование раствором пербензойной кислоты). По данным ИК-спектроскопии циклокаучук содержал 1,5—2,0% связанных фенолов, его структура описана в [4]. Циклокаучук чувствовал 2,6-ди-(4'-азидобензаль)циклогексаноном (ДЦГ) в количестве 3% от веса полимера.

В работе исследованы растворы фоторезиста, приготовленные следующим образом: А — циклокаучук и ДЦГ одновременно растворяли в толуоле и раствор использовали в течение не более 10 суток с момента приготовления; Б — ДЦГ вводили в раствор после полного растворения циклокаучука и использовали не более 10 суток с момента приготовления; А' и Б' — растворы А и Б перед использованием выдерживали в темноте при комнатной температуре не менее 2 месяцев. Для полу-

Таблица 1

Изменение плотности проколов на слоях фоторезиста с толщинами 2,0—2,5 мкм в фотолитографическом процессе

Стадии процесса	Плотность проколов (см^{-2}) в слоях, полученных из раствора			
	A	A'	B	B'
Нанесение и сушка слоя	40	200	10	40
Экспонирование слоя в вакууме	60	4	3	40
Проявление	12	50	0,4	60
Сушка рельефа	100	2	30	50
Экспонирование слоя на воздухе	35	2	0,2	40
Проявление	18	4	3	15
Сушка рельефа	25	0,15	6	35

чения слоев фоторезиста с разными исходными толщинами готовили растворы разной концентрации полимера в толуоле (применили 4–15% растворы). Слой наносили методами центрифугирования и «купания» в растворе; сушили при 80° в течение 20 мин. Ниже слои обозначены так же, как и растворы, из которых они сформированы. Экспонирование проводили светом ртутно-кварцевой лампы СВД-120А на воздухе и в вакуумной кювете с остаточным давлением $4\text{--}2\cdot10^{-2}$ тор. После экспонирования слой фоторезиста выдерживали в толуоле в течение 2 мин. (имитация операции проявления). Растворитель, проникающий в слой фоторезиста при проявлении, удаляли сушкой при комнатной температуре в течение 1 суток (операция сушки рельефа).

Плотность проколов определяли после каждой стадии фотолитографического процесса (нанесения и сушки слоя фоторезиста, экспонирования, проявления, сушки рельефа) по электрохимическому выделению меди на слое фоторезиста в гальванической ванне, катодом в которой служила подложка с нанесенным фоторезистом, а анодом — медный электрод. В качестве электролита использовали раствор следующего состава: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — 200 г, H_2SO_4 ($d=1,84$) — 27, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ — 30–50, H_2O — 1000 мл. О наличии проколов судили по появлению «грибков» меди на поверхности слоя фоторезиста.

В табл. 1 приведены результаты, показывающие изменение плотности проколов на слоях фоторезиста с толщинами 2,0–2,5 мкм (слои получали из 15%-ного раствора полимера в толуоле) в фотолитографическом процессе. Во всех случаях относительная погрешность в измерении плотности проколов составляла не более 30%.

Из табл. 1 видно, что плотность проколов для слоев с толщинами 2,0–2,5 мкм зависит от предыстории слоя. Эта зависимость сохраняется на каждой стадии формирования рельефного изображения. После нанесения и сушки фоторезиста слой А' обладает наибольшим числом проколов, а слой Б — наименьшим. По окончании процесса формирования рельефного изображения плотность проколов в слое А' резко падает и становится примерно в 40 раз меньше, чем в слое Б, и в 150–200 раз меньше, чем в слоях А и Б'. О разных свойствах растворов А' и Б' и полученных из них слоев свидетельствуют также данные, приведенные в табл. 2, из которой видно, что при старении раствора А удельная вязкость его несколько увеличивается, тогда как вязкость раствора Б резко падает. Другое отличие растворов А' и Б' состоит в том, что слои, полученные из раствора А', обладают лучшей смачиваемостью водой, чем слои, полученные из раствора Б'. Особо следует обратить внимание на то, что мольные коэффициенты экстинкции диазида при длинах волн >380 нм более чем в 2 раза выше в слоях А', чем в слоях Б'. Характер изменения спектра поглощения диазида при переходе от слоев Б' к слоям А' такой же, как при замене неполярного растворителя на полярный (например, при замене бензола на ацетон наблюдается сдвиг максимума поглощения ДЦГ с 365 до 368 нм и сильное уширение правого крыла).

Описанные выше экспериментальные данные свидетельствуют о двух различных типах надмолекулярной организации системы полимер — диазид в слоях. Для одного типа надмолекулярной организации слоя (организа-

Таблица 2

Свойства растворов и полученных из них слоев в зависимости от способа приготовления растворов*

Способ приготовления раствора	$\eta_{уд}$	$d, \text{ г/см}^3$	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$ л/моль см	Угол смачивания слоев, град.		
				исходный	облучение	
					на воздухе	в вакууме
A	10,7	0,952	$15,8 \pm 1,2$	80	70	80
A'	12,5	0,954	$20,4 \pm 1,4$	72	69	83
B	11,5	0,954	$16,9 \pm 1,0$	86	76	88
B'	5,2	0,954	$10,5 \pm 0,7$	87	73	77

* $\eta_{уд}$ — удельная вязкость 15%-ных растворов, d — плотность слоя, ε — мольные коэффициенты экстинкции диазида при длине волн 415 нм в слое.

ция типа I) характерно избирательное растворение молекул диазида в гидрофильных микрообластях циклокаучука, тогда как для другой (организация типа II) — отсутствие указанной избирательности. Возрастание мольных коэффициентов экстинкции диазида при переходе от слоев B' к слоям A' мы рассматриваем как указание на то, что из раствора A' формируются слои с надмолекулярной организацией типа I, тогда как из раствора B' — слои типа II.

Существование гидрофильных микрообластей в циклокаучуке мы связываем с наличием связанного фенола. В образовании гидрофильных микрообластей могут также принимать участие остатки неорганических кислот, используемых в качестве катализаторов при циклизации натурального каучука, случайные и нородные включения и т. п. Гидрофильные микрообласти в слоях циклокаучука нам представляются как микрообласти с низкой плотностью вещества, в которых нарушена регулярность упаковки молекул полимера. Такое представление мы считаем необходимым для объяснения наивысшей подвижности нитренов в тех слоях, в которых азид избирательно растворен в гидрофильных микрообластях [5]. Ранее нами было установлено, что ДЦГ в слоях циклокаучука избирательно растворяется в свободном объеме полимера, т. е. в пространстве между макромолекулами [6]. Из этого следует, что в слоях B' гидрофильные микрообласти преимущественно сконцентрированы в центральной части макромолекулы-клубка, тогда как в слоях A' — на периферийной. Этот вывод подтверждают измерения краевых углов смачивания слоев A' и B' циклокаучука, а также удельной вязкости соответствующих растворов (табл. 2). Аномально низкое значение удельной вязкости раствора B' указывает, вероятно, на образование глобулярного студня [7]. При образовании глобул в таком растворителе, как толуол, наиболее выгодным расположением гидрофильных включений циклокаучука, очевидно, является такое, когда они не контактируют непосредственно с растворителем, т. е. когда сконцентрированы в центральной части макромолекулы-клубка.

В растворе A' выход гидрофильных включений циклокаучука на периферийную часть макромолекулы-клубка обусловлен образованием молекулярных ассоциатов, в которых активную роль играет диазид. Образование молекулярных ассоциатов характерно только для высококонцентрированных растворов. Разбавление раствора A' толуолом приводит к разрушению молекулярных ассоциатов. При получении слоев фоторезиста из разбавленных растворов A' характерные свойства для надмолекулярной организации слоя типа I не возникают. Слои, полученные из низкоконцентрированных растворов A', имеют высокие углы смачивания водой,

Таблица 3

Изменение свойств полимера от концентрации раствора

Содержание полимера в растворе, %	$\eta_{уд}$	$d, \text{мкм}$	$\varepsilon \cdot 10^{-3}, \text{л}/\text{моль} \cdot \text{см}$	Угол смачивания, град	Плотность проколов, см^{-2}
17	13,4	3,5	27,3	68	0,01
15	12,5	2,3	20,4	72	0,15
11	1,25	1,7	11,8	80	5
8,5	1,02	1,35	11,0	86	30
6,7	0,82	0,80	11,8	88	200
3,6	0,73	0,45	10,7	88	Сплошь

Таблица 4

Изменение свойств полимера от применяемого растворителя

Растворитель, %		$\eta_{уд}$	$d, \text{мкм}$	$\varepsilon \cdot 10^{-3}, \text{л}/\text{моль} \cdot \text{см}$	Угол смачивания, град	Плотность проколов, см^{-2}
толуол	ацетон					
100	0	0,82	0,80	11,8	88	200
94	6	0,87	0,54	14,1	84	20
88	12	0,86	0,54	13,9	78	4
82	18	0,92	0,55	15,0	72	0,2
75	25	*	0,53	30,5	65	0,01

* Полимер частично высаживается.

низкие значения мольных коэффициентов экстинкции бисазида и высокую плотность проколов (табл. 3). Надмолекулярная организация этих слоев такая же, как и у слоев, полученных из раствора Б'. При получении слоев из низкоконцентрированных растворов надмолекулярная организация слоя не зависит от способа приготовления раствора и относится к типу II.

Надмолекулярная организация слоя типа I может быть получена и из низкоконцентрированных растворов, если в качестве растворителя использовать смесь толуола с ацетоном в объемном соотношении 3 : 1. Для слоев, полученных из смеси толуола с ацетоном, характерны низкое значение краевого угла смачивания, высокие значения мольного коэффициента экстинкции бисазида и очень низкая плотность проколов (табл. 4). С введением ацетона в толуольный раствор циклокаучука возникают благоприятные условия для выхода гидрофильных включений на периферийную часть макромолекулы-клубка. Заметим, что ацетон является осадителем циклокаучука.

Два рассмотренных выше типа надмолекулярной организации слоев системы циклокаучук — ДЦГ представляют собой крайние случаи. Организации в слоях А и Б не могут быть отнесены к одному из этих типов и по своим свойствам занимают промежуточное положение между ними. Это объясняется тем, что 15 %-ные растворы А и Б не являются равновесными. Растворы циклокаучука с ДЦГ имеют два устойчивых состояния. Одно состояние связано с образованием глобулярного студня, другое — с соединением молекул циклокаучука в ассоциаты. Образование ассоциатов происходит только в высококонцентрированных растворах в присутствии бисазида и довольно медленно. Отсутствие процесса образования ассоциатов в растворах, в которых бисазид вводили после полного растворения циклокаучука, мы объясняем кинетической устойчивостью зародышевых форм глобулярного циклокаучука.

Перейдем к обсуждению механизма образования проколов. Из табл. 1 видно, что слои А' отличаются от других слоев по зависимости плотности

проколов от наличия в слое низкомолекулярного растворителя. В слоях А и Б после сушки рельефа плотность проколов возрастает, а в слоях А' — падает. Влияние растворителя на плотность проколов указывает на то, что образование проколов в слоях фоторезиста может проходить по двум механизмам, один из которых связан с наличием пустот в слое, образующихся при формировании защитного рельефного изображения, а другой — с собственной проницаемостью слоя фоторезиста. Образование пустот характерно для слоев А и Б. В слоях А' пустоты практически не образуются. При формировании рельефного изображения пустоты образуются в слое во время экспонирования, что связано, вероятно, с элиминированием молекулярного азота при фотолизе диазида. Как для кипения жидкости, так и для образования пузырьков азота в слое фоторезиста, видимо, необходимы центры зарождения (инородные включения, дефекты в упаковке молекул полимера и т. д.). Если концентрация центров зарождения сравнима по величине с концентрацией молекул диазида в слое, то, очевидно, образование пузырьков азота станет возможным только в том случае, если центры зарождения и положения молекул диазида в слое фоторезиста не совпадают друг с другом. В самом деле, связывая центры зарождения пузырьков азота с гидрофильными микрообластями в слое циклокаучука, легко показать, что число пустот будет тем больше, чем меньше избирательно растворен диазид в гидрофильных микрообластях. Пусть κ соответствует доле диазида, растворенного в гидрофильных микрообластях. Тогда концентрация диазида в гидрофобных областях равна

$$c_A' = (1-\kappa)c_A; \quad 0 \leq \kappa \leq 1 \quad (1)$$

Вероятность нахождения k молекул диазида в объеме ΔV может быть оценена как

$$P_k(\Delta V) = \frac{(c_A' \Delta V)^k}{k!} e^{-c_A' \Delta V} \quad (2)$$

Средняя величина объема, на который приходится одна гидрофильная микрообласть, $\bar{V} = 1/c_{\text{деф}}$; здесь $c_{\text{деф}}$ — концентрация гидрофильных микрообластей в слое. Вероятность того, что в микрообласти произойдет перенасыщение азотом, определим как

$$P_{\text{пер}} = \kappa P_{k>1}(\bar{V}) + (1-\kappa) P_{k>2}(\bar{V}) \quad (3)$$

Пренебрегая малыми величинами, найдем, что

$$P_{\text{пер}} = 1 - e^{-\frac{c_A'}{c_{\text{деф}}} (1-\kappa)} \quad (4)$$

Из данного выражения видно, что вероятность перенасыщения азотом гидрофильной микрообласти отлична от нуля, если $\kappa < 1$. При большой степени перенасыщения произойдет образование пузырьков азота; другими словами, произойдет образование газовой дисперсной фазы в твердой дисперсионной среде. Стремление системы к минимальному значению свободной поверхностной энергии приведет к слиянию пузырьков, что может стать причиной образования пустот, способных пропускать электролит. При $\kappa = 1$ вероятность перенасыщения гидрофильных микрообластей равна нулю. В этом случае возникновение коллоидной системы маловероятно. Изложенные представления объясняют отсутствие образования пустот в слоях с надмолекулярной организацией типа I.

Покажем теперь, что если проницаемость слоя фоторезиста связывать с переносом электролита от одной гидрофильной микрообласти к другой, то возможны условия, при которых будет наблюдаться локальная проводимость, т. е. образование проколов.

Допустим, что гидрофильные микрообласти закреплены в полимерном слое нежестко и могут перемещаться на некоторое расстояние r от цент-

ра закрепления. Очевидно, что величина r будет зависеть от жесткости полимерной матрицы. Пусть распределение гидрофильных микрообластей в слое подчиняется закону Пуассона

$$\pi_k(\Delta V) = \frac{(c_{\text{деф}} \Delta V)^k}{k!} e^{-c_{\text{деф}} \Delta V} \quad (5)$$

Для переноса электролита гидрофильными микрообластями необходимо, чтобы в объеме $\Delta V = \frac{4}{3}\pi(2r)^3$ находилось по крайней мере две микрообласти. Вероятность такого события равна

$$P_{\text{конт}} = \pi_{k>1}(\Delta V) = 1 - \left(1 + \frac{32}{3} \pi c_{\text{деф}} r^3 \right) e^{-\frac{32}{3} \pi c_{\text{деф}} r^3} \quad (6)$$

Вероятность образования цепи из $n \geq z$ контактирующих микрообластей определяется выражением

$$P(n \geq z) = \sum_{l=z}^{\infty} P_{\text{конт}} l = \frac{P_{\text{конт}}^z}{1 - P_{\text{конт}}} \quad (7)$$

Как и для случайного блуждания [8], примем средний квадрат радиуса такой цепи равным

$$\bar{R}^2 = \frac{1}{6} z r^2 \quad (8)$$

Полагая $\bar{R} = \frac{1}{2} d$, найдем величину z_d , обеспечивающую контакт одной поверхности слоя фоторезиста с другой

$$z_d = \frac{3}{2} \frac{d^2}{r^2} \quad (9)$$

Плотность проколов равна числу гидрофильных микрообластей в поверхностном слое с глубиной r , умноженному на $P(n \geq z_d)$. Подставляя выражения (6) и (9) в (7), находим, что

$$\bar{N} = \frac{c_{\text{деф}} r e^{-\frac{32}{3} \pi c_{\text{деф}} r^3}}{1 + \frac{32}{3} \pi c_{\text{деф}} r^3} \cdot \left[1 - e^{-\frac{32}{3} \pi c_{\text{деф}} r^3} \left(1 + \frac{32}{3} \pi c_{\text{деф}} r^3 \right) \right]^{3/2 d^2 / r^2} \quad (10)$$

Легко показать, что если $cr^3 \ll 1$, то

$$\bar{N} = c_{\text{деф}} r e^{-(d/d_0)^2}, \quad (11)$$

где

$$d_0 = -\frac{r}{3 \ln \left(\frac{32}{3} \pi c_{\text{деф}} r^3 \right)}$$

Выше было показано, что при уменьшении толщины слоя фоторезиста с 2,0–2,5 до 0,3–0,4 мкм плотность проколов не возрастает, если сохраняется организация слоя типа I. Это можно объяснить тем, что для этих слоев $d_0 \ll 0,3$ мкм. При нарушении организации типа I с уменьшением толщины слоя плотность проколов резко возрастает. Увеличение плотности проколов в этом случае обусловлено не только возрастанием собственной проницаемости слоя фоторезиста, но и образованием пустот.

Полученное соотношение (11) показывает, что плотность проколов возрастает с увеличением концентрации гидрофильных микрообластей и повышением их подвижности. Подвижность же микрообластей определяется жесткостью полимерной матрицы. Этот вывод согласуется с эксперимен-

тально наблюдаемой зависимостью плотности проколов от содержания в слоях А' низкомолекулярного растворителя (табл. 1). Уменьшение плотности проколов после экспонирования можно также рассматривать как следствие возрастания жесткости матрицы в результате спшивания молекул полимера.

С точки зрения изложенных выше представлений следует признать, что при облучении на воздухе происходит большее увеличение жесткости матрицы, чем при облучении в отсутствие кислорода. Исключением являются слои Б', у которых плотность проколов не зависит от присутствия кислорода в слое при экспонировании. Это согласуется с представлениями о механизме спшивания молекул полимера азидами [9, 10]. В присутствии кислорода спшивание молекул полимера происходит по радикальному механизму с образованием связей С—С между макромолекулами. В отсутствие кислорода спшивание молекул полимера происходит по нерадикальному механизму за счет образования динитреновых мостиков. Нами было установлено, что в слоях Б' и в отсутствие кислорода спшивание происходит по радикальному механизму. Это объясняется низкой подвижностью нитренов в этих слоях — нитрены быстрее переходят в триплетное состояние, чем реагируют с С—Н-связями полимера. Принимая во внимание тот факт, что жесткость матрицы тем выше, чем короче длина связывающего мостика, находим соответствие между изменениями жесткости матрицы и плотностью проколов.

Заметим, что изменения краевых углов смачивания слоев при облучении на воздухе и в вакууме также свидетельствуют о том, что в слоях Б' характер реакции спшивания полимера азидом в меньшей степени зависит от присутствия кислорода в слое, чем в других слоях (табл. 2). Во всех слоях, кроме Б', краевой угол смачивания после облучения в вакууме не уменьшается. Уменьшение краевого угла смачивания замечено только после облучения на воздухе, т. е. когда спшивание молекул полимера проходит по радикальному механизму. В слоях же Б' понижение краевого угла смачивания наблюдается как после облучения на воздухе, так и после облучения в вакууме.

В заключение отметим особую роль гидрофильных микрообластей (по существу дефектных) в процессе образования проколов. Наличие гидрофильных микрообластей в слое фоторезиста, с одной стороны, способствует увеличению проницаемости его для электролита и тем самым может стать причиной появления проколов, а с другой — без тех же самых гидрофильных микрообластей вряд ли возможно избежать образования пустот в слое фоторезиста во время экспонирования и обеспечить удовлетворительную адгезию слоя к подложке. Вероятно, должно существовать компромиссное решение. Это решение найдено в данной работе. Оно состоит в том, что диазид должен быть избирательно растворен в гидрофильных микрообластях. Авторы работы надеются, что найденное ими решение позволит найти правильный путь при создании новых фоторезистов.

Горьковский государственный университет
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
7 II 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Вавилов, В. А. Бычева, Л. А. Митяева, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематogr., 17, 180, 1972.
2. R. M. Walters, R. Brecher, J. Electrochem. Soc., 119, 1703, 1972.
3. Ф. П. Пресс, Фотолитография в производстве полупроводниковых приборов, «Энергия», 1968, стр. 42.
4. Н. А. Тугорский, В. В. Марков, Э. Г. Бойкачева, В. А. Догадкин, Сб. Полимеры, Изд-во МГУ, 1965, стр. 44.
5. А. В. Олейник, В. М. Треушников, Л. Л. Померанцева, С. В. Зеленцов, Н. В. Фролова, III Всесоюзное совещание по фотохимии, Тезисы докладов, Москва, 1977, стр. 105.
6. В. М. Треушников, Н. В. Фролова, А. В. Олейник, Ю. Д. Семчиков, Высокомолек. соед., A19, 385, 1977.

7. В. А. Каргин, Г. П. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Наука», 1967, стр. 219.
 8. С. Е. Бреслер, Б. Л. Ерусалимский, Физика и химия макромолекул, «Наука», 1965, стр. 254.
 9. А. В. Олейник, В. М. Трушников, Н. В. Фролова, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 20, 361, 1975.
 10. В. М. Трушников, Н. В. Фролова, А. В. Олейник, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 22, 84, 1977.
-

**THE RELATION OF THE RESISTIVE PROPERTIES OF PHOTORESIST
LAYERS OF THE SYSTEM: POLYMER — DIAZIDE TO THE
SUPERMOLECULAR ORGANIZATION OF LAYER**

Treushnikov V. M., Frolova N. V., Oleinik A. V., Semchikov Yu. D.

Summary

This work presents a consideration of the mechanism of the punctures formation in obtaining relief images using negative photoresists representing the system: polymer — diazide. It has been found that the resistive properties of a photoresist layer depend on the supermolecular organization of the system: polymer — diazide, in particular, on the degree of diazide distribution according to the hydrophilic microregions of polymer. For the selective distribution of diazide molecules in the hydrophilic microregions the formation of punctures is only related to the own permeability of the photoresist layer which can be made considerably lower by increasing the rigidity of matrix. When distorting the said distribution of diazide molecules in the photoresist layer there is a possibility for the voids to appear in the liberation of nitrogen in the process of diazide photodegradation. The formation of voids also can result in the appearance of punctures. The organization of photoresist layer is defined by its prehistory.