

Джонс Михаил Михайлович

**Влияние природы полимерной матрицы, фоточувствительного генератора кислоты и физических факторов на литографические свойства химически усиленных фоторезистов**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Нижний Новгород  
2012

Работа выполнена в лаборатории полимеризации Научно-исследовательского института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

**Научный руководитель:**

доктор химических наук, зав. лабораторией  
**Булгакова Светлана Александровна**

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, профессор каф.  
фотохимии и спектроскопии

**Зеленцов Сергей Васильевич**

(ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»)

кандидат химических наук, зав. лабораторией

**Чесноков Сергей Артурович**

(ФГБУН Институт металлорганической химии им. Г.А.Разуваева РАН)

**Ведущая организация:**

ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»

Защита состоится «\_\_\_\_\_» декабря 2012 г. в \_\_\_\_\_ часов на заседании диссертационного совета Д. 212.166.05 при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, 23, корп.2, Конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

Автореферат размещен на сайте Высшей Аттестационной Комиссии \_\_\_\_\_ ноября 2012 г.

<http://vak.ed.gov.ru/ru/dissertation/>

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» ноября 2012 года

Ученый секретарь диссертационного совета,

кандидат химических наук

О.Г. Замышляева

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Сфера использования современных полимерных материалов довольно обширна. При этом на полимеры часто возлагаются ответственные задачи при изготовлении конструктивно сложных элементов различных приборов и устройств, используемых в стратегически важных областях. К одной из таких областей применения полимерных материалов относится микроэлектроника, без которой было бы немислимо стремительное развитие нанотехнологий, ознаменовавших наступление XXI века.

Ключевую роль в микроэлектронике играет уникальная планарная технология изготовления интегральных микросхем (ИМС), которая базируется на методах литографии и применении резистивных материалов. Последние представляют собой полимерные пленки, нанесенные на полупроводниковую пластину, в которых с помощью того или иного вида излучения формируется рисунок будущей ИМС. Требования, предъявляемые к резистам по сочетанию высокой чувствительности, разрешающей способности, плазмостойкости и низкой шероховатости, с каждым новым уровнем генерации литографии все более ужесточаются. В совокупности с этим задача создания «идеального» резиста усложняется тем, что выше перечисленные свойства противоречат друг другу. Поэтому для продвижения микроэлектроники в область нанотехнологий разработка резистивных материалов с заданными свойствами всегда будет **актуальной** задачей.

Одним из современных направлений научных исследований, получивших свое развитие с начала 1980-х годов, является создание полимерных резистов с химическим усилением, в которых формирование изображения происходит благодаря превращениям функциональных групп полимерной матрицы в присутствии фоточувствительного соединения. Однако накопленные к настоящему времени научные знания по этому направлению еще не привели к созданию строгих количественных теорий, поскольку ставили своей целью решение конкретных технологических задач. Кроме того, необходимость в проведении системных научных исследований вызвана приближением возможностей литографического процесса к своему пределу, когда существенное влияние на качество изображения начинают оказывать даже такие тонкие взаимодействия, как водородные и Ван-дер-Ваальсовы связи. Поэтому для дальнейшего развития микроэлектроники необходимо изучение взаимодействия компонентов резистивной композиции между собой, диффузионных, кинетических и энергетических аспектов превращений функциональных групп в пленке резиста. Обогащение имеющихся знаний новыми закономерностями физико-химических превращений в полимерной матрице, влияния ее свойств, строения и состава на литографические характеристики резиста является тем фундаментом, на котором будет в дальнейшем строиться количественная теория создания фоторезистивных материалов с заданными свойствами.

**Целью данной диссертационной работы** является выявление закономерностей формирования изображения в резистах с химическим усилением, обусловленных влиянием таких параметров, как состав бинарных и тройных сополимеров фенольного и (мет)акрилатного ряда, используемых в качестве полимерной основы, тип и концентрация органических солей как фоточувствительных генераторов кислоты (**ФГК**), условий прогрева и проявления.

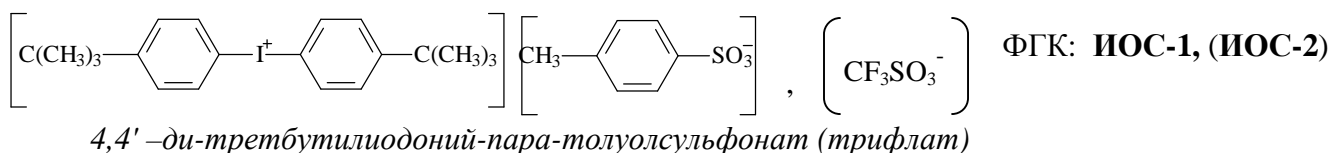
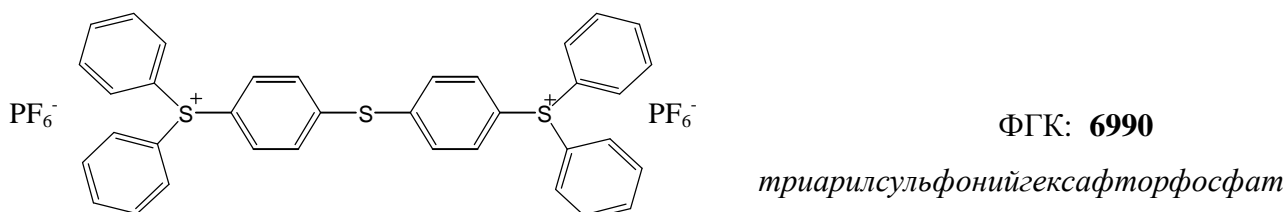
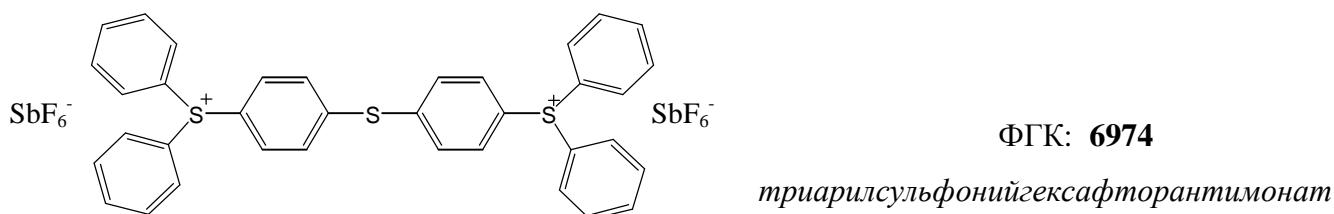
Для достижения поставленной цели при выполнении работы **решались следующие задачи**:

1) Исследование влияния *трет*-бутоксикарбонильной, изоборнилильной, *трет*-бутильной, этоксиэтильной, а также дифенилметилсилильной и диметилфенилсилильной групп в функциональном звене полимерной цепи на эффективность химического превращения и протекание побочных реакций кислотно-каталитического гидролиза.

2) Изучение влияния температур постэкспозиционного прогрева (**ПЭП**) на протекание побочных реакций функциональных групп и ухудшение качества литографического изображения резиста с химическим усилением на основе бинарных и тройных сополимеров с метилметакрилатом и метакриловой кислотой.

3) Исследование влияния молекулярной массы бинарных сополимеров 4-*трет*-бутоксикарбонилостирола (**ТБОКС**) с метилметакрилатом (**ММА**) в резисте с трифенилсульфоний трифлатом на тип и литографические характеристики изображения.

4) Исследование влияния строения следующих фоточувствительных солей:



на эффективность превращения функциональных групп в модельной системе на основе сополимера ТБОКС-ММА.

**Объектами исследования** в данной работе являются резисты на основе бинарных и тройных сополимеров 4-*трет*-бутоксикарбонилоксистирола, 2-этоксиэтилметакрилата (ЭЭМА), изоборнилметакрилата (ИБМА) и изоборнилакрилата (ИБА), дифенилметилсилилметакрилата (ДФМСМ), диметилфенилсилилметакрилата (ДМФСМ) и *трет*-бутилметакрилата (ТБМА) с метилметакрилатом (ММА) и метакриловой кислотой (МАК).

#### **Методы исследования.**

Для исследования синтезированных сополимеров и резистивных композиций на их основе использовались такие физико-химические методы, как гель-проникающая хроматография, бесконтактное высокочастотное титрование и термогравиметрический анализ, фото-, электроно- и литография экстремального ультрафиолета (ЭУФ), Фурье ИК-спектроскопия, УФ-спектроскопия, микроинтерферометрия. Эффективность превращения функциональных групп оценивали по изменению краевого угла смачивания пленок сополимеров водой с использованием цифровых методов анализа изображения.

#### **Научная новизна и практическая значимость работы.**

В результате выполнения диссертационной работы синтезированы и исследованы тройные сополимеры на основе функциональных (мет)акрилатов с метилметакрилатом и метакриловой кислотой. На их основе получен ряд **новых** резистивных композиций с химическим усилением и исследованы особенности формирования в них изображения и их литографические характеристики. **Впервые** на примере резистивной композиции сополимера ЭЭМА-ММА-МАК с сульфониевой солью, показано, что в резистивных системах на основе сополимеров, характеризующихся низкой энергией активации реакции деблокирования, в результате высоких температур прогревания наблюдается инверсия изображения, т.е. переход от позитивного к негативному изображению при проявлении в одном и том же водно-основном проявителе. **Показано**, что это явление, приводящее к ухудшению литографического изображения, вызвано протеканием ряда побочных реакций каталитического кислотного гидролиза лабильной группы функционального звена полимерной основы резиста при повышенных температурах ПЭП. **Впервые** на примере бинарного сополимера ТБОКС-ММА показано, что инверсии изображения имеет место и в системах, не содержащих полярных карбоксильных групп, как считалось ранее. На этом же резисте **впервые** установлено, что перехода от позитивного к негативному изображению не наблюдается, если среднечисловая молекулярная масса сополимера  $12000 < M_n < 50000$ .

**Практическая значимость работы** состоит в создании перспективной резистивной композиции на основе тер-сополимера ИБА-ММА-МАК с 8 мас.% ТФСТФ, которая показала чрезвычайно высокие характеристики по чувствительности  $D$  и контрасту  $\gamma$ , как в электроннолучевой, так и в ЭУФ-литографии:  $D = 1.6$  мКл/см<sup>2</sup>,  $\gamma = 11.5$  и  $D = 5$  мДж/см<sup>2</sup>,  $\gamma = 9.7$ , соответственно, что отвечает требованиям современной нанолитографии.

### **На защиту выносятся следующие положения:**

- зависимость литографических свойств химически усиленных фоторезистов от природы полимерной матрицы и фоточувствительной соли и их взаимодействия между собой;
- формирование негативного изображения в водно-основном проявителе вместо позитивного как результат влияния молекулярной массы и протекания побочных реакций при кислотном гидролизе полимерной матрицы в условиях высоких температур постэкспозиционного прогрева.

### **Апробация работы и публикации**

По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в ведущих рецензируемых журналах и одна принята к печати (Булгакова С.А., Джонс М.М., Пестов А.Е., Торопов М.Н., Чхало Н.И., Гусев С.А., Скороходов Е.В, Салащенко Н.Н. Химически усиленные резисты для литографии высокого разрешения // «Микроэлектроника». 2013. №2). Материалы также опубликованы в виде 11 тезисов докладов на конференциях различного уровня. На большинстве конференций результаты проведенных исследований были представлены в виде устных докладов и стендовых сообщений, в том числе на IX-ой и XII-ой Нижегородской сессии молодых ученых г. Нижнего Новгорода (2004 г. и 2009 г.), I-ой и II-ой Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (2005 г. и 2006 г.), 24th Annual Meeting of the Polymer Processing Society (2008 г.), European polymer congress (2009 г.) и 5-ой Всероссийской Каргинской конференции "Полимеры – 2010" (2010 г.).

Данная работа выполнена в соответствии с тематическими планами НИИ Химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского в рамках Аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (рег. номер 2.1.1/1473 и 2.1.1/12613) и Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России (2009-2013 г.г.)» - соглашение № 14.В37.21.0799. По результатам работы автору были присуждены стипендия имени академика Г.А. Разуваева (2011 и 2012 г.г.), а также именная стипендия Президента Российской Федерации (2011 и 2012 г.г.).

**Личный вклад автора** заключается в непосредственном участии на всех этапах работы: от постановки задач, планирования и выполнения экспериментов до обсуждения и оформления результатов. Большая часть представленных в диссертации экспериментальных данных получена автором самостоятельно.

### **Объем и структура диссертации.**

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы (80 наименований). Работа изложена на 126 страницах машинописного текста, включая 17 таблиц и 65 рисунков.

Работа соответствует пунктам 4., 6., 9. паспорта специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Во введении** раскрывается актуальность темы диссертационной работы, обосновывается выбор объектов и цели исследования.

**Глава 1** посвящена литературному обзору, который отражает развитие выбранного направления исследования, современные достижения и полученные закономерности.

### Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимеры, используемые в качестве полимерной основы резистивных композиций, были получены методом свободно-радикальной полимеризации в растворителе, а также псевдоживой радикальной полимеризацией по механизму присоединения фрагментации с обратимой передачей цепи. Пленки резистов наносили на кремниевые пластины методом центрифугирования из предварительно фильтрованных растворов сополимеров в диглиме с различной концентрацией фоточувствительных солей (мас.%), приобретенных по каталогу Aldrich. До- и постэкспозиционное прогревание (ДЭП и ПЭП) пленок резистов проводили на горячей плитке, УФ-экспонирование осуществляли светом лампы БУФ-15 ( $\lambda \sim 254$  нм) с интенсивностью  $0.31$  мВт/см<sup>2</sup>. В качестве проявителя использовали водный раствор гидроксида тетраэтиламмония (ТЭАГ) различных концентраций с ИПС.

### Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1.1. Резисты на основе *трет*-бутоксикарбонилостирола. Оптимизация условий проявления

Первым полимером, с которого началось исследование механизма химического усиления был поли(ТБОКС), функциональная *трет*-бутоксикарбонильная группа которого легко гидролизуется в присутствии фотогенерированной кислоты при прогревании до  $\sim 100^{\circ}\text{C}$  по механизму, представленному на схеме 1, с образованием поли(*пара*-гидроксистирола) (ПГОСТ) и выделением изобутилена и углекислого газа. Процесс гидролиза поли(ТБОКС) является истинно каталитической реакцией, не требующей стехиометрического количества воды,

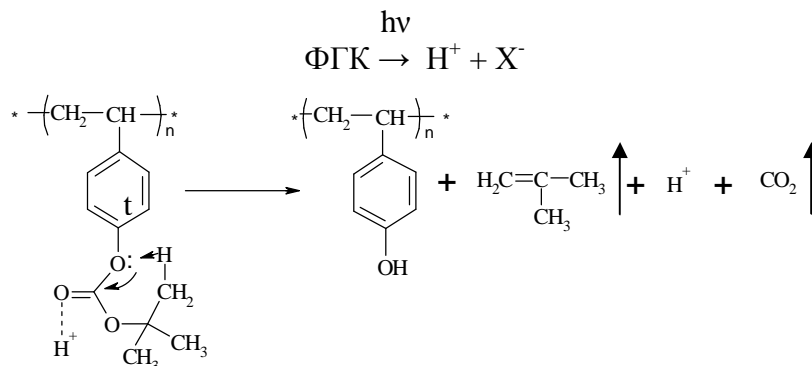


Схема 1. Реакция кислотно-катализируемого гидролиза поли(ТБОКС)

поскольку фотохимически произведенная кислота восстанавливается при разрушении ТБОК-группы. В результате гидролиза гидрофобный полимер переходит в гидрофильный ПГОСТ. Теоретически это означает, что в данном резисте можно получить как позитивное, так и негативное изображение, если первое формировать в водно-основном проявителе, а второе – в органическом. Однако практически в нем оказалось возможным создать лишь структуры негативного типа, что связано с высокой гидрофобностью поли(ТБОКС). Для преодоления этой проблемы было предложено модифицировать этот резист в направлении увеличения полярности полимерной основы путем сополимеризации ТБОКС с ММА и использовать смешанный проявитель ТЭАГ-ИПС<sup>1</sup>.

В настоящей работе в развитие полученных результатов предложен теоретический подход к выбору состава смешанного проявителя для достижения необходимого гидрофильно-гидрофобного баланса между полимерной матрицей ТБОКС-ММА и проявителем. С использованием рассчитанных параметров растворимости  $\delta$  исходного сополимера ТБОКС-ММА и полностью деблокированного сополимера ГОСТ-ММА и смешанного проявителя ТЭАГ : ИПС различных составов, а также выражения  $\Delta\delta = \delta_{\text{прояв.}} - \delta_{\text{полимера}}$  были выведены неравенства (1) и (2), являющиеся условием проявления изображения, когда  $\Delta\delta < 3$  (для гидролизованного сополимера ГОСТ-ММА) и  $\Delta\delta > 3$  (для исходного сополимера ТБОКС-ММА), связывающие сразу три параметра: объемную долю ТЭАГ ( $\varphi_{\text{ТЭАГ}}$ ), нормальность ТЭАГ ( $N$ ) и массовую долю ТБОКС - ( $w_1$ ) и ГОСТ ( $w_2$ ).

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{10.98 + 146.02 \times [j_{\text{ТЭАГ}}]}{9.98 + (1.44 N + 0.02) \times [j_{\text{ТЭАГ}}]} - 9.5 + 0.2 \times w_1 < 3 \quad (1) \\ \frac{10.98 + 146.02 \times [j_{\text{ТЭАГ}}]}{9.98 + (1.44 N + 0.02) \times [j_{\text{ТЭАГ}}]} - 9.7 - 4.1 \times w_2 < 3 \quad (2) \end{array} \right.$$

Как следует из решения системы неравенств, для проявления резиста на основе ТБОКС-ММА = 60:40 мас.%, например, в 0.4N ТЭАГ проявитель должен содержать ИПС в количестве 0.55 - 0.75 об. доли. Это удовлетворительно согласуется с представленными на рис. 1

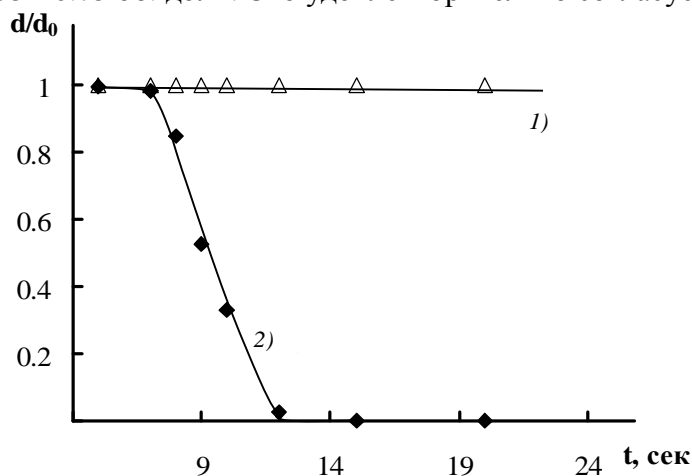


Рис. 1. Зависимость относительной оставшейся толщины ( $d/d_0$ ) неэкспонированной (1) и экспонированной дозой 5 мДж/см<sup>2</sup> (2) пленки резиста ТБОКС-ММА с 2 мас.% ТФСТФ от времени проявления

\* Условия: при ДЭП = 80°С/60 сек, ПЭП = 120°/30 сек и проявлении в 0.4N ТЭАГ : ИПС = 1 : 1 об. ч.

<sup>1</sup> Булгакова С.А., Мазанова Л.М., Лопатин А.Я., Корсаков В.С., Новожилов А.В. Резисты с химическим усилением на основе гомополимера *трет*-бутоксикарбонилостирола и его сополимеров с метилметакрилатом // Высокомолек. соед. - 2004.- Сер.А. - Т.46.- № 6. С. 1052-1060



экспериментальными кривыми растворения (рис. 1) в проявителе 0.4N ТЭАГ : ИПС = 1 : 1 об.ч. (0.5 об. доли) пленок резиста **ТБОКС-ММА**, представляющего собой композицию сополимера ТБОКС-ММА = 60:40 мас.% ( $M_n = 92400$ ,  $M_w/M_n = 1.93$ ) с 2 мас.% трифенилсульфоний трифлата (**ТФСТФ**). Видно, что при данных условиях проявления скорость растворения экспонированных участков крайне высока, в то время как в неэкспонированных областях потери толщины резиста не происходит совсем (кривая 1).

### 3.1.2. Модификация бинарного сополимера звеньями метакриловой кислоты

Для дальнейшего повышения полярности изученного сополимера ТБОКС-ММА = 60 : 40 мас.% была проведена его модификация путем сополимеризации указанных мономеров с метакриловой кислотой (МАК), что неизбежно должно привести к изменению растворимости резиста. Для оценки влияния состава тройных сополимеров ТБОКС-ММА-МАК на проявление резистов нами была изучена кинетика растворения как экспонированных, так и неэкспонированных пленок сополимеров, указанных в табл. 1. Исследования показали, что особенностью тройных сополимеров ТБОКС-ММА-МАК является нелинейный характер их растворения в водно-основном проявителе независимо от состава сополимера.

Таблица 1. Характеристики сополимеров ТБОКС–ММА–МАК

Шифр резиста	Состав сополимера ТБОКС-ММА-МАК, мас.%	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
ТБОКС-40	40 : 40 : 20	106.3	2.2
ТБОКС-60	60 : 20 : 20	96.0	2.0
ТБОКС-70	70 : 10 : 20	86.2	2.3

Как видно из рис. 2, где представлена зависимость относительной остаточной толщины резиста от времени, растворение неэкспонированных областей протекает с индукционным периодом (кривые 1', 2' и 3'). Наличие индукционного периода является существенным преимуществом,

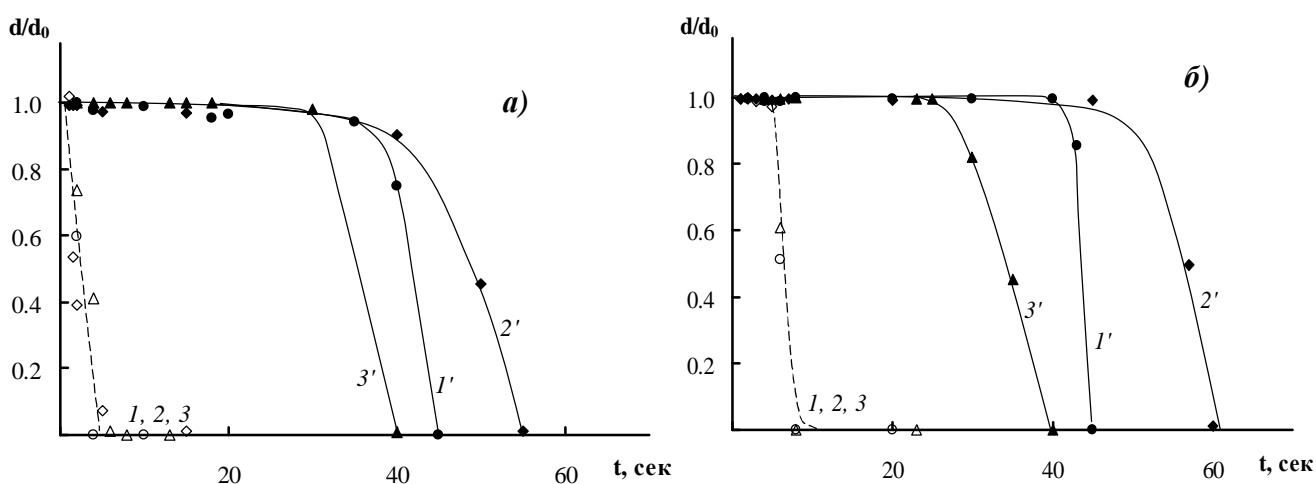


Рис. 2. Кинетика растворения экспонированных дозой 37 мДж/см<sup>2</sup> (1, 2, 3) и неэкспонированных (1', 2', 3') пленок ТБОКС-70 (1, 1'), ТБОКС-60 (2, 2'), ТБОКС-40 (3, 3') с 2 мас.% ТФСТФ (а) и 6974 (б) при ДЭП = 60°/2 мин, ПЭП = 80°/30 сек и проявлении в 0.025N ТЭАГ : ИПС = 5 : 1 об.ч.

поскольку позволяет получать высококонтрастное изображение без потери исходной толщины пленки. Интересно, что независимо от типа ФГК в композиции, наибольший индукционный период при растворении неэкспонированных областей наблюдается для резиста ТБОКС-60. Мы полагаем, что причиной является сбалансированное взаимодействие групп ММА и МАК по типу водородного связывания при их близком к эквимольному соотношению (28 и 33 мол.%) в сополимере ТБОКС-60. Нарушение этого баланса приводит к снижению индукционного эффекта. Исходя из этого, дальнейшие исследования были проведены именно на сополимере ТБОКС-60.

### 3.1.3. Влияние условий постэкспозиционного прогрева на качество изображения

С точки зрения проявления изображения важным фактором является степень гидролиза функциональных групп. Поскольку гидролиз сополимера осуществляется на этапе постэкспозиционного прогрева (ПЭП), то представлялось интересным изучить влияние условий термообработки на формирование изображения в пленке резиста. Результаты по кинетике растворения пленок в зависимости от температуры ПЭП представлены на рис 3.

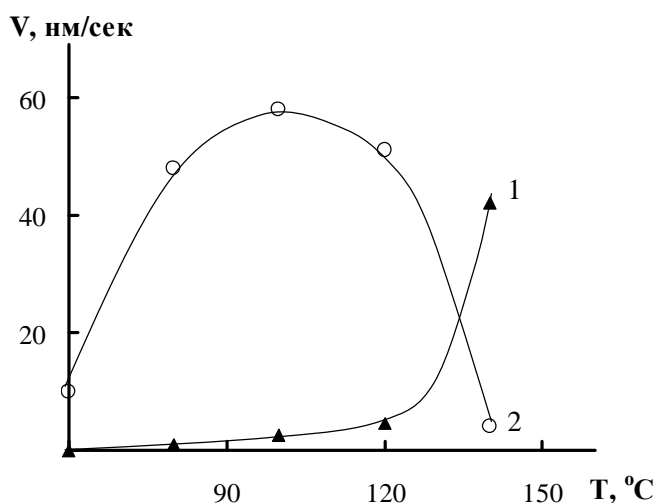
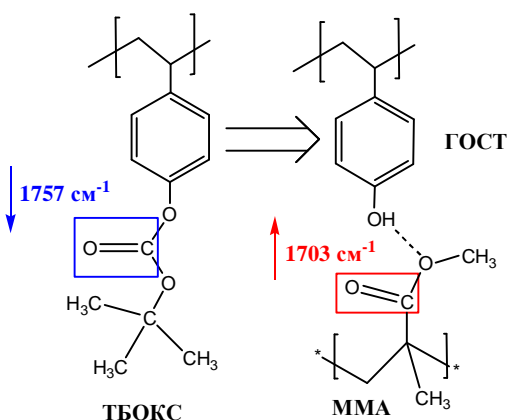


Рис. 3. Зависимость скорости растворения неэкспонированных (1) и экспонированных дозой 37 мДж/см<sup>2</sup> (2) пленок ТБОКС-60 с 2 мас.% 6974 от температуры ПЭП при прогревании в течение 60 сек

\*Условия: ДЭП = 60°/2 мин и проявлении в 0.025N ТЭАГ : ИПС = 5 : 1 об.ч.

Видно, что в области температур 130-140°C происходит обращение изображения из позитивного в негативное, когда скорость растворения экспонированных участков снижается, а неэкспонированных – повышается. Мы полагаем, что инверсия изображения связана с уменьшением концентрации фенольных групп вследствие протекания побочных реакций



гидролиза и межмолекулярного взаимодействия ОН-групп. Для проверки высказанного предположения было проведено сравнение ИК-спектров пленок после прогревания при 80°C и при 150°C. Как видно из рис. 4, при T = 80°C уменьшается интенсивность пика 1757 см<sup>-1</sup> благодаря отщеплению ТБОК-групп и увеличивается поглощение при 1703 см<sup>-1</sup>, что, обусловлено колебаниями карбонильной группы ММА, связанной

водородной связью. Последнее заключение основано на следующих соображениях. Известно, что полоса  $1703\text{ см}^{-1}$  относится и к колебаниям карбонильных групп МАК, находящихся в димеризованной форме. Эти структуры (МАК-МАК) наблюдаются в исходных сополимерах (кривая 1 на рис. 4 и рис. 5) и не должны изменяться после гидролиза. Отсюда следует, что основной вклад в увеличение интенсивности пика  $1703\text{ см}^{-1}$  вносит образование

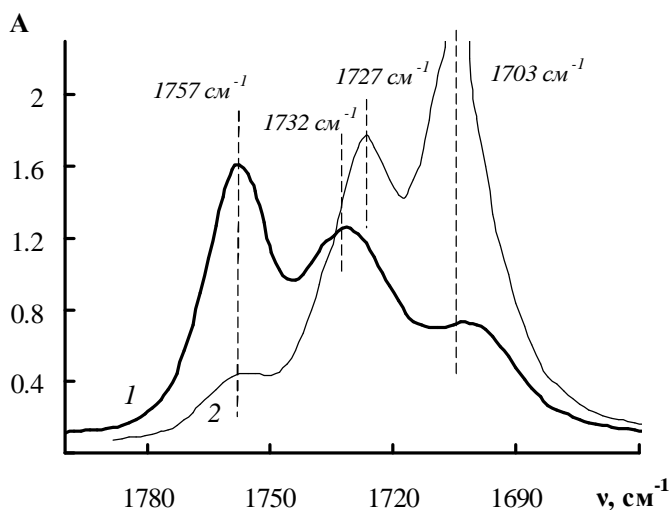


Рис. 4. Фрагмент ИК-спектров пленок ТБОКС-60 с 8 мас.% 6974 после ДЭП =  $60^\circ\text{C}/20\text{ мин}$  (1), после экспонирования дозой  $37\text{ мДж}/\text{см}^2$  и ПЭП =  $80^\circ\text{C}/20\text{ мин}$  (2)

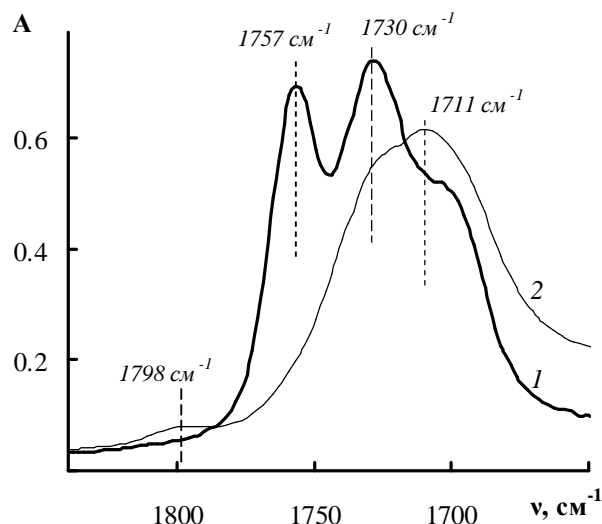


Рис. 5. Фрагмент ИК спектров пленок ТБОКС-60 с 8 мас.% 6974 после ДЭП =  $60^\circ\text{C}/20\text{ мин}$  (1), после экспонирования дозой  $37\text{ мДж}/\text{см}^2$  и ПЭП =  $150^\circ\text{C}/20\text{ мин}$  (2)

дополнительных водородных связей ММА с образующейся в результате гидролиза ОН-группой. На стадии прогревания при  $150^\circ\text{C}$  происходит ангидридизация звеньев МАК, о чем свидетельствует появление сигнала при  $1798\text{ см}^{-1}$ . Кроме того, мы полагаем, что широкая полоса поглощения с максимумом при  $1711\text{ см}^{-1}$  включает в себя не только процессы димеризации звеньев МАК и водородного связывания ОН-групп, но и дегидратации с их участием.

Для выявления общности и закономерностей обнаруженного эффекта инверсии изображения в резисте при высоких температурах ПЭП представлялось целесообразным подробно изучить поведение резиста на основе бинарного сополимера ТБОКС-ММА. Этот интерес вызван еще и тем, что ранее обращение изображения обнаруживалось лишь в резистных системах, содержащих карбоксильные группы. Оказалось, что, как и в случае тройного сополимера ТБОКС-ММА-МАК, в резисте ТБОКС-ММА тоже наблюдается инверсия изображения. Для получения позитивного изображения оптимальным оказался температурный интервал  $120\text{-}130^\circ\text{C}$ , при дальнейшем прогревании резиста до температур  $160\text{-}165^\circ\text{C}$  растворимыми в водном растворе ТЭАГ становятся неэкспонированные области, и формируется негативное изображение. Повышенная растворимость неэкспонированных участков связана с термическим гидролизом сополимера, приводящим к образованию звеньев ГОСТ. В то же время, в экспонированной области фотогенерированная кислота приводит к

побочным реакциям сшивки цепей по ОН-группам, либо *C*- и *O*-алкилирования (схема 2.)<sup>2</sup>, что и вызывает уменьшение растворимости сополимера в водном растворе основания.

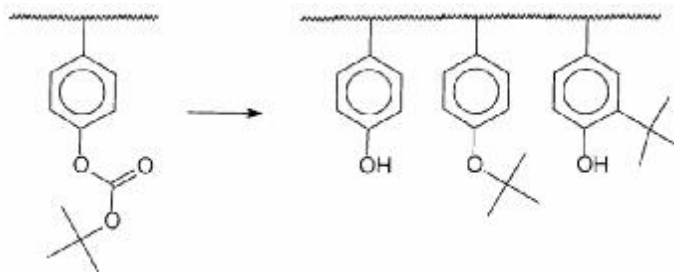


Схема 2. Возможные продукты побочных реакций гидролиза *tert*-бутоксикарбонильной группы в ПТБОКС<sup>2</sup>

Результаты прогревания пленок при высоких температурах отражены в ИК-спектрах на рис. 6 и 7. Видно, что в пленке ТБОКС-ММА, прогретой при 150°C, сразу после доэкспозиционного прогревания (ДЭП) (кривая 2), происходит полный гидролиз ТБОК-групп с образованием звеньев ГОСТ, о чем свидетельствует исчезновение полос поглощения при 1753 и 1756 см<sup>-1</sup> и появление полос, отвечающих колебаниям карбонильной группы ММА, связанной с ОН группами ГОСТ. В то же время, как показали ИК-спектроскопические исследования (рис. 7), в облученном слое при 150°C происходит образование ангидридных связей ArOC(O)OAr,

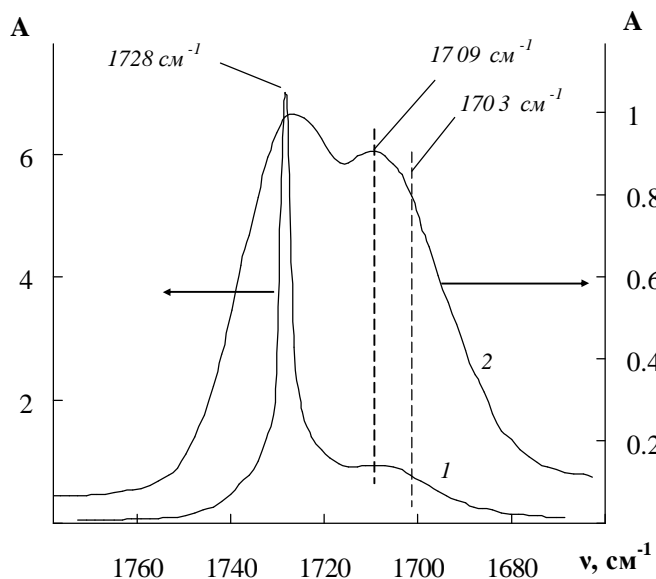


Рис. 6. Фрагменты ИК-спектров пленок резиста ТБОКС - ММА (В) с 8 мас.% 6974 после ДЭП = 60°C/15 мин, экспонирования дозой 90 мДж/см<sup>2</sup> и ПЭП = 80°C/2 мин (1) и неэкспонированной пленки прогретой при 150°C/5 мин (2)

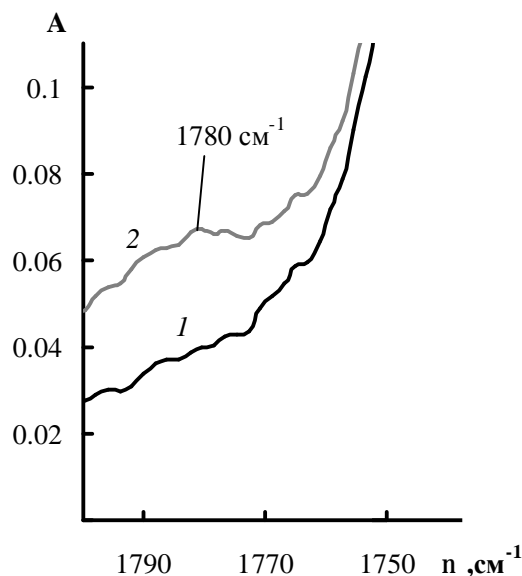


Рис. 7. Фрагмент ИК-спектра пленки резиста ТБОКС - ММА (В) с 8 мас.% 6974 после ДЭП = 60°C/15 мин, экспонирования дозой 90 мДж/см<sup>2</sup> до прогревания (1) и после прогревания при 150°C/5 мин (2)

о чем свидетельствует появление полосы поглощения группы С=О в этом фрагменте при 1780 см<sup>-1</sup>. При этом мы не исключаем и протекания реакций *C*- и *O*-алкилирования, поскольку известно<sup>2</sup>, что подобные реакции имеют место в ПТБОКС-резисте при температурах прогревания 130°C и выше с общим выходом побочных продуктов 18.2 мол.%, которые вполне могут привести к снижению растворимости экспонированного слоя в водно-щелочном проявителе.

<sup>2</sup> Ito H., Sherwood M. NMR analysis of chemically amplified resist films // Proc. SPIE «Advances in Resist Technology and Processing XVI» - 1990. -V. 3678 -P.104-116.

Таким образом, впервые показано, что причиной инверсии изображения в водно-основном проявителе после высоких температур ПЭП являются межмолекулярные взаимодействия и побочные реакции, протекающие в присутствии фотогенерированной кислоты в резисте с химическим усилением.

### 3.1.4. Литографические характеристики резистов фенольного типа

Для всех изученных резистивных композиций были оценены их литографические характеристики, как в варианте позитивного (при прогревании до 120°C), так и негативного (при прогревании при температуре 150-160°C), типов изображения. Как видно из табл.2, введение звеньев МАК приводит к повышению контраста позитивного резиста почти в 2-3 раза. В то же время чувствительность резистов на основе тройных сополимеров хуже, чем бинарных, что может быть связано с межмолекулярным водородным связыванием молекул образующейся фотокислоты и звеньев МАК (схема 3).

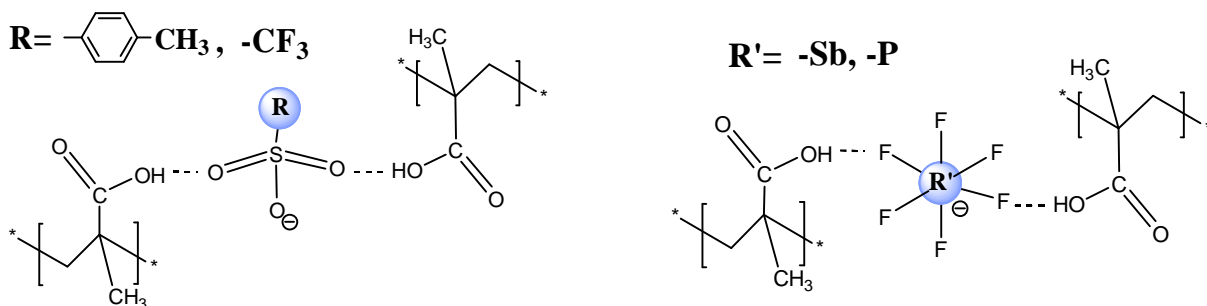


Схема 3. Предполагаемые механизмы связывания анионных остатков ФГК с активными карбоксильными группами МАК.

В результате этого затрудняется диффузия кислоты, и кинетическая цепь реакции гидролиза сокращается. Поэтому для достижения необходимой конверсии ТБОК-групп требуется большее количество молекул ФГК, и, следовательно, более высокие дозы излучения. Стоит заметить, что существенное различие в литографических свойствах бинарного и тройных сополимеров наблюдается только в позитивном типе. В негативном варианте литографические свойства всех резистов практически одинаковы независимо от состава сополимера.

Таблица 2. Чувствительность ( $D$ ) и контраст ( $\gamma$ ) резистов на основе ТБОКС с 2 мас.% 6974 в варианте позитивного (ДЭП = 60°/2 мин, ПЭП = 80°/1мин) и негативного типа (ПЭП = 150°/1мин) при проявлении в 0.025N ТЭАГ : ИПС = 5 : 1 об. ч. в течение 10 сек.

	ТБОКС-ММА*	ТБОКС-40	ТБОКС-60	ТБОКС-70
Позитивный тип				
$D$	8	16	12	10
$\gamma$	5	7	11	13
Негативный тип				
$D$	9	8	9	9
$\gamma$	4	6	6	6

\* в позитивном типе ПЭП = 120°/1 мин, негативном 160°/1 мин и проявление в 0.4N ТЭАГ:ИПС = 1:1 в течение 10-30 сек.

Это, вероятно, связано с тем, что при данных температурах прогрева (~150°C) формирование негативного изображения вызвано не первичной фотохимической реакцией и каталитическим гидролизом, как в случае позитивного изображения, а преимущественно термохимическими реакциями ангидризации и C-, O-алкилирования при участии образовавшейся кислоты.

Для более глубокого понимания процессов химического усиления, происходящих в резистных пленках, была проведена оценка влияния молекулярно-массовых характеристик сополимера на характер и качество изображения. Объектами исследования были резисты **ТБОКС-(1–4)** на основе бинарных сополимеров ТБОКС-ММА = 60 : 40 мас.%, полученных методом псевдоживой радикальной полимеризацией по механизму присоединения фрагментации с обратимой передачей цепи<sup>3</sup>. Характеристики образцов представлены в табл. 3.

Таблица 3. Молекулярно-массовые и литографические характеристики резистов\* на основе сополимеров ТБОКС-ММА = 60:40 мас.%

Обозначение	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w / M_n$	$D$ , мДж $\times$ см <sup>-2</sup>	$\gamma$
<i>негативное изображение</i>				
ТБОКС -1	12.1	1.42	отсутствует	
ТБОКС -2	49.9	1.35	1.7	10
ТБОКС -3	71.3	1.25	1.3	5
ТБОКС -4	98.0	1.15	1.5	7
<i>ТБОКС-ММА (трад. рад.)</i>	92.4	1.93	1.0	3
<i>позитивное изображение</i>				
ТБОКС -1	12.1	1.42	0.6	3

\*Условия испытаний: 8 мас.% ТФСТФ, ДЭП = 80°/60 сек, ПЭП = 150°/60 сек, проявление в 0.4N ТЭАГ : ИПС = 1 : 1 в течение 15 сек

Видно, что для образца с  $M_n = 12\ 100$  формируется только позитивное изображение, в то время как для образцов с более высокой ММ мы наблюдаем образование негативного изображения при данных условиях прогрева. Как видно из табл. 3, резист ТБОКС-1 после прогрева при 150°C показывает крайне низкое значение контраста ( $\gamma = 3$ ). Это свидетельствует о том, качество литографического изображения в итоге определяется протеканием побочных реакций, которые для других образцов приводят уже к инверсии литографического изображения.

Таким образом, впервые показано, что обращение изображения может происходить в полимерных матрицах, не имеющих в своем составе карбоксильных групп, и что этот эффект начинает проявляться лишь с некоторого предельного значения ММ полимера вследствие протекания побочных реакций, которые в итоге и определяют качество изображения.

<sup>3</sup> Образцы получены на кафедре высокомолекулярных соединений и коллоидной химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского д.х.н. профессором Зайцевым С.Д.

### 3.2.1. Влияние химического строения полимерной матрицы и фотокатализатора на закономерности формирования изображения

Для подробного изучения влияния природы неароматических производных в резистах с химическим усилением и выявления закономерностей формирования изображения были синтезированы тройные сополимеры различного строения, включающие звенья ММА, МАК и (мет)акрилатов с кислото-лабильными сложноэфирными группами. Обозначения, молекулярно-массовые характеристики и составы изученных сополимеров представлены в табл. 4.

Таблица 4. Молекулярно-массовые характеристики (мет)акриловых тер- сополимеров

Обозначение	Состав сополимера, мас. %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
ЭЭМА-1	ЭЭМА-ММА-МАК = 53 : 27 : 20	58.8	160.3	2.7
ЭЭМА-3	ЭЭМА-ММА-МАК = 53 : 27 : 20	44.3	101.3	2.3
ТБМА-53	ТБМА-ММА-МАК = 53 : 27 : 20	26.5	51.3	1.9
ИБМА-56	ИБМА-ММА-МАК = 56 : 28 : 16	34.4	70.5	2.05
ИБА-53	ИБА-ММА-МАК = 53 : 27 : 20	28.4	54.4	1.92
ДФМСМ	ДФМСМ-ММА-МАК = 40 : 20 : 40	118.1	239.6	2.03
ДМФСМ	ДМФСМ-ММА-МАК = 33 : 50 : 17	-	-	-

Роль фотокатализатора в реакциях деблокирования на этапе постэкспозиционного прогревания, а вернее, образующейся из него кислоты Брэнстеда, отражена на рис. 8 для трех резистов: ДФМСМ, ДМФСМ и ЭЭМА. Можно заметить, что во всех случаях *n*-толуолсульфокислота,

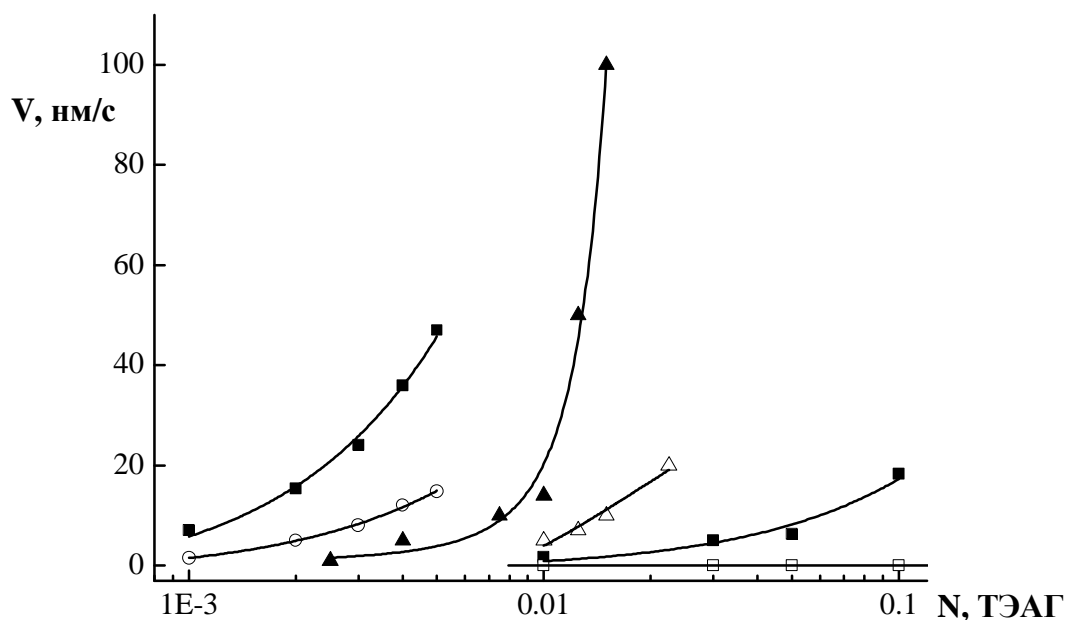


Рис. 8. Зависимость скорости растворения экспонированных дозой 37 мДж/см<sup>2</sup> пленок резистов ДФМСМ (1, 1'), ДМФСМ (2, 2') и ЭЭМА-3 (3, 3') с 5 мас.% ИОС-1 (1, 2, 3) и 6974 (1', 2', 3') от концентрации водно-основного проявителя ТЭАГ.

\*Условия: ДЭП = 60°/1 мин и проявлении в водном растворе ТЭАГ. ПЭП: 120°/1 мин (ДФМСМ и ДМФСМ); 150°/1 мин (ЭЭМА-3).

образующаяся из ИОС-1 (кривые 1, 2, 3), более эффективна в реакциях гидролиза полимерной матрицы, чем  $\text{HSbF}_6$ , выделяющаяся из катализатора 6974 (кривые 1', 2', 3'). Для выяснения причины такого поведения ФГК была оценена доля карбоксильных групп после гидролиза сополимеров на примере кремнийорганических резистов. Результаты, представленные на рис. 9,

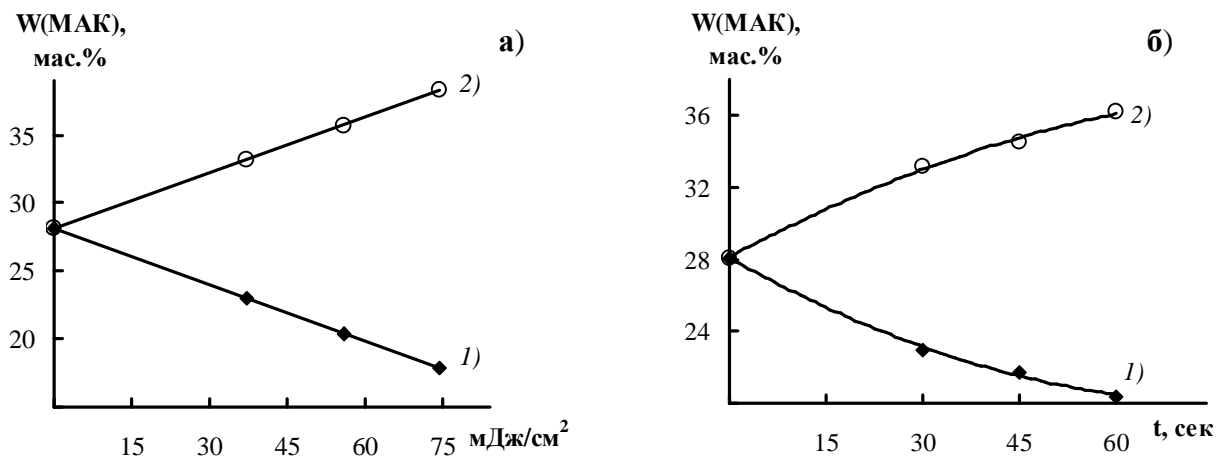


Рис. 9. Изменение содержания МАК в сополимере ДМФСМ с 2 мас.% 6974 (1) и ИОС-1 (2) в зависимости от дозы экспонирования (а) и времени постэкспозиционного прогревания (ПЭП) при 120°C (б) при ДЭП = 60°C/90 сек.

показали, что при участии ФГК 6974 происходит снижение содержания карбоксильных групп (кривые 1) в зависимости от дозы и времени ПЭП, в то время как в резистах с ИОС-1 (кривые 2) наблюдается равномерное увеличение доли МАК, вызванное гидролизом функциональных групп. Отсюда можно заключить, что строение ФГК играет ключевую роль при протекании побочных реакций ангидридации, которые могут приводить к изменению качества и типа формирующегося изображения.

### 3.2.2. Влияние температуры постэкспозиционного прогревания на процесс химического усиления в метакрилатных системах

Для расширения представлений об инверсии изображения представлялось интересным оценить роль температуры ПЭП в процессе формирования изображения в метакрилатных резистах. В качестве объекта исследования был выбран ЭЭМА-резист. Как видно из рис. 10, где показана кинетика растворения пленок этого резиста при различных температурах прогревания после экспонирования, с увеличением температуры от 80°C до 100-110°C, независимо от времени прогревания происходит снижение скоростей растворения как облученных, так и необлученных участков, и при температуре ~100°C наблюдается инверсия изображения. Результаты ИК- спектроскопии, представленные на рис. 11, свидетельствуют об исчезновении кислотных групп, поскольку в результате прогревания при 150°C заметно увеличивается не только интенсивность полосы поглощения 1702 см<sup>-1</sup>, относящаяся к димерам МАК, но и появляются полосы 1762 см<sup>-1</sup> и 1803 см<sup>-1</sup>, относящиеся к циклическим ангидридам. Важно отметить, что при дальнейшем повышении температуры происходит полная потеря растворимости экспонированных участков, что, вероятно, связано с межмолекулярной сшивкой



V, нм/сек

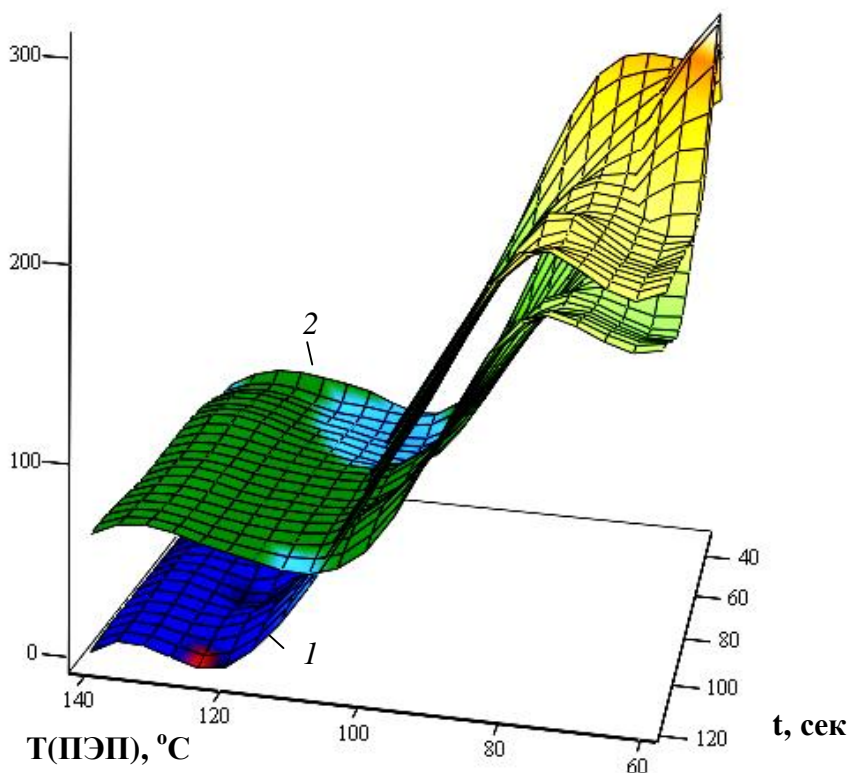


Рис. 10. Зависимость скоростей растворения экспонированных дозой  $37 \text{ мДж/см}^2$  (1) и неэкспонированных (2) областей резиста на основе ЭЭМА-1 с 2мас.% 6974 от температуры ПЭП и времени прогрева при ДЭП =  $60^\circ\text{C}/5$  мин и растворении в 0.02N ТЭАГ

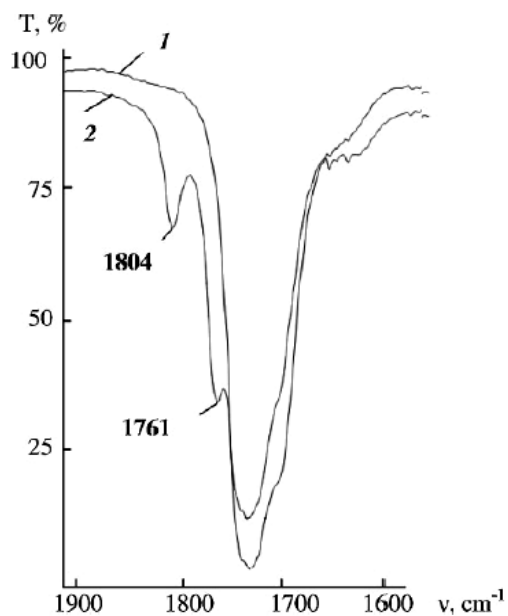


Рис. 11. Фрагмент ИК-спектров пленок сополимера ЭЭМА-1 с 8 мас.% 6974, после ДЭП =  $60^\circ\text{C}/5$  мин (1), экспонирования в течение 5 мин и ПЭП =  $150^\circ\text{C}/15$  мин (2).

с участием карбоксильных групп, исчезновение которых было зарегистрировано при оценке содержания кислоты методом потенциометрического титрования. Интересно, что для ИБА и ИБМА-резистов, требующих чрезвычайно высоких температур ПЭП, это явление не обнаружилось. Оказалось, что даже при  $\sim 160^\circ\text{C}$  в них формируется качественное позитивное изображение, хотя циклические ангидридные структуры в этих сополимерах образуются, что было зафиксировано методом ИК-спектроскопии в области  $\sim 1764 \text{ см}^{-1}$  и  $\sim 1804 \text{ см}^{-1}$ . На этом основании мы полагаем, что обращение изображения характерно для систем с низкой энергией активации реакции деблокирования, и что обязательным условием перехода позитивного изображения в

негативное для метакрилатных резистов при высоких температурах прогрева является образование межмолекулярных ангидридных связей, приводящих к потере растворимости экспонированных областей.

### 3.2.3. Исследование поверхностных свойств фоторезистов

Поскольку в результате кислотно-катализируемого гидролиза лабильных групп в резистах с химическим усилением происходит смена полярности полимерной основы, то выявление закономерностей гидрофиллизации поверхности в зависимости от состава и строения полимерного резиста может дать полезную информацию о его поведении в проявителе и химическом контрасте. В связи с этим было проанализировано изменение краевого угла смачивания резистных пленок водой в результате ПЭП. Как видно из результатов, представленных в табл. 5, все (мет)акрилаты, кроме ЭЭМА, по сравнению с ТБОКС-резистами

Таблица 5. Результаты измерения краевого угла смачивания водой ( $\Theta$ ) пленок резистов с 5 мас.% ТФСФ до и после экспонирования и прогрева в течение 1 мин

Сополимер	$\Theta$ , град			$\Delta\Theta$ , град (эксп.-н/эксп.)
	Без ФГК	н/эксп	эксп	
ТБОКС-60	65±1	74±1	49±1	25
ТБОКС-ММА	74±1	75±1	63±1	10
ТБМА-53	76±1	78±1	-	-
ИБМА-53	81±1	81±1	77±1	4
ИБА-53	81±1	79±1	70±1	9
ЭЭМА-1	64±1	66±1	63±1	3

показывают более высокие значения краевого угла, свидетельствующие об их большей гидрофобности. При этом в ряду метакрилатов наибольшую гидрофобность резисту придает изоборнильная группа, и в меньшей степени *трет*-бутильная и этоксиэтильная. Как и следовало ожидать, введение в композицию ФГК (табл. 5), в той или иной мере приводит к повышению гидрофобности резистов. Важным является тот факт, что по сравнению с бинарным сополимером близкого состава ТБОКС-ММА, краевой угол смачивания пленок тройного сополимера ТБОКС-60 при добавлении ФГК возрастает очень заметно. Отсюда следует, что, во-первых, ФГК взаимодействует с полимерной матрицей, и, во-вторых, – преимущественно со звеньями МАК, разрушая водородные связи, образующиеся между компонентами сополимера (Схема 4).

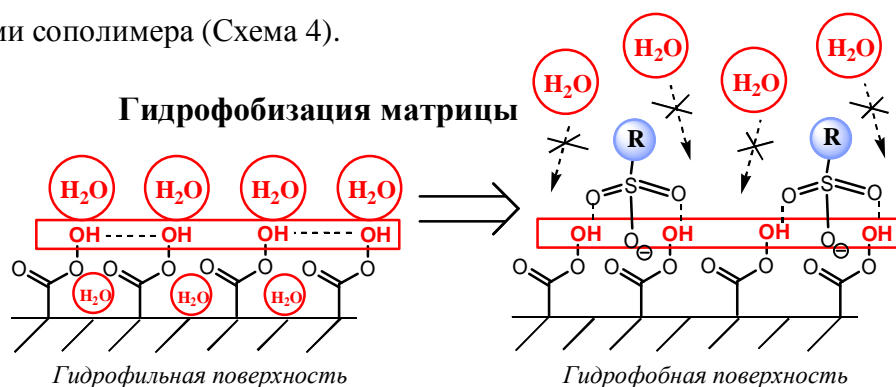


Схема 4. Предполагаемый механизм гидрофобизации поверхности полимерной матрицы резиста при введении ФГК.

Данное предположение подтверждается результатами ИК-спектроскопии, представленными на рис. 12, из которых видно, что при введении в композицию ФГК снижается интенсивность полос  $1703\text{ см}^{-1}$  и  $2630\text{ см}^{-1}$ , относящихся к колебаниям карбоксильной группы МАК, находящейся в димеризованной форме. Уменьшение интенсивности обеих полос вызвано замещением водородных связей звеньев МАК с образованием более сильных связей с ФГК, что приводит к существенной гидрофобизации поверхности. В тоже время, как и следовало ожидать, изменение полярности пленок резистов (мет)акрилатного ряда оказалось значительно меньше. Это обусловлено протеканием реакций ангидридизации карбоксильных групп в результате длительного прогрева при повышенных температурах.

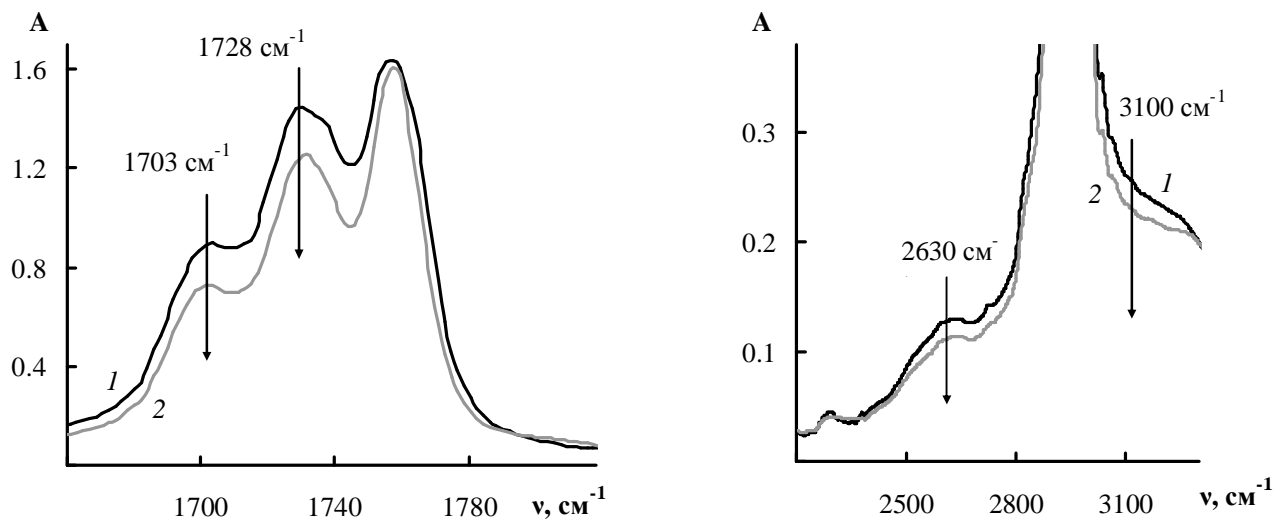


Рис. 12. Фрагменты ИК-спектра пленок сополимера *ТБОКС-60* без ФГК (1) и с 2 мас.% 6974 (2) после ДЭП= $60^{\circ}\text{C}/15$  мин.

Более подробно кинетика прогрева исследована для экспонированных пленок резистов на основе ИБА и ИБМА. На рис. 13 видно, что гидролиз лабильных групп и, соответственно, увеличение полярности, протекает крайне быстро. Можно заметить, что за 15-

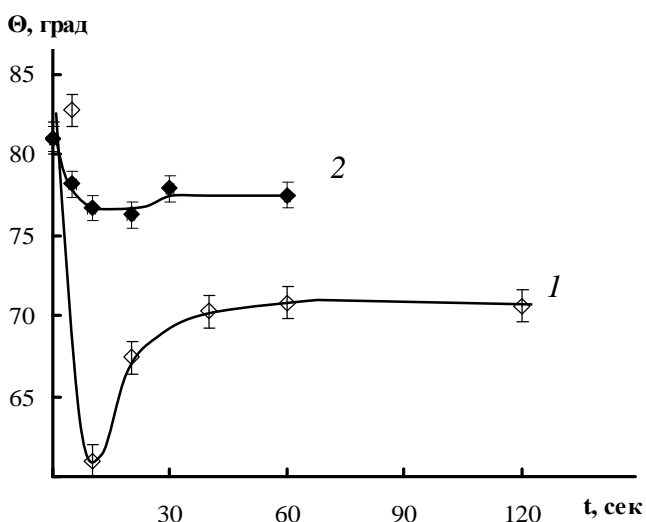


Рис. 13. Зависимость краевого угла смачивания пленок *ИБА-53* (1) и *ИБМА-53* (2) с 5 мас.% *ТФСТФ* от времени ПЭП при температуре  $140^{\circ}\text{C}$ , ДЭП =  $130^{\circ}\text{C}/1$  мин и экспонировании 2 мин.

20 секунд достигается критическая концентрация карбоксильных групп, после которой интенсивно начинаются процессы их ангидридизации. В результате поверхность становится

менее полярной, и краевой угол смачивания снова растет. Зависимость носит одинаковый характер для обоих резистов с той лишь разницей, что для ИБА-сополимера характерно более существенное изменение краевого угла смачивания, связанное с более эффективным гидролизом ИБА-групп и влиянием образующихся в результате этого звеньев АК.

Таким образом, в дополнение к полученным результатам по инверсии изображения при высоких температурах ПЭП установлено, что это явление характерно для систем с низкой энергией активации реакции деблокирования функциональных групп. Впервые показано, что качественное изображение в резистах (мет)акрилатного ряда можно получить при условии относительно небольших времен прогревания ~30 сек. Именно в этом случае будет наблюдаться наибольшее различие в полярности облученных и необлученных областей и, соответственно, будет выше контраст резиста.

### 3.3.1. Ингибирующий эффект фотогенераторов кислоты

Из полученных результатов однозначно следует, что ФГК является активным компонентом фоторезистивной композиции, вступающим во взаимодействие с полимерной матрицей. Это означает, что фотогенератор кислоты может оказывать определенное влияние на растворимость неэкспонированной пленки. Исследования по влиянию типа ФГК на растворение пленок резистов проведены подробно для резистов на основе сополимеров *ТБОКС-60*, *ЭЭМА-3* и *ДФМСМ*. Как видно из рис. 14 и 15, все сульфониевые соли в той или иной мере ингибируют

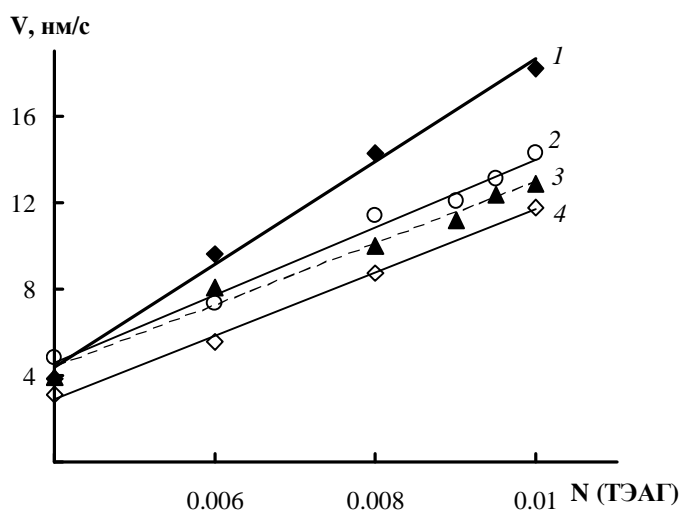


Рис. 14. Зависимость скорости растворения неэкспонированных пленок *ТБОКС-60* без ФГК (1) и с 1.2 мас.% ФГК: *ТФСТФ* (2), *6974* (3), *6990* (4) от концентрации ТЭАГ. \*Условия: ДЭП = 60°/1 мин, ПЭП = 80°/1 мин, проявление в смешанном проявителе ТЭАГ : ИПС = 5 : 1.

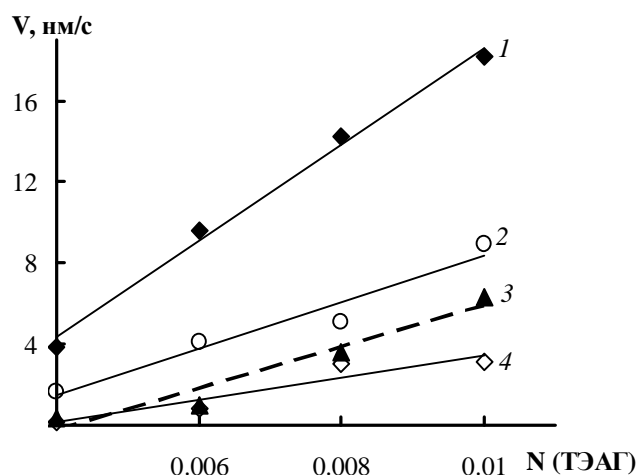


Рис. 15. Зависимость скорости растворения неэкспонированных пленок *ТБОКС-60* без ФГК (1) и с 5 мас.% ФГК: *ТФСТФ* (2), *6974* (3), *6990* (4) от концентрации ТЭАГ. \*Условия: ДЭП = 60°/1 мин, ПЭП = 80°/1 мин, проявление в смешанном проявителе ТЭАГ : ИПС = 5:1

растворение пленок сополимера *ТБОКС-60* и тем в большей степени, чем выше концентрация ФГК. Для метакрилатных сополимеров наблюдается практически такая же картина (рис. 16), которая дополнена влиянием иодониевой соли. Видно, что последняя является более сильным

ингибитором растворения по сравнению с сульфониевыми солями. Совокупность полученных данных по кинетике растворения пленок позволила расположить ФГК по эффективности ингибирования в следующий ряд:

$$T\Phi C T\Phi < 6974 < 6990 < ИОС-1.$$

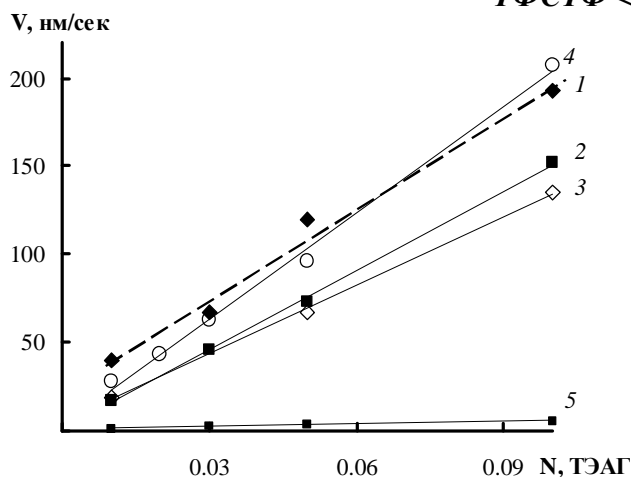


Рис. 16. Зависимость скорости растворения неэкспонированных пленок ЭЭМА-3 без ФГК (1), с 2 мас.% 6974 (2), 6990 (3), TΦCTΦ (4) и 8 мас.% ИОС-1 (5) от концентрации ТЭАГ.

\*Условия: ДЭП = 60°/2 мин, ПЭП = 150°/1 мин, проявление в водном растворе ТЭАГ.

Данная тенденция трудно поддается объяснению с точки зрения строения солей. Так, размер анионов укладывается в следующий ряд:  $ИОС-1 = 132(\text{Å})^3 > T\Phi C T\Phi = 71(\text{Å})^3 > 6974 = 70(\text{Å})^3 > 6990 = 56(\text{Å})^3$ , из которого можно заключить, что иодониевая соль, обладающая наибольшим ингибирующим эффектом, характеризуется и самым большим размером аниона. Однако в ряду сульфониевых солей подобная закономерность не прослеживается. Единственным объяснением может быть то, что атомы фтора в анионном остатке сульфониевых солей ( $SbF_6^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ) вступают во взаимодействие с полярным компонентом полимерной матрицы, вызывая снижение скорости ее растворения в водно-основном проявителе. Исходя из того, что энергия взаимодействия катиона с анионом возрастает в ряду  $PF_6^- < SbF_6^- < CF_3SO_3^-$ , можно предположить, что, вероятно, она и определяет силу ингибирования. Так, для наименее связанного с катионом аниона  $PF_6^-$  мы наблюдаем наибольший эффект ингибирования процесса растворения.

### 3.3.2. Влияние ФГК на литографические характеристики резистов

Поскольку чувствительность резиста напрямую зависит от отношения скоростей растворения экспонированных и неэкспонированных областей, то очевидно, что должна существовать связь между ингибирующим эффектом и литографическими характеристиками резиста. Действительно, как видно из литографических характеристик фенольных резистов, представленных в табл.6, чувствительность и контраст образцов возрастают в ряду, обратном ряду ингибирования:  $T\Phi C T\Phi > 6974 > 6990 > ИОС-1$ , и при этом практически не зависят от состава сополимера. Если исходить из гипотезы взаимодействия ФГК с полимерной матрицей, то закономерности в ряду сульфониевых солей поддаются объяснению в том смысле, что и в экспонированной области эти взаимодействия должны проявиться, тем самым, затрудняя диффузию фотогенерированной кислоты и снижая чувствительность резиста.

Таблица 6. Чувствительность и контраст позитивных резистов на основе тройных ТБОКС-сополимеров в присутствии различных ФГК

Резист	<i>ТФСТФ</i>	<i>6974</i>	<i>6990</i>	<i>ИОС-1</i>
Чувствительность $D$ , мДж/см <sup>2</sup>				
<i>ТБОКС-70</i>	4	10	16	19
<i>ТБОКС-60</i>	5	12	12	12
<i>ТБОКС-40</i>	5	16	28	-
Контраст, $\gamma$				
<i>ТБОКС-70</i>	13	13	2	6
<i>ТБОКС-60</i>	10	11	3	4
<i>ТБОКС-40</i>	10	7	1	-
*ДЭП 60°/2мин, ПЭП 80°/1мин и растворении в 0.025N ТЭАГ : ИПС = 5 : 1, в течение 10сек				

Подобные тенденции сохраняются и для (мет)акриловых резистов, что наглядно видно из кривых чувствительности ИБА-резиста, представленных на рис. 17. Чувствительность в данном

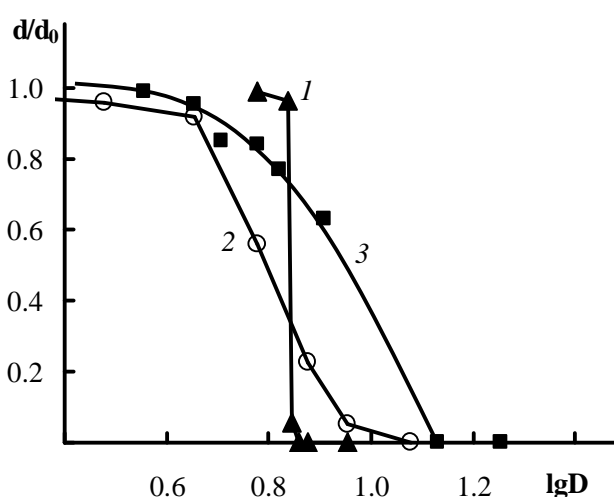


Рис. 17. Кривые чувствительности резиста ИБА-53 с 2 мас.% *ТФСТФ* (1), *6974* (2) и *ИОС-2* (3) при ДЭП = 130°/60 сек, ПЭП = 140°/60 сек и проявлении в 0.05N ТЭАГ : ИПС = 10 : 1 в течение 20 сек.

случае, как и для фенольных резистов, ухудшается в ряду: *ТФСТФ* > *6974* > *ИОС-2*. Таким образом, улучшение литографических характеристик, связанное со строением ФГК в резистивных композициях независимо от строения и природы полимерной матрицы, можно выразить следующим рядом:

*ТФСТФ* > *6974* ≥ *6990* > *ИОС-1* (*ИОС-2*), который обусловлен такими факторами как размером аниона и ингибирующей способностью ФГК. Однако, как было установлено ранее, формирование изображения в резисте определяется также и

эффективностью протекания реакции удаления защитных групп, а также побочных реакций, поэтому рассмотрение влияния типа ФГК невозможно в отрыве от анализа гидролитической способности функциональных групп полимера.

### 3.3.3. Эффективность гидролиза функциональных групп

Для оценки эффективности процесса гидролиза ТБОКС методом УФ-спектроскопии была изучена кинетика накопления фенольных ОН групп ( $\lambda = 285$  нм) в зависимости от времени прогрева. Как видно из рис. 18, в случае всех ФГК наблюдается выход на постоянное значение содержания ОН-групп, причем для резистов с *ТФСТФ* и *6974* примерно в одно и то же время вследствие постепенного увеличения эффективности протекания побочных реакций, приводящих к исчезновению ОН-групп из системы. Следует отметить, что, как и для метакрилатных резистов, в данном случае гидролиз протекает за 10-30 сек. Интересно, что увеличение скорости накопления ОН-групп, определяемой наклоном линейного участка кривых

на рис. 18 для различных ФГК, полностью совпадает с возрастанием чувствительности резистов и снижением ингибирующей способности ФГК в ряду:  $T\Phi C T\Phi > 6974 > 6990$ .

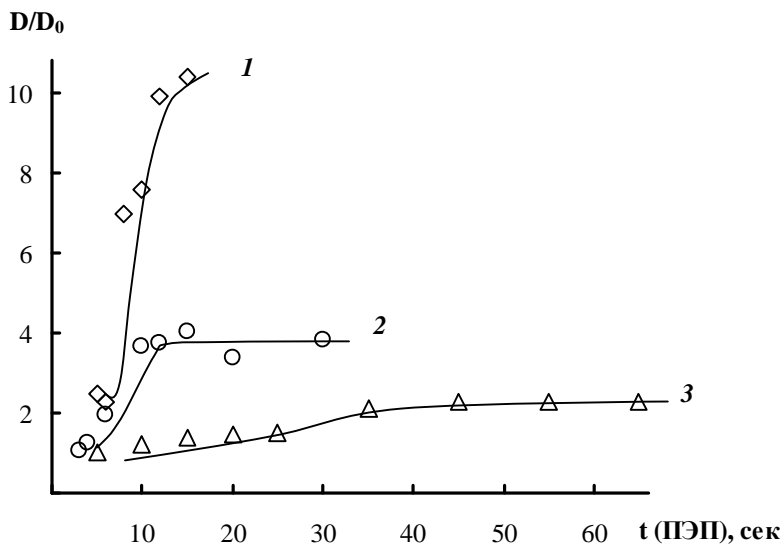


Рис. 18. Зависимость относительной оптической плотности при  $\lambda = 285$  нм пленок ТБОКС-ММА с 5 мас.% ТΦСТΦ (1), 6974 (2) и 6990 (3) от времени постэкспозиционного прогрева (ПЭП)

\*Условия: ДЭП= 80°С/10 мин, экспонировании дозой 37мДж/см<sup>2</sup> и ПЭП = 120°С/30 сек.

В полном соответствии с результатами УФ-спектроскопии находятся и результаты измерений краевого угла смачивания пленок до и после экспонирования и прогрева, представленные в табл. 7. Видно, что самое высокое различие в полярности облученных и необлученных областей резиста наблюдается для композиции с ТΦСТΦ и самое низкое – при участии 6990. Из сравнения полученных данных с литографическими характеристиками можно сделать вывод о том, что полярность, контраст и чувствительность резистов изменяются в зависимости от типа ФГК аналогичным образом, поскольку имеют основополагающим один и тот же процесс, а строение ФГК, в первую очередь, определяет его ингибирующую способность, а также активность в реакции гидролиза.

Таблица 7. Зависимость краевого угла смачивания неэкспонированных и экспонированных дозой 12 мДж/см<sup>2</sup> пленок бинарного ТБОКС-ММА от типа ФГК при ДЭП = 80°С/10 мин и ПЭП = 120°С/5 мин

	без ФГК	<i>TΦCTΦ</i>	6974	6990
н/эксп	74 +/- 1	75 +/- 1	74 +/- 1	74 +/- 2
эксп		63 +/- 1	64 +/- 1	72 +/- 2
$\Delta\Theta$		<b>12</b>	<b>10</b>	<b>2</b>

### 3.3.4. Резисты для ЭУФ и электронно-лучевой литографии

Среди изученных полимерных систем с точки зрения современной ЭУФ и электронно-лучевой литографии безусловный интерес представляют резисты на основе ИБА и ИБМА, которые показывают отличное сочетание контраста и чувствительности при экспонировании ДУФ (254 нм) и обладают стойкостью к плазменному травлению за счет алициклических групп. В качестве ФГК наиболее перспективным из всех изученных катализаторов является сульфониевая соль ТΦСТΦ, которая обеспечивает максимальную конверсию функциональных групп и, соответственно, качество изображения. При исследовании изоборнильных резистов в

электронно-лучевой литографии совместно с сотрудниками Института физики микроструктур РАН было установлено, что их чувствительность к электронному лучу при прочих равных условиях практически одинакова (рис. 19), но контраст резиста на основе ИБА втрое выше, чем

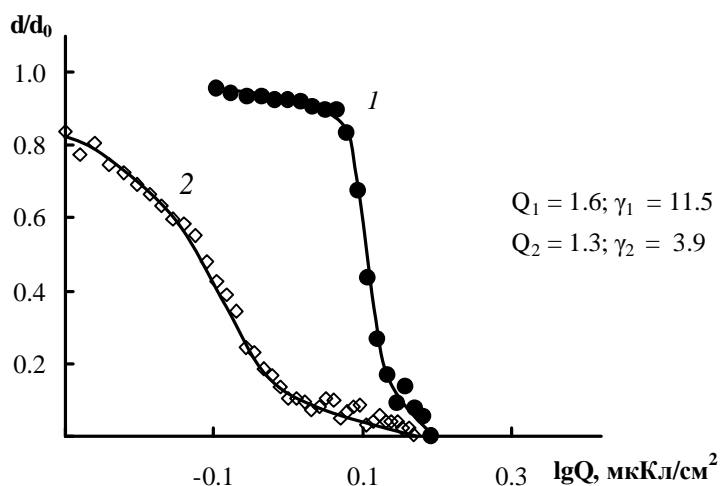


Рис. 19. Кривые чувствительности к электронному лучу (10 кэВ) резистов на основе сополимеров ИБА-53 (1) и ИБМА-53 (2) с 5 мас.% ТФСТФ при ДЭП = 130°С/1 мин и следующими условиями постэкспозиционного прогрева и проявления:  
1- 130°/ 1 мин, проявление в 0.01N + ИПС (20:1), 15 сек;  
2- 140°С/ 1 мин, проявление в 0.05N + ИПС (10:1), 30 сек.

содержащего ИБМА-звенья. Такое поведение связано, вероятно, с тем, что их чувствительность определяется, в первую очередь, распадом ФГК и мало зависит от того, какой мономер входит в состав сополимера – акрилат или метакрилат. Полученные в электронно-лучевой литографии (ЭУФ) результаты показывают перспективность использования изученных резистов и в ЭУФ литографии по причине сходства их механизмов генерации фотокислоты. Действительно, как видно из табл. 8, в ЭУФ-литографии (13.5 нм) изоборнильные резисты также показали высокие литографические характеристики.

Таблица 8. Чувствительность ( $D$ ) и контраст ( $\gamma$ ) резистов на основе ИБА и ИБМА с 8 мас.% ТФСТФ в ЭУФ-литографии, ДЭП = 130°С/1 мин и ПЭП = 140°С/1 мин

Сополимер	$D$ , мДж/см <sup>2</sup>	$\gamma$	Условия проявления
ИБМА-53	20	5.4	0.05N ТЭАГ+ ИПС = 10 : 1, 60 с
ИБА-53	5	9.7	0.01N ТЭАГ+ ИПС = 20 : 1, 30 с

При этом, как и в ДУФ-литографии, ИБА-резист обладает лучшими свойствами по сравнению с ИБМА-резистом. Его чувствительность 5 мДж/см<sup>2</sup> в сочетании с высоким коэффициентом контрастности  $\gamma = 9.7$  близки к современным требованиям, предъявляемым к ЭУФ-резистам, что подчеркивает практическую значимость проведенных исследований.



## ВЫВОДЫ

1. Синтезированы и исследованы тройные сополимеры на основе функциональных (мет)акрилатов с метилметакрилатом и метакриловой кислотой. На их основе получен ряд новых резистивных композиций с химическим усилением.

2. Установлено, что на процесс формирования фотолитографического изображения и его качество оказывают существенное влияние состав полимерной матрицы химически усиленных резистов, строение функционального мономера и фоточувствительной соли, а также условия прогрева.

3. Впервые на примере резистивной композиции на основе сополимера ЭЭМА-ММА-МАК с сульфониевой солью, показано, что инверсия изображения в водно-основном проявителе в результате высоких температур постэкспозиционного прогрева происходит в системах, характеризующихся низкой энергией активации реакции деблокирования функциональных групп.

4. Впервые обнаружен эффект инверсии изображения для систем, не имеющих в своем составе карбоксильных групп (бинарный сополимер ТБОКС-ММА) и показано, что в основе его лежат побочные реакции автокаталитического гидролиза.

5. На примере системы ТБОКС-ММА с трифенилсульфонийтрифлатом выявлена связь эффекта обращения изображения с молекулярной массой сополимера и впервые показано, что независимо от температуры прогрева, перехода позитивного изображения в негативное не происходит, если среднечисловая молекулярная масса сополимера  $12000 \leq M_n < 50000$

6. Установлено, что фотогенераторы кислоты являются активным компонентом резистивной композиции, вступающим во взаимодействие с полимерной матрицей, результатом чего является ингибирование растворимости пленок резистов. Показано, что повышение ингибирующей способности триарилсульфониевых солей в ряду  $T\Phi C T \Phi < 6974 < 6990$  связано с уменьшением энергии взаимодействия соответствующего аниона с катионом:



Впервые показано, что чувствительность и контраст образцов возрастают в ряду, обратном ряду ингибирования.

7. Установлено, что с увеличением концентрации фотогенераторов кислоты чувствительность резистов повышается, и что наилучшей активностью в процессах химического усиления обладает трифенилсульфонитрифлат.

8. Разработана резистивная композиция на основе тер-сополимера ИБА-ММА-МАК с 8 мас.% трифенилсульфонийтрифлата (ТФСТФ), которая показала чрезвычайно высокие характеристики по чувствительности  $D$  и контрасту  $\gamma$ , как в электроннолучевой, так и в ЭУФ-литографии:  $D = 1.6$  мкКл/см<sup>2</sup>,  $\gamma = 11.5$  и  $D = 5$  мДж/см<sup>2</sup>,  $\gamma = 9.7$ , соответственно, что отвечает требованиям современной нанолитографии.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Работы, опубликованные в ведущих рецензируемых научных журналах

1. Булгакова С.А., Гусев С. А., Джонс М.М., Киселева Е. А., Лопатин А. Я., Лучин В. И., Пестов А. Е., Скороходов Е. В., Салашенко Н. Н., Чхало Н. И. Влияние химического строения (со) полимеров-резистов на их чувствительность к радиационному излучению // Известия РАН. Серия физическая. 2012. Т. 76, № 2. С. 186–189,
2. Булгакова С.А., Джонс М.М., Семчиков Ю.Д., Смирнова Н.Н. Метакриловые кремнийсодержащие тер-сополимеры для резистов с химическим усилением // Высокомолек. соед. 2010. Сер.В. Т.52. № 6. С. 1057–1065,
3. Bulgakova S., Dzhons M., Kiseleva E. Modification of chemically amplified resists by radical copolymerization // Macromol. Symp. 2010. 296. P. 127 –132,
4. Булгакова С.А., Джонс М.М., Мазанова Л.М., Лопатин А.Я. Влияние строения фоточувствительного генератора кислоты на процесс химического усиления в резисте // Высокомолек. соед. 2006. Сер.А.Т.48. № 3. С. 440-446

### Материалы конференций

1. Джонс М.М., Булгакова С.А., Мазанова Л.М. Синтез и исследование свойств тройного сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой и этоксиэтилметакрилатом в качестве резиста с химическим усилением // Материалы II-ой региональной молодежной научно-технической конференции «Будущее технической науки Нижегородского региона». Нижний Новгород. –2003 г. –С. 197,
2. Джонс М.М., Булгакова С.А., Мазанова Л.М. Исследование поверхностных свойств резиста с химическим усилением в зависимости от природы фоточувствительного генератора кислоты // материалы III-ей молодежной научно-технической конференции «Будущее технической науки». Нижний Новгород. –2004 г. –С. 312,
3. Джонс М.М., Булгакова С.А. Влияние типа фоточувствительного генератора кислоты на поведение резиста с химическим усилением // Материалы 9-ой Нижегородской сессии молодых ученых. Нижний Новгород. –2004 г,
4. Джонс М.М., Булгакова С.А. Исследование кинетических закономерностей процесса формирования изображения в резисте с химическим усилением в зависимости от природы фоточувствительного генератора кислоты // Материалы I-ой Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах». –Санкт-Петербург. –2005 г. –С. 84,
5. Джонс М.М., Булгакова С.А. Кислотный гидролиз резиста с химическим усилением в зависимости от типа фоточувствительного катализатора // Материалы XI-ой межд. конф. Студ. и аспирантов. «Синтез, иссл. св-в, модиф. и перераб. высокомолек. соед.». –Казань. –2005г.–С.116.

6. Джонс М.М., Булгакова С.А Влияние сульфониевых солей различного химического строения на процесс формирования изображения в резистах с химическим усилением // Материалы II-ой Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах». –Санкт-Петербург. –2006 г. –С. 97,

7. Dzhons M., Bulgakova S. Influence of structure *tert*- copolymer and conditions of heat treatment on the type and quality of image in chemically amplified resist // Proceedings of the Polymer Processing Society 24th Annual Meeting ~ PPS-24. –Salerno. –Italy. –2008,

8. Джонс М.М., Булгакова С.А Разработка высококонтрастных резистов с химическим усилением для УФ-литографии // Материалы XII-ой конференции молодых ученых-химиков г. Нижнего Новгорода. – Нижний Новгород. –2009 г. –С. 22