

# СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Под редакцией  
проф. А. В. ЕЛЬЦОВА



ЛЕНИНГРАД  
«ХИМИЯ»  
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
1985

Б. Беднарж, А. В. Ельцов, Я. Заховал, Я. Краличек, Т. А. Юрре

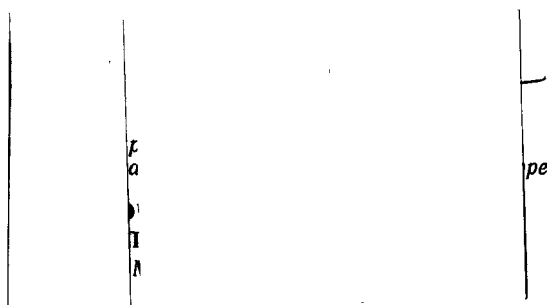
**Светочувствительные полимерные материалы/  
Под ред. А. В. Ельцова.— Совместное издание СССР  
и ЧССР.— Л.: Химия, 1985 — 296 с. ил.**

Монография подготовлена учеными СССР и ЧССР. Описаны принципы создания светочувствительных полимерных материалов (фото-, электро- и рентгенорезистов). Приведены их технические свойства и определены области применения в качестве светокопировальных слоев, в производстве полупроводниковых приборов, печатных плат, полиграфических печатных форм и т. п. Рассмотрены методы синтеза отдельных компонентов и композиций в целом.

Предназначена научным и инженерно-техническим работникам химической, полиграфической, радиоэлектронной промышленности, специализирующимся в области органического синтеза, теоретической и прикладной фотохимии и занятым созданием новых светочувствительных материалов.

Библиогр. 588 назв. Ил. 75. Табл. 14.

Рецензенты: Докт. техн. наук, проф. В. Я. Починок (Киевский государственный университет им. Т. Г. Шевченко), ст. инженер ЛОЭП «Светлана» Л. Б. Черкасова



Редактор А. Е. Пинчук  
Иереплет художника Б. Н. Осенчакова  
Техн редактор Л. Ю. Щукина  
Корректор М. Э. Басина

ИЗ №1779

Сдано в набор 03.04.85. Подписано в печать 26.09.85. М-34009. Формат бумаги 60×90 1/16. Бумага тип. № 1. Гарнитура литературная. Высокая печать. Усл. печ. л. 18,5. Усл. кр.-отт. 18,5. Уч.-изд. л. 22,52 Тираж 3200 экз. Зак. 554. Цена 3 р. 70 к. Изд. № 2737

Орден «Знак Почета» издательство «Химия», Ленинградское отделение. 191186, г. Ленинград, Д-186, Невский пр., 28.

Ленинградская типография № 2 головное предприятие ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгения Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном Комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 198052, г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29.

С — 2803080000—220  
050(01)—85 33—86

© Издательство «Химия» — СНТЛ, 1985

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                                                                                                          |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Предисловие . . . . .                                                                                                                                    | 6          |
| Введение . . . . .                                                                                                                                       | 8          |
| <b>Глава I. Физико-химические основы, приемы и процессы литографии . . . . .</b>                                                                         | <b>15</b>  |
| I.1. Формирование слоя резиста . . . . .                                                                                                                 | 15         |
| I.2. Предэкспозиционная термообработка . . . . .                                                                                                         | 21         |
| I.3. Экспонирование . . . . .                                                                                                                            | 23         |
| I.3.1. Некоторые физические пределы оптического экспонирования . . . . .                                                                                 | 25         |
| I.3.2. Электронное излучение и электронная литография . . . . .                                                                                          | 33         |
| I.3.3. Рентгеновская литография . . . . .                                                                                                                | 39         |
| I.3.4. Ионная литография . . . . .                                                                                                                       | 43         |
| I.3.5. Смешанная литография . . . . .                                                                                                                    | 44         |
| I.4. Светочувствительность, контрастность, разрешающая способность фоторезистов . . . . .                                                                | 44         |
| I.5. Проявление . . . . .                                                                                                                                | 48         |
| I.5.1. Моделирование экспонирования и проявления . . . . .                                                                                               | 53         |
| I.6. Постэкспозиционная термообработка . . . . .                                                                                                         | 57         |
| I.7. Травление подложки и снятие резиста . . . . .                                                                                                       | 57         |
| I.8. Адгезия резистов к подложке . . . . .                                                                                                               | 63         |
| <b>Глава II. Позитивные фоторезисты . . . . .</b>                                                                                                        | <b>65</b>  |
| II.1. Системы, содержащие растворимый в основаниях полимер и создающие рельеф в результате превращений светочувствительной гидрофобной добавки . . . . . | 66         |
| II.1.1. Хинондиазидные композиции . . . . .                                                                                                              | 66         |
| II.1.1.1. Строение, термо- и фотопревращении нафтохинондиазидов . . . . .                                                                                | 67         |
| II.1.1.2. Основные компоненты резистов . . . . .                                                                                                         | 75         |
| II.1.1.3. Модификация полимерного компонента резистов . . . . .                                                                                          | 80         |
| II.1.1.4. Улучшение свойств резистного слоя . . . . .                                                                                                    | 84         |
| II.1.2. Композиции с веществом, генерирующим под действием света кислоту, и с циклическим ацеталем . . . . .                                             | 95         |
| II.1.3. Композиции с фотоокислителем и дигидропиридином . . . . .                                                                                        | 96         |
| II.2. Системы, создающие рельеф в результате превращений полимера . . . . .                                                                              | 98         |
| II.2.1. Композиции с веществом, генерирующим под действием света кислоту, и с неустойчивым полимером . . . . .                                           | 98         |
| II.2.2. Композиции с полимером, содержащим о-нитробензильные группы . . . . .                                                                            | 99         |
| II.2.2.1. Превращения за счет боковых цепей полимеров . . . . .                                                                                          | 99         |
| II.2.2.2. Превращения за счет основных цепей полимеров . . . . .                                                                                         | 101        |
| II.2.2.3. Другие превращения . . . . .                                                                                                                   | 103        |
| <b>Глава III. Негативные фоторезисты на основе ониевых солей . . . . .</b>                                                                               | <b>105</b> |
| III.1. Диазосоединения . . . . .                                                                                                                         | 105        |
| III.1.1. Низкомолекулярные соли диазония . . . . .                                                                                                       | 105        |
| III.1.2. Диазосмолы . . . . .                                                                                                                            | 108        |
| III.1.2.1. Двухслойные композиции, дающие негативное изображение . . . . .                                                                               | 112        |
| III.1.2.2. Однослойные композиции, дающие негативное изображение . . . . .                                                                               | 115        |
| III.1.2.3. Композиции, дающие позитивное изображение . . . . .                                                                                           | 119        |
| III.2. Ониевые соли как источники кислот Льюиса или Бренстеда . . . . .                                                                                  | 123        |
| III.2.1. Соли диазония . . . . .                                                                                                                         | 123        |
| III.2.2. Соли мероцианиновых красителей . . . . .                                                                                                        | 124        |
| III.2.3. Ониевые соли элементов V, VI, VII групп с комплексными анионами . . . . .                                                                       | 125        |
| III.2.3.1. Пути фоторазложения . . . . .                                                                                                                 | 125        |
| III.2.3.2. Композиции светочувствительных слоев . . . . .                                                                                                | 131        |

|                                                                                                                  |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Глава IV. Негативные азидсодержащие фоторезисты . . . . .                                                        | 133 |
| IV.1. Фотохимические свойства арилазидов . . . . .                                                               | 135 |
| IV.2. Олеофильные арилазиды в фоторезистах . . . . .                                                             | 141 |
| IV.3. Водорастворимые арилазиды в фоторезистах . . . . .                                                         | 151 |
| IV.4. Фоторезисты на основе азидополимеров . . . . .                                                             | 155 |
| Глава V. Негативные фоторезисты на основе поливинилциннаматов и дру-<br>гих циклодимеризующихся систем . . . . . | 161 |
| V.1. Составы на основе поливинилциннаматов . . . . .                                                             | 161 |
| V.2. Другие циклодимеризующиеся полимерные системы . . . . .                                                     | 172 |
| Глава VI. Фоторезисты различного назначения . . . . .                                                            | 177 |
| VI.1. Фоторезисты для коротковолнового УФ-света . . . . .                                                        | 177 |
| VI.1.1. Позитивные фоторезисты . . . . .                                                                         | 178 |
| VI.1.2. Негативные фоторезисты . . . . .                                                                         | 186 |
| VI.2. Сухие фоторезисты . . . . .                                                                                | 187 |
| VI.3. Термостойкие фоторезисты . . . . .                                                                         | 190 |
| VI.4. Фоторезисты-диффузаны . . . . .                                                                            | 195 |
| VI.5. Системы с переносом рельефного изображения . . . . .                                                       | 200 |
| VI.6. Светочувствительные слои для печатных форм офсета без увлажнения . . . . .                                 | 205 |
| Глава VII. Резисты, чувствительные к электронному и рентгеновскому<br>излучению . . . . .                        | 212 |
| VII.1. Особенности распространения электронного излучения в полимерных<br>слоях . . . . .                        | 214 |
| VII.2. Структурирование и деструкция полимеров под действием ионизи-<br>рующего излучения . . . . .              | 222 |
| VII.2.1. Чувствительность полимеров к ионизирующему излучению . . . . .                                          | 224 |
| VII.2.2. Механизмы превращения полимеров . . . . .                                                               | 228 |
| VII.2.2.1. Диеновые полимеры . . . . .                                                                           | 228 |
| VII.2.2.2. Полимеры акриловой и метакриловой кислот и их про-<br>изводных . . . . .                              | 230 |
| VII.2.2.3. Полиолефины, полиолефинсульфоны . . . . .                                                             | 233 |
| VII.2.2.4. Полимеры на основе стирола и винилацетата . . . . .                                                   | 235 |
| VII.3. Технологические разработки резистов . . . . .                                                             | 237 |
| VII.3.1. Особенности оценки литографических параметров . . . . .                                                 | 237 |
| VII.3.2. Электроорезисты . . . . .                                                                               | 242 |
| VII.3.2.1. Негативные резисты . . . . .                                                                          | 243 |
| VII.3.2.2. Позитивные резисты . . . . .                                                                          | 255 |
| VII.3.3. Рентгенорезисты . . . . .                                                                               | 264 |
| VII.3.4. Неорганические резисты . . . . .                                                                        | 266 |
| Глава VIII. Многослойные резистивные системы . . . . .                                                           | 268 |
| Приложение. Промышленные фоторезисты . . . . .                                                                   | 279 |
| Литература . . . . .                                                                                             | 283 |

## ПРИНЯТЫЕ В КНИГЕ СОКРАЩЕНИЯ

|     |                                             |                              |                                                                                                 |
|-----|---------------------------------------------|------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| БИС | — большие интегральные<br>схемы             | AR                           | — aspect ratio                                                                                  |
| ГПХ | — гель-проникающая хрома-<br>тография       | <i>Химические соединения</i> |                                                                                                 |
| ДТА | — дифференциально - тер-<br>мический анализ | ДМАА                         | — диметилацетамид                                                                               |
| ИС  | — интегральные схемы                        | ДМСО                         | — диметилсульфоксид                                                                             |
| ИХТ | — ионно-химическое травле-<br>ние           | ДМФА                         | — диметилформамид                                                                               |
| ЛПЭ | — линейная потеря энергии                   | НС                           | — новолачная смола                                                                              |
| ММ  | — молекулярная масса                        | ПАА                          | — полиакриламид                                                                                 |
| ММР | — молекулярно - массовое<br>распределение   | ПБА                          | — полибутилакрилат                                                                              |
| МРС | — малоугловое рассеяние<br>света            | ПБМА                         | — полибутилметакрилат                                                                           |
| МСР | — многослойный резист                       | ПВА                          | — поливинилацетат                                                                               |
| ОО  | — обратное отражение                        | ПВБ                          | — поливинилбутираль                                                                             |
| ОПФ | — оптическая передаточная<br>функция        | ПВП                          | — поливинилпирролидон                                                                           |
| ПАВ | — поверхностно - активные<br>вещества       | ПВС                          | — поливинилловый спирт                                                                          |
| ПМ  | — прилегающая маска                         | ПВХ                          | — поливинилхлорид                                                                               |
| ПХТ | — плазменное - химическое<br>травление      | ПДДЭ                         | — продукт поликонденсации<br>пиромеллитового дианги-<br>дрида и диаминодифенил-<br>лового эфира |
| РБУ | — рассеяние под большим<br>углом            | ПДМС                         | — полидиметилсилоксан                                                                           |
| РМУ | — рассеяние под малым уг-<br>лом            | ПДХПА                        | — поли-2,3-дихлор-1-про-<br>пилакрилат                                                          |
| ТГА | — термогравиметрический<br>анализ           | ПИБ                          | — полиизобутилен                                                                                |
| ФПМ | — функция передачи моду-<br>ляции           | ПМА                          | — полиметилакрилат                                                                              |
| ЧКХ | — частотно-контрастная ха-<br>рактеристика  | ПМАА                         | — ангидрид полиметакрило-<br>вой кислоты                                                        |
| ЭВМ | — электроинно - вычислитель-<br>ная машина  | ПМАК                         | — полиметакриловая кислота                                                                      |
| ЭЛУ | — электронно-лучевая уста-<br>новка         | ПММА                         | — полиметилметакрилат                                                                           |
| ЭПР | — электронный парамагнит-<br>ный резонанс   | ПМСТ                         | — поли- $\alpha$ -метилстирол                                                                   |
| ЯМР | — ядерный магнитный ре-<br>зонанс           | ПП                           | — полипропилен                                                                                  |
|     |                                             | ПС                           | — полистирол                                                                                    |
|     |                                             | ПУ                           | — полиуретан                                                                                    |
|     |                                             | ПФМА                         | — полифенилметакрилат                                                                           |
|     |                                             | ПЭ                           | — полиэтилен                                                                                    |
|     |                                             | ПЭА                          | — полиэтилацетат                                                                                |
|     |                                             | ПЭТФ                         | — полиэтилентерефталат                                                                          |
|     |                                             | ТГФ                          | — тетрагидрофуран                                                                               |
|     |                                             | ЭПБ                          | — эпоксицикловый поли-<br>бутилен                                                               |
|     |                                             | ЭПИ                          | — эпоксицикловый поли-<br>изопрен                                                               |

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Среди большого разнообразия материалов, используемых современной радиоэлектроникой и полиграфией, фото-, электроно- и рентгенорезисты занимают особое положение. Они предназначены для проведения литографии — создания под действием излучения на поверхности подложки в виде рельефного изображения топологии будущей радиоэлектронной схемы или полиграфической печатной формы. С этих технологических операций и начинается длинная цепь этапов производства радиоэлектронных, в том числе и микроминиатюрных, приборов. Если учесть, что размеры элементов современных радиоэлектронных схем составляют менее 1 мкм, то очевиден высокий уровень требований к совокупности свойств таких материалов. Без резистов была бы невозможна современная микроэлектроника.

Фото-, электроно-, рентгенорезисты — это чаще всего композиции из органических полимеров и веществ, чувствительных к излучению. Создание таких композиций представляет собой сложную задачу, решаемую на стыке органической, коллоидной и физической химии, химии и физики высоких энергий и полупроводников, а также других наук.

Коллективы ученых и исследователей крупнейших радиоэлектронных и полиграфических фирм мира создали многие тысячи композиций, защищенных патентами, и выполнили большой объем исследований по всестороннему изучению химических свойств и превращений резистов в модельных и приближенных к практике условиях. Анализ этих научных и прикладных работ в области фоторезистов были посвящены широко известные книги: Динабург М. С. «Светочувствительные диазосоединения и их применение» (М.—Л.: Химия, 1964), «Введение в фотолитографию» под ред. В. П. Лаврищева (М.: Энергия, 1977); Kosar J. «Light-Sensitive Systems. Chemistry and Application Nonsilver Halide Photographic Processes» (New York; Wiley, 1965); De Forest W. S. «Photoreists: Materials and Processes» (New York: McGraw-Hill, 1975).

Из-за высоких требований к материалам только немногие из выполненных разработок нашли применение в производстве, однако необходимость совершенствования микроэлектронных приборов и полиграфических систем требует резкого улучшения параметров фоторезистов, качественного изменения их свойств. Например, стремление к повышению разрешающей способности полимерных рельефов обусловило переход от систем, чувствительных к коротковолновому УФ-свету, к композициям, изменяющим свои свойства под действием пучка электронов, т. е. к электронорезистам. Такое состояние разработок материалов и их развитие требует систематического рассмотрения работ, динамики изменения

областей приложения усилий ученых, переосмысливания известных фактов и наблюдений.

В настоящее время для создания рельефных слоев — печатных форм в полиграфии — нашли применение так называемые фотополимеры — продукты индуцированной светом полимеризации ненасыщенных (в основном с этиленовыми связями) мономеров и олигомеров. Техническая литература по этим материалам весьма обширна. Она может явиться предметом отдельной монографии. Научные же основы процессов и классификация материалов удачно даны в обзоре, опубликованном в книге Jacobson K., Jacobson R. *Imaging Systems*. (London, New York; Focal Press, 1976)\*.

По этой причине авторы сочли нецелесообразным помещать специальный раздел о фотополимерах в данной монографии, осветив только в гл. III новые разработки по фотоотверждению эпоксисоединений светочувствительными органическими солями. В монографии не отражены и работы в области одной из самых старых групп фоторезистов — хромированных коллоидов, например систем на основе желатины и бихромата калия. Они до сих пор имеют большое практическое значение; вопросы по химии, технологии и применения рассмотрены недавно в гл. 6 книги Крюкова А. И., Шерстюка В. П., Дилунга И. И. «Фотоперенос электрона и его прикладные аспекты» (Киев: Наукова думка, 1982).

Цель настоящей книги — рассмотрение химических и некоторых физических аспектов литографии, а также обзор современного состояния и тенденций развития резистов для отдельных литографических приложений, особенно для микроэлектроники. Книга написана в содружестве ученых Ленинградского технологического института имени Ленсовета и Пражского технологического института, работающих в области материалов для литографии. Введение, гл. I и VIII и Приложение написаны докт. Я. Заховалом и проф. Я. Краличеком (Прага); гл. II и III и разделы VI. 1—VI. 3 — проф. А. Ельцовым (Ленинград); гл. IV и V и разделы VI. 4—VI. 6 — канд. хим. наук Т. Юрре (Ленинград); гл. VII — докт. Б. Беднаржем и проф. Я. Краличеком (Прага); перевод чешской части выполнил канд. техн. наук А. Н. Егорьев.

Авторы выражают благодарность инженеру Я. Девятому (Прага) за проработку части патентов по электронным резистам, канд. техн. наук Е. А. Никанчиковой, Б. Н. Котлецову, Ю. Г. Туркевичу, а также канд. хим. наук Б. Г. Герасимову и В. М. Чудновой за ценные замечания, сделанные по прочтении рукописи, инж. В. Н. Багал — за участие в подборе патентов и публикаций по фоторезистам, инж. Н. В. Кузнецовой и З. П. Кожевниковой — за большую техническую работу с рукописью и с патентами в области фотолитографии.

\* Этим вопросам посвящена недавно вышедшая книга В. К. Грищенко, А. Ф. Маслюка, С. С. Гудзера «Жидкие фотополимеризующиеся композиции» (Киев: Наукова думка, 1985).

## ВВЕДЕНИЕ

Термин *литография* (от греческого *lithos* — камень, *grápho* — пишу) первоначально служил для обозначения способа печати, в котором в качестве печатной формы использовался шлифованный известняк. На его гидрофильную (смачиваемую водой) поверхность при помощи жирового карандаша вручную наносили рисунок. Олеофильные места изображения смачивались гидрофобной печатной краской, в то время как свободная поверхность известняка, увлажненная водой, печатную краску не воспринимала. Печатная краска с литографического камня (первой формы плоской печати) с помощью прижима переносилась на бумагу. Перед каждым нанесением краски поверхность известняка снова смачивали водой.

Принцип избирательной литофилизации поверхности был распространен на многослойные металлические подложки, у которых слои различных металлов отличались по гидрофильности. При травлении верхнего слоя по определенному рисунку образовывалось рельефное изображение, одни элементы которого (один металл) воспринимали олеофильную краску, а вторые (другой металл) ею не покрывались.

Если при травлении образуется выпуклый рельеф (высота около 5 мм), как это получается при травлении цинковых или магниевых пластин, то можно получить печатную форму для высокой печати. Печатная краска переносится с рельефа на бумагу тиснением. В противоположном случае печатная краска переносится на бумагу с вытравленных углублений, и речь тогда идет о глубокой печати.

Для того чтобы провести травление по определенному рисунку, необходимо защищать места, которые не следует подвергать травлению, слоем материала, устойчивого при этой химической операции. Такие материалы называют *резистами* (англ. *resist* — устойчивый). Если резист является светочувствительным и это свойство удастся использовать для создания слоя резиста с нужным рисунком, то такой резист называют *фоторезистом*.

Принцип создания негативных и позитивных изображений под действием света отражен на рис. 1. Основой фотолитографии является такой результат взаимодействия света (обычно в области 340—430 нм) со светочувствительным компонентом фоторезиста, который обуславливает изменение физико-химических свойств участков экспонированного слоя, не защищенных маской (шаблоном), в первую очередь — растворимости и летучести. Это дает возможность при последующем проявлении удалить или неэкспонированные места (негативный процесс А), или экспонированные (позитивный процесс В), и тем самым получить рельефное изо-

бражение в слое резиста. Полученный таким образом рельеф («контактная маска») служит затем защитным слоем при селективном травлении или металлизации поверхности подложки в открытых местах, что дает возможность перенести рельефное изображение на подложку. Степень соответствия элементов изображения имеющимся на шаблоне, использованном при экспонировании, служит мерой качества литографического процесса в целом. Тем не менее, последующие операции с первичным изображением также влияют на конечный результат, что заставляет весь литографический процесс рассматривать комплексно [1].

Использование фоторезистов в полиграфии дало возможность фотомеханического изготовления не только рельефных, но и плоских печатных форм. При печати с плоских форм печатная краска с гидрофильных печатающих элементов может переноситься на бумагу при помощи промежуточного валика. Такой способ печати называется офсетной печатью. В офсетных печатных формах в качестве гидрофобных печатающих элементов могут быть использованы непосредственно слои фоторезиста, или фоторезист может быть

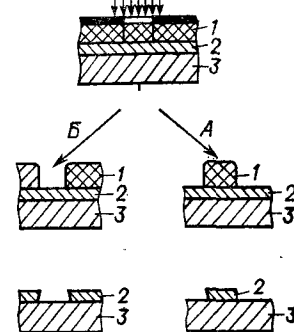


Рис. 1. Принцип негативных и позитивных светочувствительных слоев:  
А — негативный процесс; Б — позитивный процесс; 1 — резист; 2 — слой диоксида кремния; 3 — кремний.

маской для травления полиметаллических подложек, в которых после смачивания один металл, например хром, служит гидрофильной частью, а другой — медь — гидрофобной. При использовании монометаллических пластин, в частности алюминиевых, контакт поверхности алюминия с некоторыми светочувствительными слоями вызывает их каталитическое разложение. Для предотвращения этого поверхность алюминия окисляют (часто с помощью анодирования), а также обрабатывают специальными составами; механическое зернение способствует лучшей адгезии резистивного слоя. Светокопировальные составы применяют для изготовления не только собственно печатных форм, но и шаблонов, в том числе и в цветной печати. Разработка резистов для изготовления литографических форм развивалась в самостоятельное направление, привлекающее активное внимание исследователей [2].

Травление по рельефу, созданному резистом, было использовано впервые вскоре после второй мировой войны для серийного производства проводниковых схем в электротехнической промышленности. Они получили название «печатные схемы» или «печатные платы», поскольку тиражировались способами, применяемыми в полиграфии. Большинство печатных плат производилось сначала сеткографией, заключающейся в образовании изображения посредством продавливания на подложку полимерного материала (печатной краски) через тонкую сетку. На поверхности подложки

тонкие капельки раствора полимерного материала сливаются, образуя рельеф требуемой конфигурации, служащий резистом для травления меди. Историю развития этой области техники подробно описал в своей книге Де Форест [3]. Использование фоторезистов дало возможность повысить разрешение рельефа и автоматизировать производство печатных плат.

Повышение требований к технологии литографии и фоторезистам произошло примерно 30 лет назад благодаря резким изменениям в технологии производства электротехнических устройств и приборов.

Роль фотолитографии в полупроводниковой технике становится ясной, если обратиться к рассмотрению транзистора с  $p-n$ -переходом. Искусственное резкое изменение типа доминирующей примеси в части объема кристаллического полупроводника ведет к

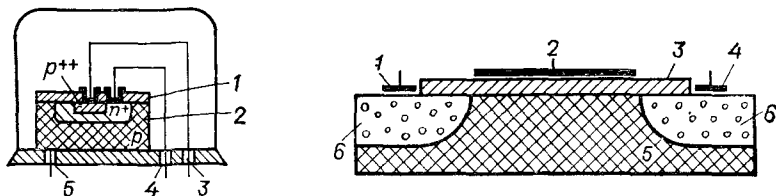


Рис. 2. Схема отдельного биполярного  $p-n-p$ -транзистора:

1 — диоксид кремния; 2 — кремний; 3 — эмиттер; 4 — база; 5 — коллектор.

Рис. 3. Принципиальный способ исполнения униполярного МДП-транзистора:

1 — исток; 2 — затвор; 3 — диоксид кремния; 4 — сток; 5 — кремний; 6 — область объемного заряда полупроводника.

появлению  $p-n$ -переходов. Биполярный транзистор составлен из двух взаимосвязанных  $p-n$ -переходов, взаимодействие между которыми обеспечивает база (рис. 2). Эмиттер образован областью полупроводника с очень высокой концентрацией акцепторных примесей  $p^{++}$ , база имеет значительную концентрацию доноров  $n^{+}$ , а коллектор образован полупроводником с низкой концентрацией примесей в  $p$ -области. Присоединение проводников осуществляется при помощи омических контактов.  $p-n$ -Переход может быть использован для образования четырехполюсного электронного элемента, способного регулировать ток на выходе без потери мощности. Регулировка осуществляется приложением напряжения на входе, образованном  $p-n$ -переходом, включенном в непроводящем направлении. На рис. 3 изображена основная структура униполярного транзистора, управляемого объемным зарядом (6) и затвором на изолирующем слое  $SiO_2$  (3) подложки (МДП-транзисторы), реализованная в плоскости.

Соединение активных и пассивных элементов посредством проводников образует интегральную схему. Увеличение плотности размещения элементов схемы за счет уменьшения их размеров примерно до  $10^4$  на  $1\text{ мм}^2$  (микроминиатюризация) дало толчок к развитию электроники (микроэлектроника). В микроэлектронике для производства интегральных схем используется в

основном кремний, в частности, потому, что его диоксид образует изолирующий слой для последующего введения примесей в требуемые области кремния. Кроме диоксида кремния  $SiO_2$  применяются и другие диэлектрики, например нитрид кремния  $Si_3N_4$ . Резкое увеличение плотности элементов оказалось возможным только в результате развития фотолитографии на базе использования фоторезистов. На кремниевую подложку со слоем диэлектрика наносят резист и проводят экспонирование. Так как схемы имеют малые размеры, то на каждой отдельной подложке одновременно изготавливают ряд схем, поэтому экспозиционная маска (шаблон) часто содержит соответствующее число изображений одного типа. На кремниевую подложку нанесены метки, предназначенные для точного совмещения маски перед экспонированием.

Полученное в результате фотолитографии рельефное изображение шаблона в слое резиста (негативное или позитивное), нанесенного на слой диоксида или нитрида кремния, находящийся на кремнии, служит защитной маской при вытравливании этих диэлектриков до кремния; в эти окна при последующих операциях идет диффузия примесей в кремний. При этом получают требуемые характеристики отдельных транзисторов и схемы в целом. Большая интегральная схема содержит десятки тысяч транзисторных элементов, соединенных проводниками: алюминием или поликристаллическим кремнием с высоким содержанием примесей. Для образования сложной интегральной схемы литографический процесс надо проводить несколько раз, при этом каждый элемент схемы должен быть воспроизведен с требуемой точностью [4].

Первая интегральная схема была изготовлена в 1960 г. фирмами Fairchild Semiconductor и Texas Instruments (США). Результатом этого революционного открытия служит современное использование микроэлектронных устройств в вычислительной технике, приборах связи, медицинской аппаратуре, бытовой электронике и, к сожалению, в военной технике. Средний размер электронного элемента, составлявший в 1976 г. 8 мкм, снизился в 1982 г. до 2 мкм, а в 1985 г. предполагается производство субмикронных элементов [5].

Одно из новых направлений в электронике определяется развитием приборов с зарядовой связью (ПЗС). ПЗС состоит из систем электродов, размещенных на поверхности диоксида кремния, который нанесен на кремниевую подложку или получен на ней окислением. Изменение потенциала этих электродов образует в соответствующих областях кремния уровни потенциала. Каждый свободный заряд вблизи поверхности кремния находится на самом нижнем из доступных потенциальном уровне. Если потенциалы под соседними электродами разные, то заряд постепенно переносится к электроду, который имеет самый низкий уровень потенциала. Система тактовых импульсов, подаваемых поочередно на электроды, сдвигает этот уровень с низким потенциалом вдоль поверхности. Считываемый с последнего электрода сигнал поочередно приносит информацию о заряде под каждым электродом,

тем самым обеспечивая трансляцию записанной в виде заряда информации. Эта система часто требует субмикронных размеров (около 0,5 мкм) всех элементов. Создание электродов и их соединение может быть проведено только при помощи микролитографии. В ряде случаев отпадает необходимость диффузии, требуется лишь напыление металла на область электродов и соединений. С уменьшением размеров элементов интегральной схемы одновременно повышается их число на единице поверхности, возрастает функциональная емкость, причем цена микросхемы остается в среднем постоянной. В целом, следовательно, снижается цена отдельной функции. Такая тенденция выдвигает постоянно растущие

**ТАБЛИЦА 1. Ограничение интегральных схем, обусловленные физическими и литографическими факторами**

| Верхний предел                                                    | Физические факторы                                                                      | Литографические факторы                                                                                                | Нижний предел                                                                                                                                                           |
|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Площадь кристалла 100 мм <sup>2</sup><br>Частота операций 500 ГГц | Скорость света<br>Скорость носителей заряда<br>Длина свободного пробега носителя заряда | Длина волны экспозиционного света<br>Длина волны электрона<br><br>Поверхностная концентрация примесей в полупроводнике | Ширина линий от 1 до 2 мкм<br>Ширина линий от 1 до 2 нм<br>Ширина $n$ — $p$ -перехода 10 нм<br>Минимальный объем активного элемента полупроводника 0,1 мкм <sup>3</sup> |

требования к достижениям физики, созданию масок и схем, а следовательно, и к литографии [6].

Плотность размещения элементов схемы и размер интегральных схем на основе кремния ограничены физическими и литографическими факторами, из которых одни определяют нижнюю, а другие верхнюю границу (табл. 1). Так как указанные физические пределы до сих пор еще не достигнуты в реальных устройствах, «кремниевая технология» может развиваться и далее в сторону микроминиатюризации. В оптоэлектронике размер объемных элементов структур может быть значительно меньше указанных и приближается к молекулярным; их можно создавать также с помощью литографии.

В современных промышленных устройствах для экспонирования используется свет с длиной волны 360—430 нм; из-за его дифракции предел разрешения составляет около 1 мкм. Так как уменьшение размеров элементов приводит к росту информационной емкости схемы, то усилия исследователей направлены на повышение разрешающей способности литографии. Дифракция довольно существенно снижается с уменьшением длины волны света, поэтому в последние годы разрабатывается экспонирование УФ-светом с длиной волны до 210 нм [коротковолновая УФ-литография (гл. VI)]. Далее используют двух- и трехслойные резист-

ные системы, в которых нижний слой планаризует, а верхний тонкий слой служит для экспонирования (гл. VIII). Эти методы имеют то достоинство, что с помощью существующей аппаратуры и приемов работы удается достичь разрешения менее 1 мкм.

Дальнейшим шагом по пути уменьшения длины волны экспозиционного пучка (и предела разрешения) явился переход к электронной, рентгеновской и ионной литографии. Все виды литографии объединяют термином актинолитография. При экспонировании пучком электронов экспериментально достигнуто разрешение 0,1 мкм, а рентгеновским излучением — 0,02 мкм. Новые виды актинолитографии требуют создания, освоения и использования дорогостоящего оборудования, что приводит к большим капиталовложениям [7].

Литографические свойства резиста определяются рядом факторов (гл. I). Полимеры для негативных фоторезистов обычно линейны, их ММ  $10^3$ — $10^6$ . Из их растворов в летучих растворителях формируют на подложке пленки микронной и субмикронной толщины. Необходимо, чтобы светочувствительный компонент поглощал в области эмиссии используемого источника света, а изменение физико-химических свойств пленки, требуемое для создания различий в свойствах экспонируемых и неэкспонируемых участков в расчете на 1 квант света, было как можно большим, так как оба фактора определяют время экспонирования. Полимерный рельеф должен иметь хорошую адгезию к подложке, чтобы исключить подтравливание краев при последующих операциях травления подложки (растворами сильных кислот или щелочей), а также уменьшить пористость слоя.

Несколько типов фоторезистов образуют базу традиционной фотолитографии. Еще в 1852 г. запатентовано [пат. Великобритании 565] использование смеси бихроматов с желатиной; экспонирование такого слоя светом делает освещенные места нерастворимыми в воде, они служат печатающими элементами в малотиражной факсимильной печати. Материалы этого типа («хромированные коллоиды») применяются и сегодня, непрерывно совершенствуясь в связи с новыми областями применения. Затем были использованы и другие негативные резисты, разработанные А. Мури в 1931 г. Вначале светочувствительная система основывалась на фотодимеризации коричной кислоты и ее производных в матрице природных пленкообразующих смол (копала, кумароновых и других подобного типа), использовавшихся для предотвращения кристаллизации коричной кислоты. Эфиры коричной кислоты и поливинилового спирта [пат. США 2725372, 2690966] явились первым типом нового поколения фоторезистов, появившихся на международном рынке в 1953 г., — KPR (Kodak Photo Resist) (гл. IV). В 1950 г. были описаны позитивные резисты на основе  $o$ -хинондиазидов и новолачных смол [пат. Великобритании 708384] (гл. II), а в 1955 г. — негативные резисты, образование рельефа которыми основано на сшивании природного и синтетического

каучука диазидами [пат. Великобритании 767985] (гл. V). Известны и другие резисты.

Резисты можно разделить на 2 группы. У резистов первой группы фотолит низкомолекулярного компонента вызывает химические изменения в полимерной составляющей (инициирует полимеризацию, сшивает или разрушает полимеры и т. д.). У резистов второй группы низкомолекулярный светочувствительный компонент действует как ингибитор растворения и его фотолитическое превращение ведет к повышению скорости растворения полимерного компонента. В обоих случаях между двумя компонентами фоторезиста осуществляется тесное взаимодействие.

Создание и исследование резистов продолжается до сих пор с целью разработки материалов с оптимальными свойствами. Получены резисты для электроно- и рентгенолитографии, разрабатываются материалы для ионной литографии (гл. VII). Решающую роль в росте производительности литографии может сыграть повышение чувствительности резистов, поэтому с целью достижения большей светочувствительности в новых разрабатываемых позитивных резистах используется термическое усиление первичных процессов в результате каталитического действия продуктов фотолитического разложения светочувствительного компонента на гидролиз пленкообразующего полимера. Разрабатываются новые типы резистов: стойкие к ИХТ, для создания чувствительных к коротковолновому УФ-свету планаризационных слоев, для создания слоев и проявления без участия растворителей (сухие резисты) (гл. VI). Очевидно, для развития микроэлектроники необходимо создавать новые резисты, выдвигая и используя перспективные идеи. Особенно важно находить эффективные фотореакции и на этой основе получать резистные композиции. Так, относительно недавно была обнаружена и изучена высокая светочувствительность органических соединений элементов пятой и шестой групп; использование полученных результатов в литографии позволило ввести в обиход в качестве полимерного компонента эпоксидные смолы (гл. III). Важным материалом для литографии оказались также полиолефинсульфоны.

Резистные слои полифункциональны; как мы уже видели, они не только защищают поверхности при травлении, но служат также печатающими элементами в печатных формах, избирательное поглощение излучения резистными слоями используется в масках и фильтрах. В настоящее время установлено, что пленку резиста можно применять в качестве электроизоляционного слоя, что требует повышения ее термостойкости. Недавно были разработаны фоторезисты-диффузаны (гл. VI), которые совмещают в одном материале стойкость к травлению и способность к диффузии примесей в подложку. Несомненно, в дальнейшем будут выявляться и широко использоваться другие свойства высоко разрешенных рельефных полимерных слоев.

## Глава I

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ, ПРИЕМЫ И ПРОЦЕССЫ ЛИТОГРАФИИ

Настоящая глава посвящена физическим и физико-химическим основам создания рельефных изображений в слое резиста с учетом возможностей техники литографии будущего, которая позволит получить в широком масштабе структуры субмикронных размеров. Достижение субмикронных размеров элементов необходимо прежде всего для использования литографии (в этом случае микролитографии) в микроэлектронике, в отличие от применяемой в полиграфии (макролитографии), где требования к разрешающей способности существенно ниже [1].

Технологические процессы литографии включают как физические, так и химические обработки. Их взаимное влияние на образование конечного рельефа часто является решающим для определения допустимых отклонений размеров изображаемых элементов. С уменьшением минимального размера элементов схемы снижается и абсолютное значение допустимого отклонения. Согласно эмпирическому правилу допустимое отклонение составляет  $\pm 20\%$  размера минимального элемента.

#### 1.1. ФОРМИРОВАНИЕ СЛОЯ РЕЗИСТА

Все реагенты, используемые для создания резистных композиций и при работе с подложками и резистными слоями, должны иметь квалификацию не ниже ч. д. а. Растворы резистных композиций с целью повышения их стабильности и улучшения качества пленок очищают от примесей центрифугированием, а также фильтруют через специальные фторопластовые фильтры с размером пор 0,2 мкм. Растворы резистов постепенно разлагаются при комнатной температуре в основном за счет светочувствительных компонентов, например, азиды, хинондиазиды выделяют азот. Разложение этих компонентов понижает светочувствительность резистов и изменяет их свойства. При хранении из резистов может выкристаллизовываться светочувствительный компонент или продукты его превращений. Повышенное содержание воды в пленках хинондиазидных резистов может ухудшить адгезию слоя, явиться причиной ряда других технологических осложнений [1—3]. Так как слои позитивных резистов при обработках не теряют светочувствительности, возможна их резэкспозиция. Необходимо во избежание фоторазложения резиста и изменения его характеристик проводить технологические операции при подходящем освещении.

Ряд проблем при достижении высокого выхода интегральных схем связан с недостаточной чистотой поверхности кремниевой подложки, которая должна иметь атомарную чистоту [4].

Большинство металлических поверхностей (золото, алюминий и др.) и изоляционных слоев ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) в отличие от поверхности самой подложки наносятся вакуумным испарением или окислением при повышенной температуре, поэтому эти поверхности чисты и не требуют перед нанесением резиста дополнительной очистки. Недостаточно чистая поверхность подложки  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  снижает адгезию резиста и ведет к образованию непрозрачных пятен и пористости. Снижение адгезии проявляется в нарушении размера элементов при проявлении, а также в подтравливании. При разработке мероприятий, обеспечивающих высокую чистоту поверхностей для нанесения резиста, учитывают природу этих поверхностей [5—7] и тщательно анализируют последующие операции. Действует принцип: легче избегать загрязнений, чем их потом удалять [8].

Загрязнения создают органические пленки или частицы разной породы. Идентификация загрязнений возможна микроскопически (частицы), при помощи отражательной ИК-спектроскопии, фотоэмиссионной спектроскопии (органические пленки), рентгеновского анализа, атомно-абсорбционной спектроскопии (неорганические загрязнения). Пленки низкомолекулярных масел или жиров могут образовываться из смазок обрабатываемых устройств, из загрязнений воздуха, а также из пота или масел при ручных операциях с субстратом, из пластификаторов и стабилизаторов, которые могут, особенно при высоких температурах, выделяться из полимерных материалов, используемых для защиты и перемещения подложек.

Высокомолекулярные пленки образуются главным образом на предварительных стадиях или из загрязненных промывных или гидрофобизирующих реактивов. Неорганические загрязнения (оксиды, соли, вода и т. п.) могут возникать в операциях с материалом на воздухе из загрязнений контейнеров, печей, в результате действия избытка кислорода при плазменной обработке или предварительном нагреве подложки. Частое явление — адсорбция воды. Загрязняющие чужеродные частицы могут быть остатками резиста от предыдущих операций, перхотью или волосами при ручных операциях, а также попадать из растворов и реагентов.

Для удаления всех этих загрязнений можно использовать жидкостную очистку, высокотемпературное окисление, плазменные методы и шлифование. При жидкостной очистке применяют растворы кислот, оснований и органические растворители (спирты, кетоны, хлорированные углеводороды, фреоны и др.). Воду и незначительные количества диоксида кремния можно удалить при  $1000^\circ\text{C}$  в кислороде, вакууме или восстановительной атмосфере. Метод нельзя использовать в случае, когда высокая температура изменяет свойства подложки, например, диффузионных слоев. Диоксид кремния, кроме того, удаляют плавиковой кислотой с добавками или травлением плазмой. Для других неорганических загрязнений используют сильные неорганические кислоты или окислительные смеси типа хромовой. Жидкостная очистка производится погружением, обработкой парами растворителя, ультразвуком и пульверизацией. Очистка парами растворителя очень распространена и эффективна, особенно если сочетается с пульверизацией. Рекомендуется использовать негорючие растворители (фреоны, хлорированные углеводороды).

Очистка ультразвуком в растворителе является одним из самых эффективных методов удаления загрязняющих частиц. Обычно используются акустические колебания с частотой 20000—50000 Гц, которые вызывают образование в жидкости огромного количества микроскопических пузырьков воздуха, механически удаляющих адсорбированные пленки и частицы загрязнений. Преимуществом метода является возможность автоматизации и высокая скорость очистки (порядка минут), недостатком — переход частиц в растворитель и необходимость частого фильтрования, а также возможность механического нарушения нанесенных на подложку слоев.

Пульсационная пульверизация с частотой 10—20000 Гц достигает эффективности ультразвуковой очистки без эрозии пленок. При использовании свежих порций растворителя этот метод дает самые хорошие результаты. Плазменное травление, которое проводится в окислительных или восстановительных средах, представляет собой очень эффективный метод, дающий в большинстве случаев оптимальные результаты. Шлифование поверхности, которое обычно используется для обработки стеклянных подложек хромовых масок и приготовления шлифованных кремниевых подложек, для очистки поверхностей применяется редко.

Очистка представляет собой дополнительную операцию, которая, наоборот, сама может быть источником загрязнений, необходимо поэтому постоянно контролировать действенность этого процесса.

Нанесение резиста на подложку является важнейшей операцией. Ее цель — получить однородный слой с хорошей адгезией к поверхности и не имеющий дефектов. Допустимая погрешность толщины слоя резиста в производстве больших и сверхбольших интегральных схем составляет  $\pm 0,015$  мкм, в производстве офсетных форм в полиграфии  $\pm 1$  мкм. В этих пределах можно получить как воспроизводимые размеры линий, так и воспроизводимое время проявления. При создании слоя резиста учитывают противоположные требования: толщина слоя резиста должна была бы быть как можно большей для сохранения целостности покрытия и уменьшения пористости. С другой стороны, для обеспечения высокой разрешающей способности толщина резиста должна быть как можно меньше.

Слой резиста формируют из раствора в органическом растворителе. Наиболее распространенным, а также наиболее надежным, является нанесение слоя резиста центрифугированием его раствора на подложке. Качество слоя зависит от ряда факторов, прежде всего, от процедуры нанесения резиста на подложку, скорости роста частоты вращения до требуемого значения и режима конечного центрифугирования при постоянной частоте вращения вплоть до полного испарения растворителя [4, 6, 7].

Слой фоторезиста можно наносить также пульверизацией [4]. Так как подложки при этом методе неподвижны, слой наносимого резиста не подвергается деформирующему напряжению. Этим способом можно создавать слои толщиной свыше 3,5 мкм (например,

устройство фирмы Licon Corp., США). Слой резиста толщиной свыше 0,5 мкм можно наносить валиком (система фирмы Guhex Corp., США). Производительность этих устройств выше, чем центрифугирования, так как процесс протекает автоматически на движущейся ленте. Они используются в основном в производстве схем с толстопленочной технологией, их преимуществом является низкий расход резиста. Нанесение слоя резиста на офсетные пластины производится при помощи центрифугирования, пульверизации или рифленых вальцев.

Толщина слоя резиста при нанесении окунающим определяется вязкостью раствора и скоростью извлечения из него подложки (рис. 1.1). Повышение скорости извлечения подложки вплоть до критического значения  $v_{кр}$ , выше которого изменения в толщине пленки резиста очень малы, ведет к росту толщины пленки резиста [4]. Для 5 %-ного раствора резиста при вязкости 20 мПа·с скорость извлечения подложки

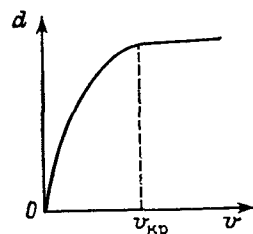


Рис. 1.1. Зависимость толщины слоя резиста  $d$  от скорости извлечения подложки из раствора резиста  $v$  ( $v_{кр}$  — критическая скорость).

составляет 0,1—0,5 мм/с [9]. Этот метод может быть использован и для получения однородных пленок для микроэлектроники [9]. Контроль толщины слоя можно проводить визуально с погрешностью около 0,1 мкм при толщине до 1 мкм. На хrome или кремнии интерференционный цвет соответствует следующей толщине слоя, мкм:

|                  |     |            |         |
|------------------|-----|------------|---------|
| Коричневый       | 0,1 | Фиолетовый | 0,5     |
| Синий            | 0,2 | Зеленый    | 0,6—0,7 |
| Желтый           | 0,3 | Красный    | 0,8     |
| Золотисто-желтый | 0,4 |            |         |

Свойства растворов высокомолекулярных веществ, используемых в качестве резистов, зависят от природы растворителя и полимера, причем последний определяет и возможность пленкообразования. Склонные к кристаллизации полимеры в отличие от аморфных всегда образуют структурно-неоднородные пленки. Размеры макромолекул в растворе и твердой аморфной фазе определяются размерами полимерного клубка, который характеризуется среднеквадратичным расстоянием между концами макромолекулы или инерционным радиусом клубка. В термодинамически эффективных («хороших») растворителях клубок имеет больший размер, так как взаимодействие растворитель — клубок, характеризуемое параметром взаимодействия  $\chi$ , ведет к разбуханию клубка. В «плохих» растворителях ( $\chi$  меньше) объем клубка уменьшается и приближается к объему клубка в так называемых  $\theta$ -растворителях или в твердой аморфной фазе. При дальнейшем снижении параметра взаимодействия  $\chi$  полимер становится нерастворимым (см. разд. 1.1.5). Следовательно, выбор растворителя так же как и

способа нанесения раствора на подложку, влияет на конечные свойства слоя фоторезиста. Если в процессе центрифугирования полимер осаждается, то образуется неоднородная пленка с высокой пористостью и низкой разрешающей способностью. Растворитель должен быть выбран так, чтобы полимер оставался в растворе в течение всего времени центрифугирования.

Важным параметром является летучесть растворителя. Подходящие комбинации полимер — растворитель наряду с параметрами взаимодействия  $\chi$  можно найти в обобщающих публикациях [10]. Быстрое испарение растворителя приводит к быстрому росту вязкости и образованию неоднородной пленки по всей площади подложки. Слаболетучие растворители испаряются слишком долго, что повышает вероятность налипания частиц загрязнений на поверхность пленки и возникновения пористости. В ряде случаев удобно использовать комбинацию разных растворителей для достижения оптимальных свойств пленки.

Гидродинамические свойства полимерных резистов также являются функцией взаимодействия полимер — растворитель. Подходящей характеристикой является так называемая характеристическая вязкость (или предельное число вязкости)  $[\eta]$ , которая определяется экстраполяцией отношения приведенной вязкости к концентрации полимера в растворе к нулевой концентрации. Величина  $[\eta]$  является мерой гидродинамического объема полимерного клубка (см<sup>3</sup>/г), а ее взаимосвязь с ММ определяется уравнением Марка — Хувинка:

$$[\eta] = KM^\alpha$$

где  $K$  и  $\alpha$  — экспериментально определяемые константы.

Из сказанного выше следует, что толщина полимерной пленки при прочих равных условиях является функцией ММ полимера и параметра взаимодействия  $\chi$  растворитель — полимер. Экспериментально было показано [11], что толщина пленки  $d$  при постоянной концентрации полимера в растворе и его постоянной ММ является функцией частоты вращения центрифуги  $\omega$ :

$$d = k\omega^b \quad (1.1)$$

где  $k$  и  $b$  — константы, причем  $b$  — тангенс угла наклона зависимости в логарифмических координатах.

При постоянной частоте вращения толщину слоя резиста  $d$  и концентрацию полимера  $C$  связывает соотношение (1.2):

$$d = k'C^\beta \quad (1.2)$$

где  $k'$  и  $\beta$  — константы.

Подобное соотношение можно получить для зависимости толщины слоя резиста от  $[\eta]$  при постоянной частоте вращения:

$$d = k''[\eta]^\gamma \quad (1.3)$$

где  $k''$  и  $\gamma$  — константы.

Комбинацией уравнений (1.1), (1.2) и (1.3) получаем эмпирическое соотношение (1.4) между ММ полимера, выраженной через

$[\eta]$ , концентрацией раствора  $C$ , частотой вращения центрифуги  $\omega$  и толщиной слоя резиста  $d$ :

$$d = K' C^b [\eta]^\gamma \omega^{-b} \quad (1.4)$$

где  $K'$  — комплексная экспериментальная константа.

Нетрудно экспериментально определить для конкретных полимера и растворителя значения всех констант  $K'$ ,  $b$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  и при данной характеристической вязкости  $[\eta]$ , заданной толщине пленки резиста, выбранной постоянной частоте вращения определить нужную концентрацию полимера.

Предложена новая математическая модель для оценки основных факторов, влияющих на образование пленки резиста. В частности, оказалось, что толщина слоя определяется конвективным радиальным током раствора резиста (ранние стадии) и испарением растворителя (поздние стадии формирования слоя) [12].

При центрифугировании на раствор резиста действует две силы: центробежная, обусловленная вращением, и сила вязкостного трения [13]. В интервале вязкостей 20—400 мПа·с частота вращения центрифуги изменяется в пределах 1000—10000 об/мин. Низкая частота вращения может привести к возникновению утолщений на краях подложки, обусловленных высоким поверхностным натяжением на ее краях. Высокая частота вращения, наоборот, может это явление устранить [14]. На этом этапе важным является ускорение или время, необходимое для достижения постоянной частоты вращения.

При нанесении раствора резиста на середину неподвижной подложки раствор при ускорении разливается в виде отдельных волн, как только преодолен барьер поверхности натяжения. При нанесении на движущуюся пластину и при малых ускорениях образование волн прекращается и на краях подложки образуется утолщение. При высоком ускорении отток резиста происходит быстрее, чем испарение растворителя и существенное изменение вязкости раствора, при этом на краях не образуется утолщений и достигается наибольшая однородность. Для снижения пористости важно наносить раствор резиста на неподвижную подложку и дать возможность пузырькам воздуха выйти из него перед центрифугированием [15], а затем дать большое ускорение. Некоторые системы нанесения резистов делают возможным смачивание поверхности всей подложки перед центрифугированием.

Дефекты, возникающие при центрифугировании, можно обычно определить по тому, что они распределены радиально. Случайные дефекты бывают вызваны изменениями температурного и скоростного режима нанесения раствора, а также работой дозирующего и отсасывающего устройств. При нанесении слоя резиста частицы из воздуха легко налипают на его поверхность. Центрифугирование следует проводить в абсолютно чистом помещении с совершенной системой фильтрации воздуха. Точность поддержания температуры нанесения должна быть при этом  $\pm 1^\circ\text{C}$ . С этой целью подложку и раствор резиста перед нанесением следует

термостатировать по крайней мере в течение 24 ч. Так как при центрифугировании испаряется растворитель, необходимо, чтобы относительная влажность воздуха поддерживалась на уровне  $30 \pm 2\%$ . При этом исключается конденсация влаги на подложке, охлаждающейся в результате испарения растворителя. При использовании горючих органических растворителей отсасывающее устройство должно быть во взрывобезопасном исполнении.

Дозирование раствора резиста сопряжено с рядом сложностей, которые могут привести к образованию дефектов. Так как изготовитель обычно поставляет растворы резиста профильтрованными через фторопластовый фильтр с порами 0,2 мкм, перед использованием раствора фильтрация не является необходимым. Гидродинамический объем клубков макромолекул ( $\eta/M_w$ ) может достигать размера пор фильтров, в результате чего с ростом давления при фильтрации может происходить механическая деструкция высокомолекулярных фракций полимера. Раствор резиста не должен содержать пузырьков газов: растворенный воздух и другие газы после фильтрования обычно удаляются отстаиванием раствора в течение нескольких дней. Рекомендуется после формирования слоя резиста как можно скорее проводить сушку, чтобы исключить загрязнение посторонними частицами [16]. Нанесение в виде готовых пленок см. разд. II. 1.1.4.

## 1.2. ПРЕДЭКСПОЗИЦИОННАЯ ТЕРМООБРАБОТКА

Предэкспозиционная термообработка (первая термообработка, сушка, предварительная термообработка) необходима для придания однородности пленке резиста по всей поверхности и обеспечения ее хорошей адгезии. Сушка является важной технологической операцией, оптимизация которой снижает брак.

В большинстве полимерных резистов используются аморфные полимеры, физико-химические свойства которых определяются конформацией полимерной цепи или ее сегментов. Молекулярное движение полимерной цепи или ее сегментов зависит от температуры. При повышенных температурах возрастает число степеней свободы цепей, что может вызвать течение, и полимер ведет себя как вязкая жидкость. При понижении температуры движение сегментов полимерной цепи уменьшается, а при температуре стеклования  $T_g$  полностью прекращается. Ниже  $T_g$  полимерный материал приобретает характеристики стекла. Подобное явление наблюдается и у неорганических полимеров, например у силикатного стекла.  $T_g$  определяется подвижностью и гибкостью полимерной цепи и до некоторого предельного значения ММ полимера является характеристикой материала. Так как подвижность сегментов полимерной цепи связана со сменой конформации и зависит от времени, то конформация полимерной цепи никогда не является равновесной: для достижения равновесия необходимо бесконечно большое время.

Значения  $T_c$  и  $T_{пл}$  могут быть найдены по изменению удельного объема полимера с температурой (рис. 1.2). У кристаллизующегося полимера при температурах ниже  $T_{пл}$  всегда содержится аморфная фаза. Это исключает использование кристаллических полимеров в качестве резистов, так как пленка кристаллического резиста неоднородна.

Непродолжительное нагревание пленки полимера выше  $T_c$  на определенное время освобождает «замороженные» конформационные структуры и тем самым делает возможным переход полимера в состояние, близкое к равновесному. При этом ослабевают и напряжения в полимерной пленке, возникающие при центрифугировании раствора и сушке. Подвижность сегментов полимерной цепи облегчает удаление остатков растворителя, которого в полимерной пленке после центрифугирования содержится 1—3 %. Так как испарение растворителя из полимерной пленки связано с диффузионным процессом, необходимо доста-

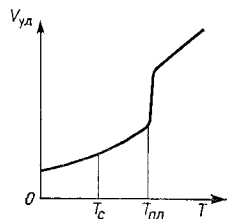


Рис. 1.2. Зависимость удельного объема полимера  $V_{уд}$  от температуры.

точное время при температуре выше  $T_c$ , чтобы остатки растворителя продиффундировали к поверхности пленки [17]. Остатки растворителя отрицательно действуют как на экспонирование, так и на последующее проявление, прежде всего вследствие уменьшения адгезии, что при травлении приведет к подтравливанию.

Неверно выбранные условия сушки могут отрицательно влиять на светочувствительность фоторезистов, так как при повышении температуры разлагаются светочувствительные компоненты.

Определение оптимальных условий сушки требует изучения ряда факторов. Прежде всего это чувствительность полимера к тепловой обработке, так как у ряда полимеров может протекать как деструкция, ведущая к снижению ММ, так и структурирование [15], дающее трехмерные структуры и ведущее тем самым к ухудшению растворимости полимера. Несмотря на то, что температуру и время сушки находят эмпирически, для их определения можно с успехом использовать ТГА и ДТА. При ТГА фиксируется убыль массы в зависимости от температуры. Это дает возможность определить наличие остатков растворителя, а также температуру разложения полимера, при которой выделяются летучие компоненты. ДТА позволяет найти  $T_c$  и  $T_{пл}$  полимера, а также оценить тепловые эффекты реакций, протекающих в полимере. Оба метода дают значения минимальной и максимальной температуры сушки и позволяют установить время, требуемое для удаления растворителя из полимерной пленки. Для оптимизации сушки необходимо знать также качество получаемого в итоге рельефа и его стойкость к травлению [16].

Для оценки механического напряжения в пленках позитивных резистов можно использовать полупроводниковые тензометры [18], что позволяет непосредственно следить за изменениями механиче-

ского напряжения полимерных пленок в зависимости от температуры сушки. Напряжение в пленке резиста можно определить и микроскопически [19] на основе уравнения Гланга [20].

Сушка обычно проводится в специальных печах с использованием нагревательных элементов сопротивления или ИК-нагревателей с принудительной циркуляцией воздуха или инертного газа. Для эффективного управления процессом необходимо быстро достигать требуемой температуры, обеспечивать постоянную температуру во всем рабочем пространстве печи и, разумеется, сохранять абсолютную чистоту. В ряде систем принудительная циркуляция воздуха осуществляется через очистные фильтры, так как каждое загрязнение, попадающее на поверхность пленки резиста при температуре выше  $T_c$ , удерживается необратимо. Необходимо проверить и вместимость печи, чтобы при обработке большого числа подложек иметь воспроизводимый температурный режим.

### 1.3. ЭКСПОНИРОВАНИЕ

Экспонирование является самым существенным этапом при получении рельефов из пленок резиста — в них в результате этой операции создаются скрытые изображения. В фотолитографии

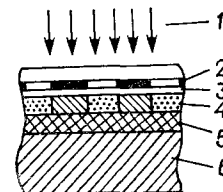
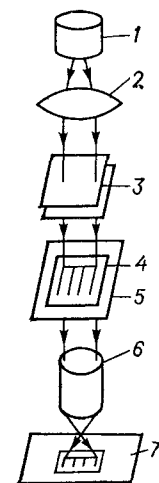


Рис. 1.3. Схема контактного и бесконтактного экспонирования: 1 — свет; 2 — маска; 3 — пространство между маской и слоем резиста (при контактном экспонировании минимальное, при бесконтактном имеет ширину  $\approx 10$  мкм); 4 — фоторезист; 5 — диоксид кремния; 6 — кремний.

существует ряд методов экспонирования слоев фоторезистов УФ-светом в области 200—400 нм, генерируемого главным образом ртутными лампами; вводятся эксимерные лазеры [21].

В *контактном методе* шаблон максимально приближен к поверхности слоя резиста (рис. 1.3). В *бесконтактном методе* («контактная печать с зазором») между слоем резиста и маской остается зазор. В *проекционном методе* плоскости шаблона и слоя резиста оптически сопряжены с помощью проекционной системы (объектива). Первые два метода находят применение вследствие относительно низкой цены аппаратуры и простоты работы, возможности экспонирования больших площадей, что обеспечивает высокоэффективные групповые методы обработки изделий. Эти методы используют и в производстве сверхбольших интегральных схем для запоминающих устройств [22]. Проекционный метод более производителен и надежен, дает меньшую плотность дефектов и поэтому также широко используется в микроэлектронике. Существует ряд способов проекции, важнейшими из которых являются проекция в масштабе 1:1, сканирующий перенос щелью в масштабе 1:1, мультипликация (фотоповторение) в масштабах 1:1, 1:10 и др. [23, 24].

Во многих проекционных устройствах используют обычную оптическую систему как линзовую, так и зеркальную. Линзовая система экспонирования состоит из трех главных частей. Оптическая часть образована источником света (ксеноновая или ртутная лампа), конденсором и светофильтром; механическая часть — несущей рамой с маской; проекционная часть — объективом, подложкой с нанесенным фоторезистом, которые расположены на подвижном столе. Схема проекционной системы изображена на рис. 1.4. Светофильтр дает пучок шириной 10—15 нм, трансформирующийся оптической системой; он обеспечивает достаточную плотность энергии света на слое резиста. Несущая рамка с маской размещаются в плоскости, перпендикулярной световому пучку, с допустимым отклонением менее 1 мкм [23].



Механическое движение и фиксация положения стола осуществляются специальным приводом, часто с оптическим контролем положения меток совмещения, заранее нанесенных на подложку. Вообще оптическое определение положения подложки осуществляется интерферометрически (интерферометр Майкельсона), методом счета муаровых полос или по специальным меткам совмещения.

Рис. 1.4. Схема проекционной экспозиционной системы:

1 — источник излучения с зеркалом; 2 — конденсор; 3 — фильтр; 4 — маска; 5 — несущая рамка маски; 6 — объектив; 7 — подложка со слоем фоторезиста.

Так как дорого и сложно производить объективы, способные дать высококачественное 1:1 изображение сразу на всей площади кремниевой пластины диаметром 7,5—10 см, то для этой цели используют мультипликацию и сканирующий перенос. Мультипликация дает возможность получать изображение с высоким разрешением и на большом поле. Она может быть использована для изготовления элементов с размерами 1—1,5 мкм. Необходимость применения мультипликации обусловлена тем, что при прочих равных условиях объективы с повышенной разрешающей способностью имеют меньшее поле изображения и наоборот, тем самым для экспонирования с высоким разрешением больших площадей требуется пошаговое экспонирование всего поля. Эта система требует прецизионного механического движения подложки, дающего возможность шаг за шагом абсолютно точно совмещать изображение различных слоев на всей площади кремниевой подложки. Более низкая производительность мультипликации компенсируется лучшим качеством изображения; метод находит все более широкое применение [24].

При сканирующем переносе щели в масштабе 1:1 по всей площади кремниевой подложки (рис. 1.5, а) используется зеркальный объектив со сферическим зеркалом — система Micralin Perkin-

Elmer [23, 25]. Свет ртутной лампы проходит через конденсор и дугообразную щель шириной в несколько миллиметров, световая дуга проектируется объективом так, чтобы перекрыть подложку по всей ее ширине; маска и кремниевая подложка непрерывно движутся под этой дугой при помощи сканирующего механизма, который обеспечивает экспонирование подложки по всей ее длине. Так как разработанная оптическая система позволяет работать с минимальными искажениями, то это дает возможность производить схемы с элементами размером 1—1,5 мкм, отклонением

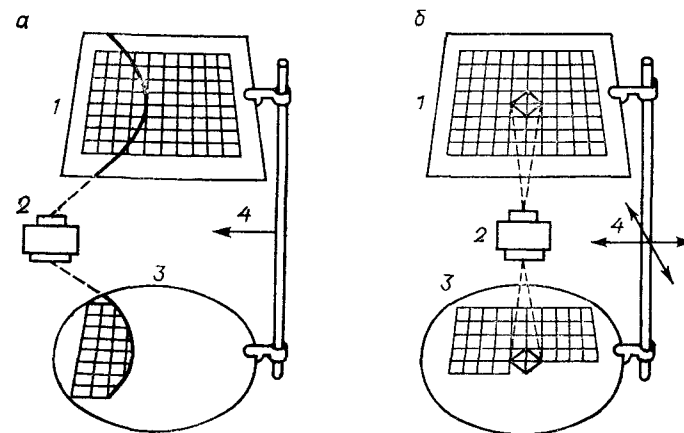


Рис. 1.5. Принцип 1:1 сканирующего (а) и растрового (б) методов:

1 — маска; 2 — оптическая система; 3 — подложка; 4 — направление одновременного движения маски и подложки.

$\pm 0,4$  мкм при экспонировании светом с длиной волны 350—430 нм. Высокая производительность (около 40 пластин в час) обусловила широкое использование этого проекционного метода в практике большинства ведущих зарубежных фирм.

В *растровом методе* используется узкий световой пучок, а сканирование проводится в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Принцип растрового сканирования изображен на рис. 1.5, б.

### 1.3.1. Некоторые физические пределы оптического экспонирования

Ограничения разрешающей способности оптического метода формирования микроизображения определяются длиной  $\lambda$  света, характеристиками светового излучения, такими, как когерентность, спектральный состав, а также качеством совокупной оптической системы, природой регистрирующей среды, условиями, при которых создается микроизображение (наличие турбулентной и рассеивающей среды, вибрации, температурная деформация и т. д.).

Предельные возможности контактного и проекционного оптических способов формирования изображения определяются простыми

соотношениями. Для контактного метода в реальных условиях применения:

$$\delta_k \approx \sqrt{s\lambda} \quad (I.5)$$

где  $\delta_k$  — минимальный разрешаемый элемент изображения;  $s$  — зазор между контактирующими поверхностями.

Иногда используется следующее теоретическое соотношение:

$$2b_{\text{мин}} \approx 3\sqrt{\lambda d/2} \quad (I.6)$$

где  $2b$  — период решетки, состоящей из прозрачных и непрозрачных для света линий одинаковой ширины [26].

Для бесконтактного метода минимальный период решетки для  $s \gg d$  определяется соотношением [27]:

$$2b_{\text{мин}} \approx 3\sqrt{s\lambda + 0,5d} \approx 3\sqrt{s\lambda} \quad (I.7)$$

На практике зазор  $s_{\text{мин}} \approx 10$  мкм, что отвечает разрешению около 3 мкм. В работе [28] приводятся методы точного нахождения этого зазора.

Для проекционных методов

$$\delta_{\text{пр}} \approx \lambda/(2A); \quad A = nD/(2f) \quad (I.8)$$

где  $A$  — апертура объектива;  $n$  — показатель преломления среды для данной длины волны;  $D$  — диаметр линзы;  $f$  — фокусное расстояние.

Из приведенных соотношений видно, что разрешающая способность пропорциональна  $\lambda$  для проекционного способа и  $\lambda^{0,5}$  для контактного способа. Очевидно, для оптического диапазона ( $\lambda \approx 0,2 \div 0,8$  мкм) разрешение не может превышать 0,2 мкм. Это ограничение оптического метода экспонирования может быть преодолено лишь при переходе в более коротковолновый, например рентгеновский, диапазон электромагнитного излучения, где  $\lambda \approx 0,5-5$  нм. Однако реальные оптические системы, реальные условия формирования микроизображения не позволяют достичь и этих предельных значений и в настоящее время предельная разрешающая способность оптических методов не превышает 0,5—0,8 мкм, а хорошо освоенные и широко используемые процессы и системы обеспечивают разрешающую способность 1—1,5 мкм. Кроме длины волны излучения и другие параметры ограничивают реальную разрешающую способность оптических методов и часто определяют возможность использования того или иного метода на практике.

Для проекционного метода значение имеет качество всей оптической системы, причем в настоящее время лимитирующими являются не aberrация объектива, строящего изображение, а дифракционные ограничения, определяемые волновой природой света, и явления, связанные с рассеянием света (в том числе и в толще светочувствительного материала), интерференционными эффектами и когерентностью (частичной) света [29]. При этом необходимо учитывать, что объективы, используемые в высококачественных фотолитографических системах, являются дифракционно ограниченными.

Реальную разрешающую способность контактного метода ограничивает величина зазора (от 1 до нескольких мкм) между поверхностями шаблона и резиста, которая непостоянна по всему полю экспонирования, так как указанные поверхности практически никогда не бывают плоскими.

К принципиальным недостаткам контактного метода относятся образование дефектов изображения из-за контактных нагрузок на фоторезистную пленку и несовместимость изображений различных слоев, также связанная с контактными деформациями искривленных поверхностей. Оптимизация условий контактного экспонирования и приводит к тому, что предельные возможности метода не реализуются на практике. Попытки снизить контактное усилие с целью устранения дефектообразований в резисте приводит к падению разрешающей способности метода и неконтролируемому уходу размеров элементов из-за образования зазоров, а также расходимости экспонирующего пучка лучей и дифракции. Расходимость (апертура) пучка лучей даже при наличии конденсорных коллимирующих систем в современных установках экспонирования составляет 3—7°, что и при небольших зазорах приводит к образованию полутени в изображении, отклонениям линейных размеров элементов и ухудшению качества края элементов. Дифракция света на краях элементов при наличии микрозазоров переменной величины по площади объекта приводит к образованию интерференционной структуры в изображении и ряду других нежелательных эффектов, например так называемому двойному краю — оконтуриванию изображения элементов вследствие осцилляции освещенности у края элементов, что связано с контрастностью и пороговыми свойствами светочувствительного материала. Могут искажаться углы элементов и даже их форма, особенно существенными эти искажения могут быть при использовании когерентного света.

Распределение интенсивности в дифракционной картине при падении плоской световой волны на полуплоскость имеет вид, представленный на рис. I.6; соответствующие аналитические выражения можно найти для непрозрачного экрана в большинстве курсов физической оптики, а для полупрозрачных экранов, какими являются некоторые покрытия, используемые в качестве маски в микроэлектронике, — в работе [30].

Осцилляции амплитуды и интенсивности света, возникающие в слое в результате сложения прямо прошедшего через маску и дифрагмированного на краях элементов волновых фронтов, могут проявляться на фоторезисте при условии, если максимумы интенсивности в тени или минимумы интенсивности в прозрачных областях маски обеспечивают за время экспонирования накопление энергии в слое резиста, соответствующей пороговой экспозиции, и достаточной для удаления части слоя резиста в данных условиях обработки.

На рис. I.7 приведена картина типичного распределения интенсивности света (изолуксы) в изображении угла топологического

элемента. Видно, что при различных условиях экспонирования и обработки в изображении могут быть получены различные отклонения формы и размеров элементов (линии, угла, прямоугольника и т. д.). На рис. 1.8 показана качественная картина распределения интенсивности света в слое резиста при контактной печати. В зависимости от режимов обработок и свойств резиста при наличии подобного скрытого изображения может быть образован в конечном итоге рельеф с линиями различной геометрии. Интересно, что

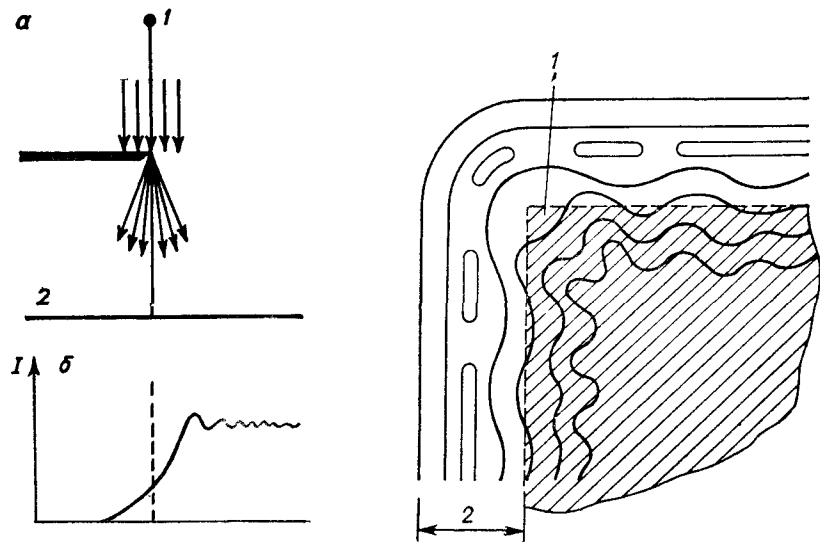


Рис. 1.6. Распределение интенсивности света ( $I$ ) для частично пространственно когерентного луча света после дифракции от края маски ( $a$ ): 1 — точечный источник; 2 — край маски.

Рис. 1.7. Распределение интенсивности света (изолюксы) в изображении угла топологического элемента: 1 — маска; 2 — область освещенности за границами маски.

могут быть получены и элементы с размерами, значительно меньшими размеров окон маски.

Когерентность источника излучения оказывает существенное влияние на качество оптического изображения как в контактном, так и в проекционном методе формирования микроизображения. При когерентном освещении меняются условия формирования изображения; в изображении складываются амплитуды светового поля, а не интенсивности, как при некогерентном освещении; возникает характерный «когерентный шум», зернистость изображения. В связи с этим возможности формирования тех или иных структур в изображении оказываются зависимыми не только от качества оптической системы, но и от фазовых соотношений в объекте, взаиморасположения, размеров и формы элементов.

Для описания указанных зависимостей наиболее целесообразно применять аппарат современной теории формирования изобра-

жения [31], где оптическая система, включающая и приемник излучения (например, фоторезист), рассматривается как фильтр пространственных частот. При этом объект и изображение описываются их спектрами пространственных частот, показывающими распределение комплексных амплитуд, на которые могут быть разложены функции, описывающие объект и изображение, с помощью преобразования Фурье.

Передача совокупной оптической системой, состоящей из объекта, источника излучения, объектива, фотоприемника и других

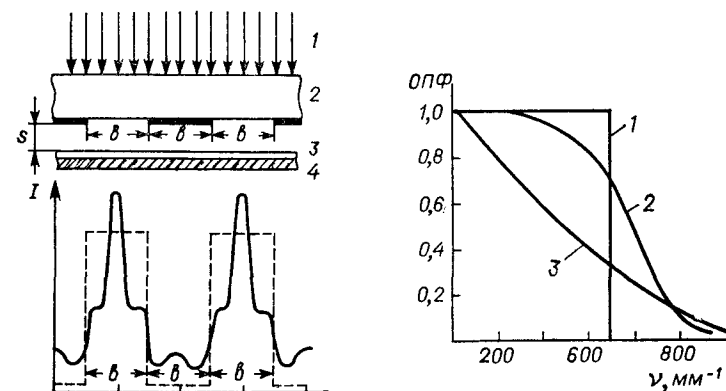


Рис. 1.8. Распределение интенсивности света  $I$ , обусловленное дифракцией света от маски с прозрачными и непрозрачными областями (решетки): 1 — свет; 2 — маска; 3 — резист; 4 — подложка;  $b$  — период решетки;  $s$  — пространство между подложкой и маской; штриховой линией обозначено идеальное распределение интенсивности света  $I$  по ширине окон в маске в отсутствие дифракции, сплошной линией показано реальное распределение интенсивности в результате дифракции.

Рис. 1.9. Оптическая передаточная функция (ОПФ) системы для разных факторов когерентности: 1 —  $\sigma = 0$ ; 2 —  $\sigma = 0,7$ ; 3 —  $\sigma = \infty$ ;  $\nu$  — пространственная частота.

элементов, тонкой структуры объекта рассматривается при этом как последовательная фильтрация спектра пространственных частот и характеризуется оптической передаточной функцией (ОПФ), которая в общем случае является комплексной величиной. Модуль ОПФ называется частотно-контрастной характеристикой (ЧКХ); иногда его называют функцией передачи модуляции (ФПМ). Типичный вид ОПФ (ЧКХ) приведен на рис. 1.9. ЧКХ называют также коэффициентом передачи контраста, так как для каждой данной пространственной части объекта  $\nu$  ЧКХ равна отношению контраста изображения  $k'$  к контрасту объекта  $k$ :

$$A(\nu) = k'/k \quad (I.9)$$

Контраст же объекта определяется отношением:

$$(I_{\max} - I_{\min}) / (I_{\max} + I_{\min}) \quad (I.10)$$

где  $I$  — интенсивность света.

Пространственная частота, при которой  $A = 0$ , и определяет разрешающую способность. Для фотолитографической системы,

характеризующейся некоторым порогом восприятия контраста  $\delta k$ , разрешающая способность  $R$  может быть определена как:

$$R = 1000/(2\nu_{\text{пор}}) \quad (I. 11)$$

где  $\nu_{\text{пор}}$  соответствует величина  $A(\nu_{\text{пор}}) = \delta k$ .

Аппарат ОПФ (ЧКХ) удобен для описания сложных фотолитографических систем, так как передаточная функция (результатирующая ЧКХ) определяется произведением ЧКХ отдельных составляющих элементов оптической системы.

Случай полностью когерентного и некогерентного излучения встречается редко, на практике всегда наблюдается частично когерентное освещение. Оно имеет место даже при полном согласовании апертур осветительной системы и объектива, т. е. при полном заполнении входного зрачка объектива. При уменьшении степени заполнения зрачка степень когерентности  $\delta$  увеличивается, а при заполнении зрачка в виде точки освещение приближается к когерентному случаю. Этим приемом начинают пользоваться на практике при конструировании современной фотолитографической аппаратуры, причем стремятся выбрать оптимальное заполнение зрачка, оптимальную степень когерентности [32].

В ряде систем проекционной литографии принято  $\sigma_{\text{опт}} = 0,7$ , что, с одной стороны, повышает крутизну пограничной кривой, дает при некоторых заданных пространственных частотах большие значения ОПФ (ЧКХ), а с другой стороны, еще не приводит к значительным осцилляциям интенсивности (что может, например, дать оконтуривание изображения — «двойной край»), резонансным эффектам, характерным для когерентного освещения. Учет подобных эффектов, ограничивающих возможности фотолитографии, становится особенно важным при использовании лазеров в качестве источников излучения для формирования микроизображений [33]. При использовании лазеров в качестве мощных источников монохроматического излучения основной проблемой является именно уменьшение когерентности, существенно ухудшающей («когерентный шум») качество изображения и приводящей к резонансным эффектам в изображении, что особенно опасно при передаче сложной конфигурации. Снижение пространственной когерентности излучения может быть осуществлено различными способами — от временного усреднения путем вращения рассеивающих компонентов или сканирования по зрачку [33] объектива до создания специальных, например эксимерных, лазеров, дающих некогерентное излучение [21, 34].

Уменьшения пространственной когерентности необходимо добиваться и при использовании простой контактной печати с обычными ламповыми источниками излучения. Действительно, широко используемые в фотолитографии ртутные лампы сверхвысокого давления типа ДРШ имеют малое по сравнению с расстоянием до плоскости экспонирования  $L$  тело освещения ( $2-5$  мм при  $L = 200-500$  мм), т. е. по размерам приближающееся к точечному источнику. Точечный же источник создает когерентное освещение,

что в большинстве случаев является нежелательным. Для снижения пространственной когерентности необходимо применять протяженный источник излучения, каждая точка которого некогерентна друг другу, за счет чего в плоскости изображения происходит наложение нескольких волновых фронтов, каждый из которых дает соответствующие распределения интенсивности. В результате интенсивности отдельных дифракционных минимумов и максимумов, результатирующая амплитуда осцилляции уменьшается, качество изображения улучшается.

Чрезмерное увеличение размера (апертуры) источника, как отмечалось выше, приводит к увеличению области полутени, уменьшению крутизны пограничной кривой (изображение полуплоскосты), что такое нежелательно. Именно поэтому с учетом этих двух

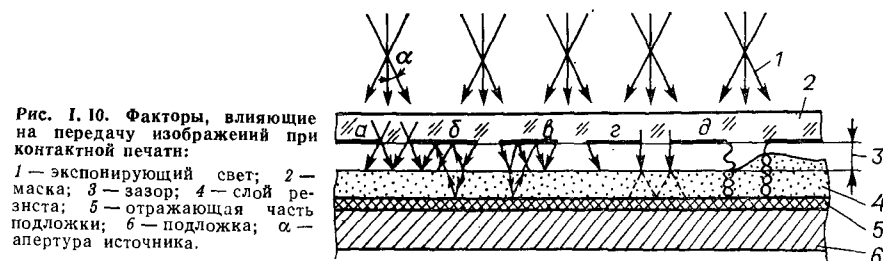


Рис. 1. 10. Факторы, влияющие на передачу изображений при контактной печати:  
1 — экспонирующий свет; 2 — маска; 3 — зазор; 4 — слой резиста; 5 — отражающая часть подложки; 6 — подложка;  $\alpha$  — апертура источника.

факторов существует оптимальное значение апертуры источника экспонирующего излучения, которое составляет  $\alpha_{\text{опт}} = 5^\circ$ .

Еще одним явлением, ограничивающим возможности фотолитографии, является образование стоячей волны в толще слоя фоторезиста — приемника излучения, который стоит последним в совокупной цепи формирования микроизображений; свойства резиста должны отвечать особенностям результатирующей структуры скрытого изображения. На рис. 1. 10 представлен ряд эффектов, которые ограничивают возможности фотолитографии:  $a$  — апертура светового пучка;  $b$  — многократное отражение,  $v$  — дифракция,  $z$  — рассеяние в толще светочувствительного материала,  $d$  — стоячие волны. Стоячие волны возникают в толще фоторезиста в результате взаимодействия падающей и отраженной от подложки световых волн. Можно показать, что интенсивность стоячей волны  $I_c$  определяется выражением:

$$I_c(x) = 4I_1 \sin^2 k(d - x) \quad (I. 12)$$

где  $I_1$  — интенсивность волны, распространяющейся по направлению  $x$  в толще фоторезиста.

Величину  $k$  находят из выражения (I. 13)

$$k = 2\pi n/\lambda \quad (I. 13)$$

В результате образования стоячей волны в толще фоторезиста имеют место чередующиеся максимумы (пучности колебаний) и минимумы (узлы колебаний), что приводит к неравномерному засвечиванию фоторезиста по толщине. Положение максимумов и

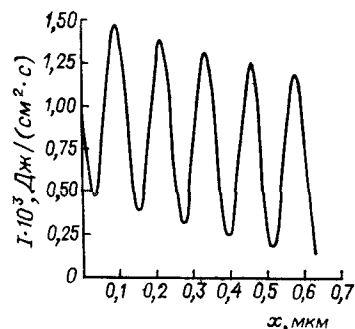
минимумов освещенности относительно отражающей поверхности подложки определяется выражениями:

$$I_{\min} = d - x = 0; \quad \lambda/(2n), \quad 2\lambda/(2n), \quad \dots, \quad N\lambda/(2n) \quad (I.14)$$

$$I_{\max} = \lambda/(4n); \quad 3\lambda/(4n), \quad \dots, \quad (2N + 1) \lambda/(4n) \quad (I.15)$$

где  $N = 0; 1; 2; \dots$  — порядковый номер экстремума.

Эффект стоячих волн может привести к неравномерному экспонированию резиста у поверхности и у подложки, к непроявлению элементов, к переэкспонированию (или недоэкспонированию) у поверхности, к существенному разбросу времени проявления для участков с различной толщиной слоя фоторезиста и, наконец,



к неровности края, характерной многослойной, ребристой структуре краев элементов (рис. I.11 и I.12) [35, 36]. Все это существенно ограничивает возможности фотолитографии и нередко является препятствием к внедрению новых технологических средств и методов (например, проек-

Рис. I.11. Распределение интенсивности света с  $\lambda = 404,7$  нм в слое резиста AZ = 1350 J толщиной 0,63 мкм на отражающей силиконовой подложке в начале экспонирования.

ционной фотолитографии с использованием монохроматического излучения).

Зависимость экспозиции и, следовательно, размеров элементов в изображении от толщины слоя фоторезиста (точнее разнотолщинности) приводит к искажению формы элементов, искривлению прямых линий, возникновению на них характерных утолщений.

Влияние стоячей волны может быть частично устранено выбором оптимальной толщины слоя резиста и с помощью изменения отражательной способности подложки [27], а также постэкспозиционной тепловой обработкой, которая дает возможность при нагреве полимерного материала выше  $T_g$  улучшить границы рельефа фоторезиста вследствие текучести материала [37]. Подобное влияние оказывает и использование концентрированных проявителей или продолжительного проявления; эти приемы, однако, не позволяют избежать изменения размеров линий на рельефных поверхностях. Эффективным методом является планаризация рельефной поверхности подложки слоем полимера, на который затем наносится слой резиста. Такая структура дает возможность достичь нормального изображения в тонком слое резиста с последующим переносом изображения в планаризационный полимерный слой [16] (см. гл. VIII).

Для уменьшения влияния дифракционных эффектов на качество края в изображении элементов при экспонировании могут быть

использованы несколько полос линейчатого спектра или некоторый диапазон длин волн сплошного спектра источника, при этом наложение различных максимумов и минимумов приводит к сглаживанию результирующей картины. Использование этого приема также уменьшает эффект стоячей волны, так как узлы и пучности при различных длинах волн располагаются в разных местах в толще фоторезиста, что уменьшает неоднородность экспонирования по толщине и неровность края. Однако этим приемом можно пользоваться сравнительно легко в контактной фотолитографии,

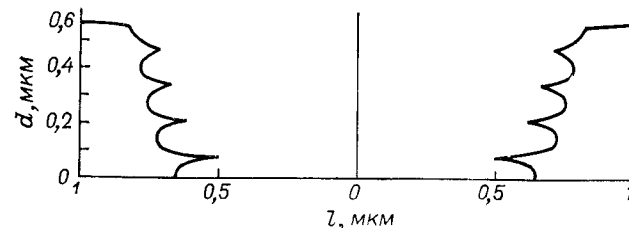


Рис. I.12. Рассчитанные границы экспозиционного профиля для линий шириной 2 мкм в слое позитивного хинондиазидного резиста толщиной 0,6 мкм ( $l$  — расстояние от центра линии).

где допустимо использование света с широким диапазоном длин волн, но трудно, а часто невозможно, — при проекционной фотолитографии, где для создания высококачественных безаберрационных систем необходимо использовать свет с узким диапазоном длин волн.

Таким образом, предельное разрешение, которое может быть достигнуто в фотолитографии при оптимизации совокупной оптической системы, лежит в пределах 0,4—0,6 мкм [38]; достижение этих значений возможно при использовании коротковолновой области УФ излучения и учета важнейших факторов, влияющих на качество результирующего изображения.

### I.3.2. Электронное излучение и электронная литография

С точки зрения литографии электронное излучение интересно главным образом тем, что его длина волны на несколько порядков меньше, чем УФ-излучения, поэтому с помощью пучка электронов можно в принципе сформировать изображение на несколько порядков меньшее, чем с помощью света. Электронным пучком легко управлять, его можно сфокусировать в пятно диаметром менее 10 нм. Такая фокусировка необходима для формирования топологического рисунка с субмикронными размерами элементов.

Системы, использующие электронное излучение, можно разделить на две большие группы: системы фокусированного сканирующего по подложке электронного пучка и проекционные системы, экспонирующие подложку целиком. Последние изучались интенсивнее, так как потенциально могут обеспечить более высокую производительность, благодаря одновременному экспонированию боль-

шего числа микросхем на подложке, по сравнению с последовательным экспонированием отдельных микросхем, даже и с относительно более коротким временем экспонирования каждой [39].

Сканирующие системы делятся на: 1) работающие с точечным пучком круглого сечения и Гауссовым распределением интенсивности излучения в пучке и 2) работающие с электронным пучком определенной формы в сечении (рис. 1.13). Все сканирующие си-

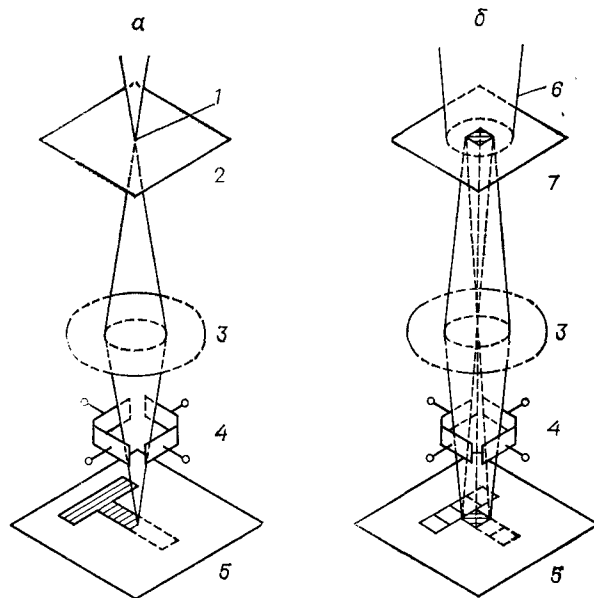


Рис. 1.13. Схематическое изображение систем, работающих с пучком электронов круглого сечения (а) и сечения определенной формы (б): 1 — точечный круглый пучок; 2 — диафрагма; 3 — линза; 4 — отклоняющая система; 5 — подложка; 6 — пучок электронов; 7 — формирующая сечение маска.

стемы, вне зависимости от характера экспонирования, имеют общие черты. На рис. 1.14 приведена упрощенная схема ЭЛУ с использованием электронного пучка, которая состоит из источника электронов (электронной пушки), оптической части (формирующей электронный пучок), механической части и ЭВМ для управления механической частью и электронным пучком. Электронная оптическая колонна — важнейшая часть ЭЛУ — состоит из источника, одной или более линз (используемых для фокусировки и формирования пучка), приспособления, модулирующего пучок, диафрагмирующего и отклоняющего устройства, последнее может с высокой точностью изменять положение пучка на экспонируемой поверхности. Предельные возможности каждого из этих устройств вместе с ограничениями, обусловленными рассеянием электронов в резисте и подложке, определяют возможности системы в целом.

Предполагаем, что экспонируется поверхность площадью  $a$ . Электронная оптическая система образует на этой площади макси-

мальный ток  $i$ , который зависит от параметров электронной оптической колонны. ЭВМ, управляющая электронным пучком, задает частоту, с которой управляется электронный пучок. Все в целом определяет максимальное время экспонирования  $t$ . Из этих данных находят максимальную дозу  $D_{\text{макс}}$ , которая может быть получена резистом:  $D_{\text{макс}} =$

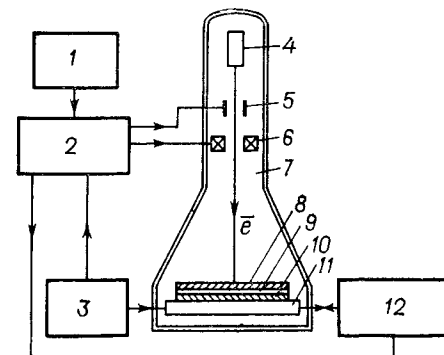


Рис. 1.14. Схема ЭЛУ: 1 — программирующее устройство; 2 — управляющая ЭВМ; 3 — устройство для управления перемещением стола; 4 — источник электронов; 5 — устройство для формирования пучка; 6 — отклоняющая система; 7 — вакуумная камера; 8 — слой электронорезиста; 9 — металлическая фольга; 10 — кремниевая подложка; 11 — стол; 12 — устройство для перемещения стола.

$= it/a$ . Очевидно, что оптимальными параметрами по критериям экономичности обладают такие резисты, которые дозой  $D_{\text{макс}}$  будут наилучшим образом экспонироваться, сшиваясь (негативное изображение) или приобретая растворимость (позитивное изображение).



Рис. 1.15. Схема системы, работающей с пучком электронов переменного сечения и размеров: 1 — формирующая сечение маска; 2, 5 — линзы; 3 — устройство, отклоняющее пучок для вторичного формирования; 4 — экспозиционная маска; 6 — устройство, отклоняющее пучок при экспонировании; 7 — экспонируемая поверхность (слой резиста).

памяти на магнитных доменах или МДП (металл-диэлектрик-проводник)-транзистор] удобно сразу придать пучку сложную форму, соответствующую этим структурам. На рис. 1.16 схематически изображены примеры экспонирования геометрически сложного рисунка.

Проекционные ЭЛУ сконструированы для проекции отдельных схем или сразу всей пластины. ЭЛУ для экспонирования пластины

целиком созданы в нескольких лабораториях в начале 70-х годов [40]. Эти установки основаны на фотоэлектронной эмиссии с облучаемого УФ-светом катода (служащего одновременно маской) и

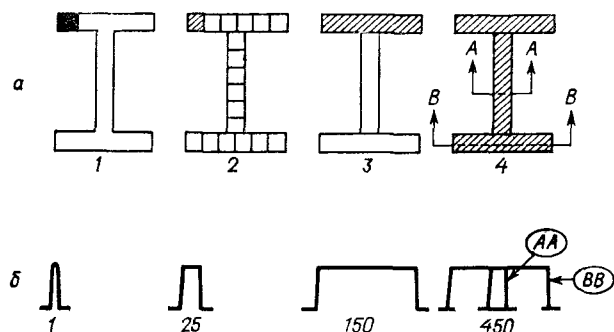


Рис. 1.16. Сравнение приемов экспонирования разнообразных структур (а) и результирующих профилей (б):

1 — Гауссов круглый пучок; 2 — пучок постоянного (не круглого) сечения; 3 — пучок сечения переменной формы; 4 — экспонирование пучком сложной геометрической формы; внизу указано относительное число точек изображения, создаваемых одновременно.

ориентацией образующегося потока электронов магнитной линзой. Описана и ЭЛУ с уменьшением [41] (рис. 1.17).

В конце 50-х годов методам с использованием электронного пучка начали уделять главное внимание вследствие их способности давать высокое разрешение. Затем последовало успешное развитие сканирующей электронной микроскопии, и опыт показал, что модификация этой системы дает возможность непосредственно образовывать с большой скоростью и точностью высокоразрешенные рельефы. Первые экспериментальные ЭЛУ, работающие с электронным

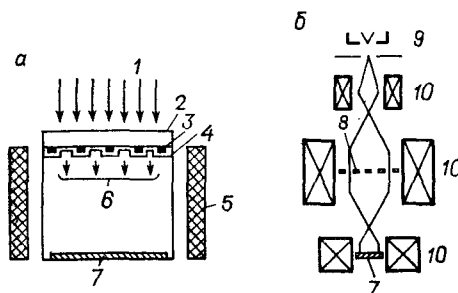


Рис. 1.17. Схема проекционной ЭЛУ:

а — изображение образовано электроном, испускаемым фотокатодом; б — изображение с уменьшением, полученное на подложке при помощи поглощающей маски; 1 — УФ-свет; 2 — прозрачный носитель фотокатода; 3 — непрозрачные участки фотокатода; 4 — эмитирующая поверхность катода; 5 — соленоид; 6 — поток электронов; 7 — подложка с резистом; 8 — маска; 9 — электронная пушка; 10 — система линз.

пучком, использовали его высокую разрешающую способность [42]: в первых промышленных ЭЛУ экспонирование электронным пучком применялось для создания масок и малосерийных интегральных схем, так как оно позволяет непосредственно получать структуры по программе, заложенной в ЭВМ. Электронная литография сейчас становится промышленным методом для изготовления высокоточных масок для фотолитографии, важным преимуществом которых является точное размещение структур [43] с соблюдением постоянства их размеров [44].

Рис. 1.18 иллюстрирует главные элементы технологии электронной литографии и последовательность отдельных операций. Хотя большинство операций формально соответствует операциям при УФ-литографии, их необходимо осуществлять на качественно и количественно более высоком уровне. При использовании электронной литографии в технологическом процессе необходимо при-

нимать во внимание ее ограничения, определяемые возможностями отдельных подсистем.

Источники электронов, используемые в ЭЛУ, такие же, как и в классическом электронном микроскопе. Эти источники в зависимости от способа эмиссии электронов делятся на 2 типа: с непосредственно накаляемым катодом и с катодом с полевой эмиссией [45]. В первом случае эмиссия электронов осуществляется нагреванием выше критической температуры такого материала, как вольфрам, вольфрам с примесью тория, гексаборид лантана.

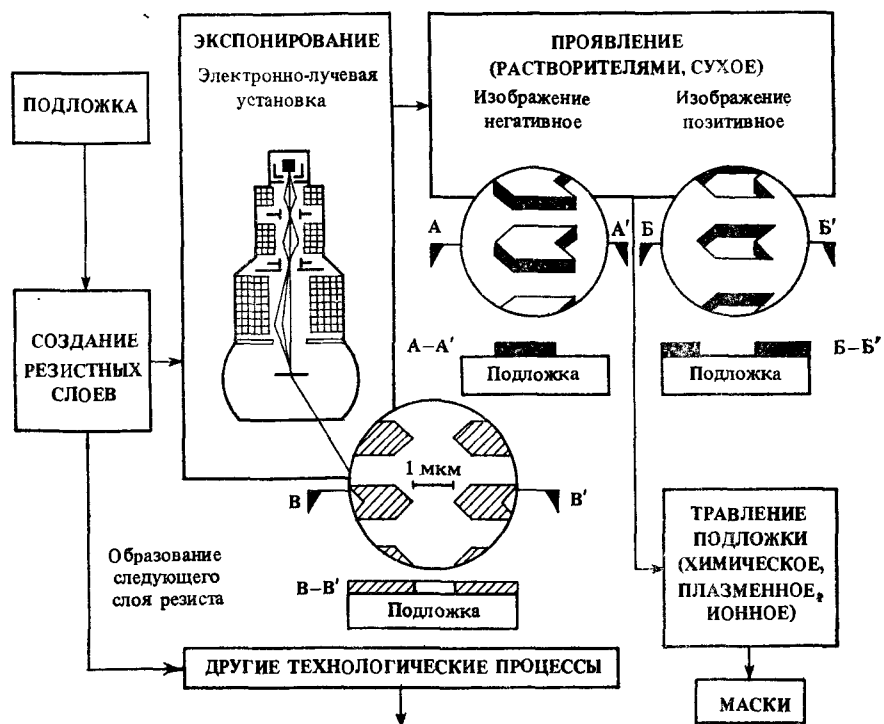


Рис. 1.18. Схема технологического цикла электронной литографии.

Преимуществом вольфрамовых катодов является легкость их производства, стабильность по току и нечувствительность к изменению вакуума, они имеют максимальную интенсивность  $1 \cdot 10^5$  —  $3 \cdot 10^5$  А/(см<sup>2</sup>·ср), а обогащение их поверхности торием повышает их срок службы. Гексаборид лантана менее стабилен, но интенсивнее излучает [ $10^6$  А/(см<sup>2</sup>·ср)], требуя, однако, более высокий вакуум в рабочем пространстве.

В источниках с катодом с полевой эмиссией используется узкий вольфрамовый катод, помещенный в электростатическое поле с высоким напряжением. На конце катода возникает электронный луч диаметром несколько нанометров. Такие источники способны работать с высокой интенсивностью [ $10^8$ — $10^9$  А/(см<sup>2</sup>·ср)], но

сложны в изготовлении и требуют для работы вакуум  $10^{-6}$ — $10^{-8}$  Па.

Все части электронной оптической системы в зависимости от их использования могут быть скомпонованы по-разному [46]. Технически невозможно в сканирующих системах отклонять электронный пучок по всей поверхности кремниевой подложки, поэтому необходимо использовать механическое устройство, движущее подложку. Движение может осуществляться двумя способами: 1) шагами между отдельными экспонированиями соседних площадей

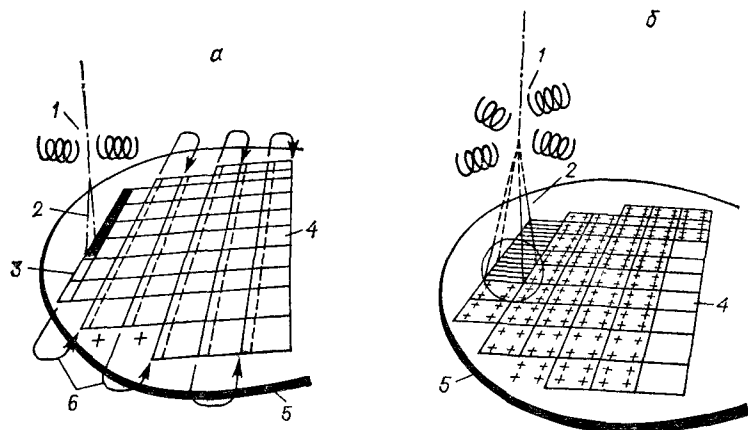


Рис. 1.19. Способы работы систем, использующих электронный пучок:

а — строчное сканирование с непрерывным движением стола; б — векторное сканирование с пошаговым движением стола; 1 — отклоняющая система; 2 — пучок электронов; 3 — линейный размер одного сканирования; 4 — кристалл (чип); 5 — подложка с резистом; 6 — направления движения стола.

[47] (точность фиксации в новом положении обеспечивается интерферометрически лазерным лучом или при помощи меток совмещения; 2) непрерывным движением подложки с одновременным экспонированием по заданному рисунку [48] (рис. 1.19). Мгновенное положение подложки должно быть обеспечено с точностью долей микрометра, чтобы погрешность в установке подложки могла быть устранена изменением в отклонении пучка. Эти сложные системы управляются ЭВМ, которая в реальном времени осуществляет мониторинг рабочих параметров электронной оптической и механической систем и на его основе переносит данные, необходимые для дискретного образования изображения, в отклоняющую систему. Скорость, с которой управляющая система способна передавать эти данные, лимитирует время экспонирования. Вышеизложенное справедливо как для растровой системы, так и для систем, работающих с пучком определенной формы (векторная система). Растровая и векторная системы представляют собой два основных сканирующих метода, используемых в электронной литографии [49, 50] (рис. 1.20). При векторной системе электронный пучок отклоняется в соответствии с заданным рисунком микро-

электронной схемы, а не вдоль кремниевой подложки, как в случае растровой системы. Это, однако, делает отклоняющую систему в первом случае гораздо более сложной, так как необходимо компенсировать гистерезисные эффекты и большие углы отклонения. Векторная система использована в нескольких успешно работающих ЭЛУ фирм Philips, IBM VSI, Texas Instruments EBSP и Cambrige EBMF-2. Имеются данные о более совершенной ЭЛУ, EBMF-6, предназначенной для ускоренного изготовления шаблонов [51]. Все эти ЭЛУ работают с гауссовым круглым пучком. Однако, как уже было сказано, векторный сканирующий метод

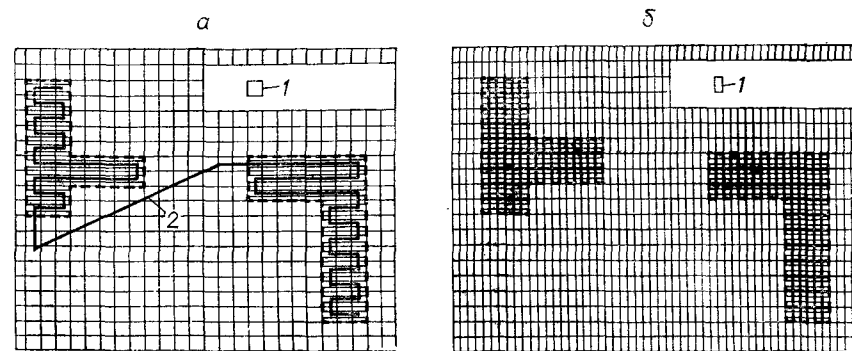


Рис. 1.20. Схематическое сравнение образования структур при векторном (а) и растровом (б) сканировании:

1 — размер пучка электронов; 2 — путь пучка электронов.

более перспективен в отношении использования пучка определенной формы и он реализован в чехословацкой ЭЛУ.

Растровая система с использованием непрерывно движущейся кремниевой подложки была впервые описана в 1971 г. [48]. Эта система известна как EBES, она создана для проведения быстрого, практичного и экономичного экспонирования в производстве высокоточных масок и схем специального назначения. Движение подложки контролируется с точностью 0,125 мкм на площади 100 см<sup>2</sup>.

При изучении взаимной зависимости характеристик электронного луча и свойств резиста оказалось, что воспроизводимость профиля зависит от ошибок положения луча, его расфокусировки, наклона луча, уровня шумов [52]. С целью увеличения производительности сканирующей ЭЛУ исследованы возможности многолучевого сканирования в варианте с параллельной фокусировкой, но с индивидуальным бланкированием лучей [39]. Некоторые практические аспекты электронной литографии отражены в [53].

### 1.3.3. Рентгеновская литография

Впервые возможности получения структур с большим числом элементов с помощью рентгеновского излучения продемонстрировали в 1972 г. Спирс и Смит [54], которые высказали предположе-

ние, что этот метод может быть с высокой производительностью использован для получения полупроводниковых микросхем [55].

Рентгеновская литография — технология будущего. Для нее можно использовать квазитоочный источник мягкого (0,25—3,0 кэВ) рентгеновского излучения. Наиболее важные части экспозиционного устройства, работающего с рентгеновским излучением, приведены на рис. 1.21. Рентгеновское излучение возникает при бомбардировке плоскости источника ускоренными электронами в вакууме, после чего проходит через тонкое (25—30 мкм) бериллиевое окно. Для бомбардировки источника используются элек-

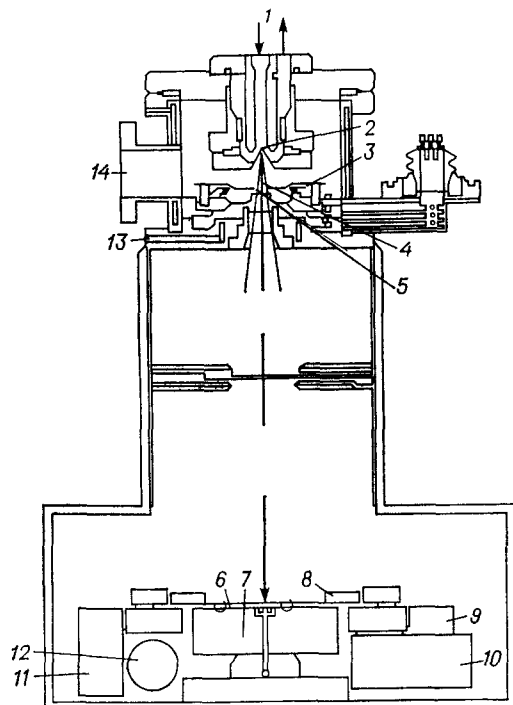


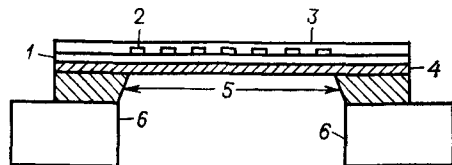
Рис. 1.21. Схема рентгеновского литографа:

1 — охлаждение анодов; 2 — палладиевый анод; 3 — электронная пушка; 4 — пучок электронов; 5 — бериллиевое окно; 6 — кремниевая подложка; 7 — стол; 8 — маска; 9—12 — механизмы, обеспечивающие движение стола по осям X, Y, Z и поворот в одной из плоскостей; 13 — система охлаждения корпуса; 14 — система вакуумирования

троны с энергией 10—30 кэВ. Однородный поток рентгеновского излучения затем формируется маской, образованной поглощающим слоем на мембране из прозрачного материала 5—10 мкм толщиной (рис. 1.22). Маска размещена параллельно подложке на расстоянии 10—100 мкм от экспонируемой поверхности, на которую на-

Рис. 1.22. Разрез маски для рентгеновской литографии:

1 — полиимид (2,5 мкм); 2 — золото (0,1—1,0 мкм); 3 — полиимид (2 мкм); 4 — нитрид бора (3—6 мкм); 5 — окно в кремниевой подложке (3—6 мкм); 6 — кольцо из пирекса.



несен слой рентгеновского резиста. Для уменьшения потерь излучения пространство между источником рентгеновского излучения и маской вакуумировано или заполнено гелием с низким давлением.

Для создания потока экспонирующего рентгеновского излучения были испытаны синхротроны, плазма и мощные лазеры [56], но их практическое использование ограничено высокой стоимостью или недостаточной изученностью. Типичный спектр источника из

палладия, бомбардируемого электронами с энергией 20 кэВ, имеет один острый пик при 2,84 кэВ и очень малое излучение с другой энергией. Светосила источника определяется параметрами электронной оптики, характеристикой анода (температурой плавления, давлением пара, модулем упругости) и эффективностью охлаждающей системы.

Поскольку в настоящее время не существует оптических систем для рентгеновского излучения, необходимо конструировать экспозиционные устройства для переноса изображения в масштабе 1:1. Можно одновременно экспонировать всю подложку или использовать пошаговое экспонирование; при этом не избежать необходимости решения некоторых проблем, например, повышения стабильности маски.

Наиболее узким местом всей системы рентгеновской литографии является маска [57]. Мембрана, имеющая рисунок микросхемы в виде слоя рентгеновского абсорбента, должна быть очень тонкой, сделанной из материала с низким атомным номером для сведения к минимуму абсорбции рентгеновского излучения, и одновременно должна обладать достаточной механической прочностью, чтобы сохранять все элементы рисунка. В большинстве случаев мембрана натянута на твердом ровном кольце, коэффициент термического расширения которого такой же, как и у кремния (см. рис. 1.22). Необходимо корректировать расстояние между маской и пластиной в зависимости от температуры, так как абсорбционный материал, образующий маску, и кремниевая пластина могут иметь разные коэффициенты термического расширения [58].

В то время как при оптической литографии пропускание для прозрачной и непрозрачной областей различается на несколько порядков, для масок рентгеновской литографии достаточно отношение пропусканий около 10. Для достижения хорошей контрастности абсорбционный материал — золото — наносится слоем толщиной 0,1—1,0 мкм.

При современной технологии производства интегральных схем с помощью рентгеновской литографии можно создавать элементы размером 0,5—1,0 мкм. Резистами служат хлорсодержащие полимеры, которые, по всей видимости, являются пока наилучшими. Лучшего разрешения можно достичь при использовании более мягкого излучения (большей длины волны), чем у  $L_{\alpha}$  палладия, поскольку в этом случае можно использовать более тонкий слой абсорбента на маске, при котором одновременно возрастает поток, экспонирующий резист. Рентгеновские маски фирм Hewlett-Packard и Bell Laboratories описаны в [59, 60].

При взаимодействии рентгеновского излучения с веществом наблюдается абсорбция в соответствии с уравнением (I. 16):

$$I = I_0 e^{-\mu_m \rho d} \quad (\text{I. 16})$$

где  $I_0$  и  $I$  — интенсивности излучения;  $\mu_m$  — коэффициент абсорбции;  $\rho$  — плотность;  $d$  — толщина поглощающего слоя.

Одновременно с этим возникает небольшое количество фотоэлектронов, которые в результате упругих и неупругих столкновений инициируют химические реакции в слое резиста. Пробег фотоэлектронов составляет 100—200 нм и не лимитирует разрешения. На разрешение сильно влияет полутень, изображенная на рис. 1. 23. Поскольку источник имеет конечный размер  $d_s$  и находится от маски на расстоянии  $D$ , край маски образует не четкую тень, а полутеневую переход  $\sigma$ . Из данных рис. 1. 23 и уравнения (1. 16) эту полутень можно вычислить по уравнению (1. 17):

$$\sigma = dd_s/D \quad (1. 17)$$

Одновременно с этим явлением при экспонировании наблюдается небольшое увеличение размеров, которое определяется фактором  $\Delta = d \tan \theta$ . Это увеличение может усложнить производство многослойных интегральных схем, однако в случае постоянного рисунка схемы при экспонировании каждого слоя оно постоянно, если при этом не наблюдается смещения меток совмещения слоев.

Преимущества рентгеновской технологии состоят в высоком качестве образования структур (отсутствуют дифракция и эффект близости [61]), однородном экспонировании, позволяющем ис-

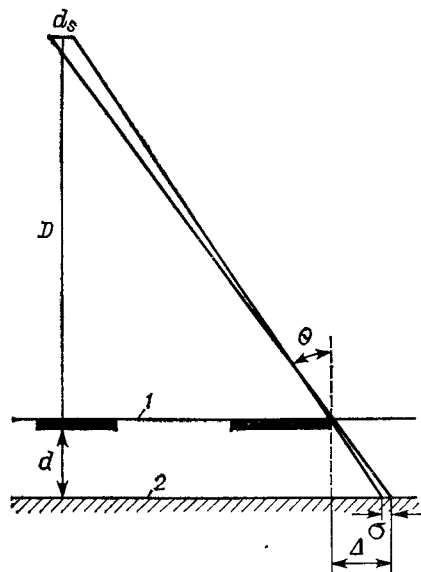


Рис. 1. 23. Геометрия экспонирования рентгеновскими лучами:  
 $d_s$  — размер источника;  $D$  — расстояние между источником и маской;  $d$  — расстояние между маской и поверхностью резиста;  $\sigma$  — расстояние пучка рентгеновских лучей;  $\Delta$  — отклонение ширины линий; 1 — маска; 2 — поверхность резиста.

пользовать толстые слои резиста с высоким  $AR^*$ , в возможности управления толщиной линий и нечувствительности к загрязнениям. Преимущества отдельных литографических систем можно рассматривать в соответствии с рядом критериев [62]: разрешение, которое может быть получено, производительность, капитальные и эксплуатационные расходы, занимаемая площадь. В ряду всех известных литографических систем, дающих субмикронное разрешение, рентгеновская литография наиболее предпочтительна. При этой оценке, однако, не рассматривается ряд проблем, возникающих при изготовлении масок для рентгеновской литографии.

\*  $AR$  (*aspects ratio*) — отношение толщины линий к ширине в наиболее разрешенных участках рельефа — количественная характеристика резиста.

### 1. 3. 4. Ионная литография

Ускоренные ионы, например  $Ga^{3+}$ ,  $Be^{2+}$ ,  $ln^{3+}$ ,  $Sn^{2+}$  и др. [63, 64], при прохождении через вещество могут вызвать химические реакции подобно ускоренным электронам. Однако, поскольку рассеяние ионов (с энергией 1—3 МэВ) существенно меньше рассеяния электронов, существует возможность при помощи ионной литографии достигать высоких степеней разрешения [65]. Фокусированный пучок ионов можно сканировать подобно потоку электронов, что может быть использовано для непосредственного образования структур с высокой плотностью элементов в разных полимерных материалах, например в ПММА [63]. Разрешение определяется рассеянием ионов и возникающих вторичных электронов.

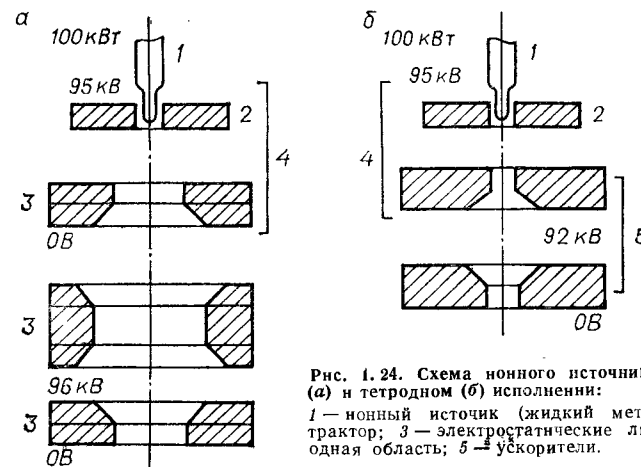


Рис. 1. 24. Схема ионного источника в триодном (а) и тетродном (б) исполнении:  
1 — ионный источник (жидкий металл); 2 — экстрактор; 3 — электростатические линзы; 4 — триодная область; 5 — ускорители.

Возможности ионной литографии интенсивно изучаются, однако к ее технологическому использованию ведет еще долгий путь. На рис. 1. 24 изображены два возможных исполнения ионного источника: триодное (источник, экстрактор и первый ускоритель) с чеканными электростатическими линзами (рис. 1. 24, а) и тетродное (рис. 1. 24, б). Разработана система проекционной ионной микролитографии 1: 60 [66]. В ней используются уменьшающие ионно-оптические системы высокого разрешения в сочетании с прецизионным движением (шаг-и-повторение) подложки. Поскольку достигается многократное уменьшение, пучки ионов, проходящие через маску, на подложке концентрируются, что при использовании органического резиста дает возможность экспонировать весь кристалл (чип) за несколько миллисекунд. Кроме того, можно проводить прямое травление диэлектрика ( $SiO_2$ ,  $Si_3N_4$ ), полупроводника ( $Si$ ,  $GaAs$ ) и металлических слоев при времени экспонирования порядка секунды; при этом указанные слои могут быть использованы как неорганические резисты. Ионная проекционная микролитография, таким образом, дает возможность создания новых технологических приемов [67], включающих сканирующую литографию, безмасочные имплантацию и травление [63].

### 1.3.5. Смешанная литография

Технология сверхбольших интегральных схем с субмикронными размерами элементов не требует обязательного образования субмикронных рельефов во всех слоях интегральной схемы. Принимая во внимание малую скорость переноса изображения пучком электронов, которая ограничивает скорость всего процесса производства микросхемы, целесообразно использовать этот прием для образования рельефа в слое, где требуется создание субмикронных элементов, а для создания микрорельефов в остальных слоях применять фотолитографию. Для такой комбинации литографических приемов используется термин смешанная (гибридная) литография [68]. Комбинация может включать и рентгеновскую литографию с фотолитографией. Основной проблемой смешанной литографии является достижение качественного совмещения. Принципиально эта проблема может быть решена, поэтому смешанная литография является перспективным направлением развития технологии производства микроэлектронных приборов [69].

Дозы излучения, используемые при экспонировании пучком электронов или рентгеновским излучением, достигают значений 10—500 кГр. Эти дозы поглощаются в чувствительных оксидах затвора и могут привести к его повреждению [70, 71]. По этой причине необходимо, чтобы доза экспонирования электроно- и рентгенорезистов была как можно меньшей.

### 1.4. СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ, КОНТРАСТНОСТЬ, РАЗРЕШАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ФОТОРЕЗИСТОВ

Оптимальное время контактного экспонирования определяется с помощью меры, измерения ширины линий и клина оптических плотностей. Клин содержит поля, у которых оптическая плотность

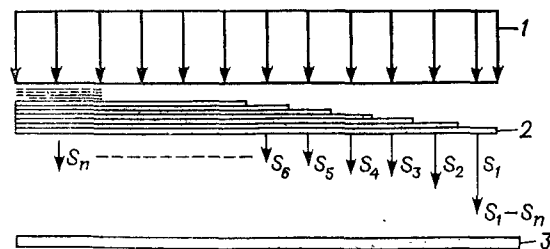


Рис. 1.25. Принцип оптического клина:  
1 — свет; 2 — модель клина оптических плотностей; 3 — слой фоторезиста;  $S_1$ — $S_n$  — номера клиньев с переменной оптической плотностью.

возрастает ступенчато на определенную величину. При постоянном времени экспонирования количество прошедшего через клин излучения ступенчато снижается с возрастанием оптической плотности поля (рис. 1.25). При увеличении времени экспонирования растет число ступеней, обнаруживающихся при проявлении, и таким образом можно визуальнo определять время экспонирования. В качестве порогового номера клина рекомендуется выбрать находящийся на границе между хорошо и плохо сформированными релье-

ефами. Этот метод позволяет корректировать время экспонирования в процессе каждодневной работы, если приблизительное время экспонирования известно из предыдущего измерения.

У новой светочувствительной системы или резиста обычно проводят 6 испытаний с постоянным временем засветки. Для сохранения сопоставимых условий (особенно температуры) предпочтительно использовать один клин, который в процессе экспонирования закрывают непрозрачной фольгой, оставляя открытым продольный край, а затем через определенный временной интервал сдвигают фольгу, расширяя открытую зону и используя, таким образом, весь клин по частям во времени. Проявление и сушку слоев следует проводить в точном соответствии с режимом, предполагаемым для практики. У сканирующих устройств или устройств с движущимся источником обычно не существует прямой пропорциональности между скоростью движения источника и временем экспонирования. Необходимо поэтому определить эту зависимость экспериментально. Для вычисления времени экспонирования  $t_m$ , отвечающего клину с оптической плотностью  $S_m$  при  $m$ -ной скорости движения, используют данные времени экспонирования  $t_n$  и плотности  $S_n$  в соответствии с уравнением (1.18):

$$t_m = t_n (\sqrt{2})^{S_m - S_n} \quad (1.18)$$

Примеры расчетов и условия проведения испытаний приведены в работе [4].

*Метод качества поверхности*, применяемый в полиграфии, исходит из качественной оценки поверхности экспонированной области и предположения, что правильно экспонированная поверхность резиста после проявления и сушки является твердой и блестящей. Серией различных времен экспонирования при помощи этого критерия может быть установлено минимальное время экспозиции. Оценка качества поверхности субъективна и требует наличия опыта у экспериментатора.

*Метод измерения ширины линий* наиболее надежен по сравнению с другими. Он заключается в определении точности воспроизведения маски и визуальной оценки изображения. Обычное измерение ширины линий состоит из серии 6 экспозиций и сравнения изображения на фоторезисте с изображением на маске. Если с помощью визуальной оценки поверхности слоя резиста достигнуто оптимальное время экспонирования, для дальнейшего его уточнения сравнивают ширину линий рельефа и шаблона. Допустимые погрешности ухода ширины линий зависят от размеров изображаемых структур и составляют для макролитографии (полиграфии)  $\pm 3$  мкм, а для микроэлектроники примерно 0,1 мкм. Модификация этого приема состоит в экспонировании через клин оптических плотностей и измерении ширины линий для разных клиньев. Определяют уход размеров в зависимости от времени экспонирования и выбирают количество экспонирующего света, при котором уход размеров минимален (рис. 1.26).

Для определения времени экспонирования можно использовать тест на разрешающую способность, в котором используется маска с серией клинообразно уменьшающихся по ширине линий и промежутков между ними. При проведении нескольких экспозиционных испытаний определяется время экспонирования, при котором достигается наибольшее разрешение. Можно одновременно экспонировать и через клин оптических плотностей и определить относительную экспозицию. Предпочитают использовать слои на твердой основе во избежание потери адгезии отдельными линиями, что приводит к неправильным заключениям. У позитивных резистов рекомендуется контролировать и линии и промежутки между ними, так

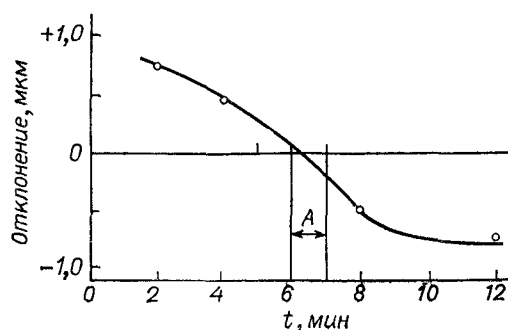


Рис. 1. 26. Изменения ширины линий в зависимости от времени экспонирования фоторезиста SCR-5: А — область допустимых отклонений.

как переэкспонирование ведет к расширению промежутков, а недоэкспонирование — к расширению линий. Оптимальное время экспонирования достигается при наименьших отклонениях размеров линий и промежутков.

Принимая во внимание, что в процессе эксплуатации меняется эмиссия источника и может изменяться и качество резиста, необходимо проводить каждодневный контроль времени экспонирования. Для этой цели вполне подходит клин оптических плотностей.

Для определения времени экспонирования в микроэлектронике используется мира, метод измерения ширины линий и клин оптических плотностей. Применяется стандартная мира, содержащая уменьшающиеся линии и интервалы [4].

При постоянной толщине слоя степень фотохимического превращения фоторезиста зависит от скорости поглощения энергии света единицей поверхности  $I$  [в Дж/(см<sup>2</sup>·с)] и времени экспонирования  $t$  (в с):

$$It^p = \text{Const} \quad (\text{I. 19})$$

где  $p$  — показатель Шварцшильда.

В соответствии с уравнением (I. 19) при изменении интенсивности источника надо пропорционально изменять время экспонирования (закон взаимозаместимости) [4]. Однако существует множество случаев невыполнения этого закона (невзаимозаместимость).

Разрабатываются методы, позволяющие более полно выявить специфические особенности материала при экспонировании. Так, используется оценка свойств материала по значениям экспозиции

$H_{\text{макс}}$  и  $H_{\text{мин}}$  и коэффициенту контрастности  $C$ :

$$C = H_{\text{макс}}/H_{\text{мин}}$$

где  $H_{\text{макс}}$  — экспозиция, необходимая для наиболее полного изменения свойств поля (растворимости) во всем объеме;  $H_{\text{мин}}$  — экспозиция, отвечающая наблюдаемому начальному моменту изменения свойств (растворимости) при действии света.

Эти величины зависят от первоначальной толщины нанесенного слоя; по ним можно рассчитывать время экспонирования  $\tau$  для разных слоев при заданном световом потоке  $I$ .

Предложены характеристики невзаимозаместимости и фотографической широты [72]. Известна методика, определяющая свойства слоя по сенситометрической (характеристической) кривой. Она отвечает зависимости  $d - \lg H$ , где  $d$  — толщина слоя,  $H = I/S$  — экспозиция, т. е. величина, обратная светочувствительности. Для негативных составов начальный момент возникновения фоторельефа — появление на подложке нерастворимой в проявляющем растворе пленки с минимальной толщиной 0,03 мкм — определяет «пороговую» чувствительность композиции ( $S_{\text{пор}}$ ). Часто оценивается также светочувствительность при «рабочей» толщине слоя, обычно 0,5 мкм [ $S_{0,5}$  см<sup>2</sup>/(Вт·с)]. Мерой интенсивности процесса служит коэффициент контрастности  $\text{tg } \alpha$  — тангенс угла наклона прямолинейного участка характеристической кривой (он может принимать значения от единиц до нескольких десятков единиц). Эта методика разработана для определения интегральной и спектральной чувствительности негативных и позитивных фоторезистов. На ее основе получают ряд параметров, характеризующих фототропизм слоя [73].

Сенситометрическая кривая отражает кинетику суммарного процесса образования фоторельефа в слое полимера, на которую влияют: соотношение спектров эмиссии (как правило, полного спектра лампы среднего или высокого давления) и спектра поглощения слоя, интенсивность фотолитического процесса с участием хромофоров композиции, скорость последующих темновых реакций и т. д. Особенности оценки светочувствительности электронных резистов см. в разделе VII. 31.

Ухудшить результат экспонирования может присутствие кислорода, непостоянство толщины пленки и оптической плотности слоя, изменения интенсивности светового потока. Атмосферный кислород в радикальных процессах действует как ингибитор, это касается прежде всего негативных резистов [74]; влияние кислорода адекватно уменьшению выдержки, что вызывает снижение качества изображения. Обычно концентрация светочувствительного компонента в резисте достаточна для подавления этого влияния. В микроэлектронике при использовании проекционного устройства экспонирование можно проводить в инертной атмосфере. В некоторых случаях кислород может действовать как фотосенсибилизатор, особенно в комбинации с красителями или восстановителями. У негативных резистов влияние кислорода может проявиться в

возникновении вуали. Рекомендуется проводить экспонирование через 4 ч после нанесения резиста и хранить пластины в темноте и атмосфере азота, а в случае необходимости — при желтом освещении. Вуаль образуется также при наличии озона в концентрации выше  $0,05 \text{ млн}^{-1}$ .

Для достижения высокого разрешения необходимо, чтобы толщина слоя резиста была как можно меньшей: при этом изображение в слое резиста будет наиболее резким. Однако наилучшие технологические свойства слоя резиста и, прежде всего его стойкость при травлении подложки достигаются при возможно большей толщине. В многослойных резистах (МСП) верхний чувствительный слой выполняет функцию маски при травлении планаризационного слоя (см. гл. VIII); при этом из-за малой толщины верхнего экспонируемого слоя его AR понижается, хотя суммарное AR многослойной системы достигает высокого значения, превышающего AR однослойного резиста в оптимальных условиях использования.

Непостоянство толщины достаточно толстого слоя резиста обычно существенно не сказывается на результатах экспонирования, в то время как у тонких слоев резистов при изменении толщины может резко возрасти дефектность. Кроме того, у тонких слоев при низкой интенсивности света перестает действовать закон взаимозаменяемости. Тонкие слои резиста при данной интенсивности требуют большего времени экспонирования, чем предполагаемое для экспонирования толстых слоев (в пересчете на единицу оптической плотности). Это явление объяснено не полностью, в случае негативных резистов его относят за счет влияния кислорода [74]. При прочих равных условиях слишком высокая интенсивность света также может отрицательно влиять на качество воспроизведения.

Определяющее влияние на параметры рельефного изображения оказывает качество масок, изготовление которых является важнейшим звеном в технологической цепи литографического процесса. В связи с этим контролю их качества придается большое значение и его осуществляют либо ручным способом или с помощью автоматических измерительных систем, устраняющих ошибки визуальной оценки и значительно ускоряющих проверку качества [75].

### 1.5. ПРОЯВЛЕНИЕ

После экспонирования в слое резиста возникает скрытое изображение, которое необходимо проявить для образования рельефа. Проявление — визуализация скрытого изображения — процесс комплексный; он оказывает влияние прежде всего на качество рельефа, четкость краев и возможное возникновение вуали.

Существует два типа проявления: в растворах (мокрое) и сухое (плазменное). Сухое проявление стало предметом повышенного интереса только в последние несколько лет (см. VI.3). Опти-

мизируя процесс проявления, стремятся обеспечить минимальное изменение толщины слоя резиста в участках рельефа и при наименьшем времени проявления (менее 1 мин) свести к минимуму набухание полимера в рельефе. Искажение изображения под влиянием набухания ограничивает точность воспроизведения рисунка шаблона.

Самопроизвольное растворение аморфных полимеров протекает только при условии, что энергия Гиббса системы, определяемая как  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  отрицательная [76]. Это условие может быть выполнено в двух случаях. Если  $\Delta H < 0$ , это означает, что энергия, выделяющаяся при образовании сольватной оболочки растворителя вокруг макромолекулы превышает энергию связи между молекулами как растворителя, так и полимера. Вследствие  $\Delta S > 0$  выполняется практически всегда вследствие того, что неупорядоченность молекул полимера в растворе больше неупорядоченности его отдельных компонентов: макромолекула в растворе может принимать в результате повышенной подвижности сегментов большее число конформаций, чем макромолекула в твердой фазе. Отсюда следует и тот факт, что полимеры с гибкой цепью растворяются легче, чем полимеры с жесткой цепью, так как полимеры первой группы могут иметь в растворе большее число конформаций. Повышение температуры растворения увеличивает значение энтропийного члена  $T\Delta S$ , что отвечает росту скорости растворения.

Взаимодействие между растворителем и полимером может быть оценено с помощью параметра Флори — Хаггинса  $\chi$ , зависящего от температуры:

$$\chi = V_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 (RT)^{-1} + \beta \quad (I.20)$$

где эмпирический член  $\beta$  имеет значение около 0,35 и отвечает энтропийной компоненте параметра  $\chi$ ;  $V_1$  — молярный объем растворителя;  $\delta_1$  и  $\delta_2$  — параметры растворимости растворителя и полимера.

Значения параметров растворимости растворителей и полимеров табулированы и их можно использовать для выбора растворителя или нерастворяющего вещества для полимера данного типа [10]. Для растворения полимера необходимо, чтобы разность  $\delta_2 - \delta_1$  была меньше 25 % их абсолютных значений. Параметры растворимости типичных растворителей и полимеров приведены ниже:

| Полимеры                    |                                  | Полимеры              |                                  |
|-----------------------------|----------------------------------|-----------------------|----------------------------------|
|                             | $\delta, (\text{МДж/м}^3)^{0,5}$ |                       | $\delta, (\text{МДж/м}^3)^{0,5}$ |
| Политетрафторэтилен         | 12,7                             | Полиметилметакрилат   | 19,0                             |
| Политрифторхлорэтилен       | 14,7                             | Поливинилацетат       | 19,2                             |
| Полидиметилсилоксан         | 15,5                             | Полихлоропрен         | 19,2                             |
| Полиизобутилен              | 15,9                             | Поливинилхлорид       | 19,4                             |
| Полиэтилен                  | 16,5                             | Полиэтилентерефталат  | 21,8                             |
| Полиизопрен                 | 16,5                             | Поли(винилиденхлорид) | 24,9                             |
| Полифенилметил-<br>силоксан | 18,4                             | Полиакрилонитрил      | 25,9                             |
| Полистирол                  | 18,6                             | Поли-ε-капролактан    | 27,7                             |

# Растворители

|                                             | $\delta$ , (МДж/м <sup>3</sup> ) <sup>0,5</sup> |
|---------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| Перфторированные насыщенные углеводороды    | 10,6—11,4                                       |
| Перфторированные ароматические углеводороды | 15,7—16,5                                       |
| Насыщенные углеводороды                     | 14,3—16,3                                       |
| Ароматические углеводороды                  | 17,3—18,8                                       |
| Галогенуглеводороды                         | 17,3—20,4                                       |
| Кетоны                                      | 18,4—20,4                                       |
| Сложные эфиры                               | 18,4—22,4                                       |
| Карбоновые кислоты                          | 20,4—26,5                                       |
| Спирты                                      | 20,4—30,6                                       |

Растворение линейных аморфных полимеров в отличие от низкомолекулярных веществ начинается с набухания [76]. Молекулы растворителя проникают в полимерную структуру посредством диффузии и образуют набухший поверхностный слой между растворителем и исходным полимером. В случае позитивных резистов достигается минимальная деформация рельефа из-за слабого набухания области, соседней с экспонированной, которая удаляется растворителем. В случае негативных резистов желателен минимальное набухание облученных областей при экстракции растворимой фракции (золя) полимера из структурированной нерастворимой фракции (геля). В результате набухания и увеличения объема полимера происходит распрямление макромолекул и диффузия сольватированных полимерных клубков в растворитель. Скорость набухания и растворения уменьшается с ростом ММ полимера. Коэффициент диффузии оказывает влияние на кинетику растворения, а термодинамический параметр растворимости — на толщину набухшего слоя [77]. Скорость растворения и степень набухания определяются концентрационной зависимостью коэффициента диффузии растворителя в полимер [78]. Факторы, определяющие подвижность растворителя в полимерной матрице (тактичность, и характер термообработки полимера, размер молекул растворителя), влияют на растворимость полимера нередко больше, чем его ММ [79].

Существенное влияние на проявление негативного резиста оказывают температура и наличие влаги в растворителе [4]. Еще сильнее это проявляется у позитивных резистов, для большинства которых добиваются различной растворимости экспонированных и неэкспонированных полимерных слоев с одинаковой ММ. Присутствие воды в растворителях при проявлении негативных резистов может стать причиной возникновения вуали, особенно на поверхности диоксида кремния, который адсорбирует воду в процессе проявления в местах, где локальная концентрация полимера в проявляющем растворе как раз наибольшая. Промышленные растворители, такие, как ксилол и бензин, имеют непостоянное содержание воды, но и относительно «сухие» растворители могут абсорбировать влагу из воздуха. Избирательная сорбция воды может приводить к ее диффузии в сшитые участки слоя резиста и к поверхности диоксида кремния и снижать тем самым адгезию этих слоев.

Проявление двухкомпонентных позитивных фоторезистов осложняется набуханием не сильно потому, что алкиливолаки, которые образуют основную часть слоя, низкомолекулярны и растворяются в основаниях послойно с минимальным набуханием поверхностного слоя. Это одна из причин, по которой у позитивных фоторезистов хинондиазидного типа достигается высокое разрешение. Оптимальная концентрация проявителя определяется скоростью растворения экспонированного резиста при разных концентрациях оснований.

Ионы металлов, входящие в состав проявителя, могут адсорбироваться на поверхности подложки и при последующей термодиффузии примесей в подложку вызывать дефекты полупроводниковых структур. Для сверхбольших интегральных схем отрицательное влияние удерживания подвижных ионов металлов особенно велико и повышается с ростом плотности элементов схемы. Поэтому необходимо, чтобы максимальное содержание ионов Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup> в резисте составляло 0,2—5 млн<sup>-1</sup>. Поскольку проявление позитивных резистов проводится растворами щелочей, требуется хорошая промывка подложки после проявления. Заметна тенденция использовать растворители, не содержащие ионов металлов, и для проявления позитивных резистов, так как при этом меньше вносятся всевозможных загрязнений. Примером таких проявителей могут служить MF-314 Shipley, а также системы на основе водных растворов аминов [2] и смесей этаноламинов с глицерином [79].

Необходимо строго выдерживать время проявления, так как при длительном действии растворителя происходит растворение и неэкспонированных областей резиста. Тонкие слои резиста при использовании менее концентрированного проявителя дают пленки меньшей пористости.

Сшивание негативных резистов не изменяет химической природы полимера, т. е. у сшитого полимера сохраняется способность взаимодействовать с растворителем и набухать в местах экспонирования. Степень набухания такого полимера зависит от концентрации поперечных связей и природы растворителя, она определяется по уравнению Флори — Ренера (I.21):

$$v = - \frac{1}{V_1} \frac{\ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi \varphi_2^2}{\varphi_2^{1/3} - 2\varphi_2 f^{-1}} \quad (\text{I.21})$$

где  $v$  — молярная концентрация сшивок в единице объема;  $\varphi_2$  — объемная доля структурированного полимера в набухшей сети;  $f$  — функциональность узлов, т. е. число цепей, выходящих из разветвления [76].

При набухании полимера значительно увеличивается его объем (до 1000—1500 %), а давление набухания, которое падает с ростом степени набухания, достигает максимального значения при низкой степени набухания (например, при набухании 0,1 % давление набухания может доходить до 10<sup>3</sup> МПа). Поэтому для снижения набухания целесообразно использовать не самые лучшие растворители, которые, однако, могут вызывать образование вуали. Следует находить компромиссное решение. В большинстве случаев необходима комбинация растворителей. У рельефов набухание может привести к контакту соседних линий при проявлении, а их взаимная адгезия — к неполному разделению при промывке и сушке. Особенно отрицательно проявляется это в потере четкости краев [15]. Влияние набухания может быть уменьшено подбором подходящих условий промывки после проявления. Для этой цели используются смеси растворителей с понижающимся значением параметра  $\chi$ . Этим способом можно постепенно снижать степень набухания, однако резкий переход к нерастворяющему веществу

может стать причиной полного разрушения рельефа в результате деформаций (свертывание и сморщивание линий).

Проявление растворителями проводится пульверизацией или окунанием [4] (последнее равносильно прополаскиванию [80]). При проявлении по способу фирмы National Hunt Puddle Process (США) кассеты с подложками с нанесенным резистом помещают в непрерывно проявляющее устройство. Кассеты последовательно вводят в центрифуге в поток свежего проявителя, причем кассеты сначала неподвижны. Проявитель WX-108 моментально покрывает всю подложку, что исключает временные изменения при проявлении, наблюдаемые при окунании. После действия проявителя в течение нескольких секунд кассета с подложками центрифугируется при малой частоте вращения, а затем промывается при центрифугировании водой. В заключение проводится центрифугирование при большой частоте вращения, после чего кассету с высушенными подложками помещают в сушилку для доотверждения. На подобном принципе работают и проявляющие устройства фирмы Fuji (Япония) [81].

Однако для получения хорошо воспроизводимых схем с субмикронными размерами элементов каждую пластину обрабатывают в отдельности, используя специальные поточные линии.

Пульверизация обычно дает лучшие и более воспроизводимые результаты, так как имеется возможность лучшего контроля времени и температуры, непрерывно используется чистый растворитель, который можно при этом фильтровать. Расход растворителя и пожароопасность при пульверизации значительно выше, чем при окунании. Поэтому часто используется комбинация обоих методов. При окунании образуется набухший гель, который затем растворяется или частично смывается при промывке пульверизацией. Преимуществом окунания является однородный контакт растворителя с пленкой фоторезиста, однако контроль времени проявления менее точен, потому что эта операция обычно проводится вручную. При пульверизации необходимо правильно установить сопло, чтобы вся поверхность подложки обрабатывалась однородно. В результате испарения растворителя при пульверизации понижается температура, поэтому ее необходимо корректировать; это можно осуществлять автоматически.

Патентуется аппаратура и метод проявления резиста, при котором экспонированная пластина вводится в контакт с парами растворителя, которые конденсируются на слое резиста, проявляя рельеф (яп. пат. 58-52645).

Основным требованием воспроизводимости процесса проявления является поддержание постоянного времени действия проявителя, температуры, концентрации и состава растворов, чистоты. На этой стадии обработки резистный рельеф особенно чувствителен к загрязнениям, поэтому требуемая степень чистоты отвечает классу 100. Колебания температуры не должны превышать  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ , относительной влажности воздуха  $\pm 2\%$ . Постоянства всех параметров легче всего достичь при использовании боксов.

Сушка рельефа после проявления и промывки обычно проводится в потоке сухого и теплого воздуха или азота в центрифуге с частотой вращения примерно 100 об/мин. Испарение растворителя понижает температуру подложки и рельефа в зависимости от типа растворителя вплоть до  $10^\circ\text{C}$ , что может привести к конденсации на поверхности резиста влаги. Поэтому последнюю промывку проводят в растворителе, способном удалять воду, например изопропиловом спирте [16]. При изготовлении хромовых масок воздействие воды приводит к образованию пятен при травлении.

Перед доотверждением желательно устранить возможную вуаль и провести коррекцию формы краев рельефа, прежде всего у рельефов на основе негативных резистов. Целесообразно использовать несильное плазменное травление, которое хотя и удаляет слой толщиной около 10 нм на всей поверхности, но не оказывает влияния на функционирование резиста при травлении. Этим способом устраняются последствия набухания негативного резиста, деформация краев рельефа и при доотверждении [82].

### 1.5.1. Моделирование экспонирования и проявления

В мировой практике до сих пор не созданы нормы для стандартизации и унификации светочувствительности полимеров. Поэтому представляют большой интерес работы, в которых при помощи построения моделей в сочетании с новыми оценками процесса проявления предпринимаются попытки количественно описать экспозиционные характеристики фоторезистов.

Важные работы в этой области выполнены Диллом с сотрудниками [1, 35, 36, 83]. Модель построена на основе композиции позитивного резиста (AZ-1350J), образованного новолаком из крезол и формальдегида и широко применяемого замещенного нафтохинондиазида (пат. США 3201239) (см. гл. II).

Если экспонирование — оптический процесс, который изменяет компоненты фоторезиста химически, то проявление — поверхностное растворение и удаление фоторезиста со скоростью, зависящей от степени превращения ингибитора растворения.

Пленка новолака растворяется в обычном щелочном проявителе со скоростью 15 нм/с, в присутствии ингибитора — светочувствительного компонента (обычно 25—30 %) растворимость пленки снижается до 0,1—0,2 нм/с. Очевидно, отношение растворимостей новолака без и с ингибитором растворения составляет 75—100. Свет в области 200—450 нм разлагает ингибитор и вызывает повышение скорости растворения экспонированного слоя до 100—200 нм/с в зависимости от доли неразложившегося ингибитора.

Была выбрана модель, дающая взаимосвязь не только между экспозицией и скоростью растворения (скоростью проявления), но и между этими параметрами и профилем слоя резиста. Поглощение света в слое толщиной  $d$  ( $d \ll 0,1$ ) является функцией молярных коэффициентов поглощения ингибитора  $a_1$ , новолака  $a_2$  и продуктов фотолиза  $a_3$ . Авторы предположили, что доля непрореагировавшего ингибитора  $M(d, t)$ , в момент времени  $t$  является функцией параметров:  $A$ , являющегося функцией поглощенного излучения;  $B$ , не зависящего от поглощенного излучения, и  $C$ , являющегося функцией светочувствительности. Параметры  $A$ ,  $B$  и  $C$  являются также функциями длины волны света. Скорость проявления  $R$  зависит от химического состава резиста, величины  $M$  и состава проявителя. Для постоянных условий удалось в итоге вывести функцию  $R = f(M)$ , которая описывает проявление конкретного резиста в данном проявителе.

Условием адекватности модели является однородность нанесения слоя резиста на подложку и изотропность его свойств.

На показатель преломления и абсорбционную способность слоя не должно оказывать влияние рассеяние света. В этом случае существует линейная зависимость пропускания слоя от толщины слоя резиста, что соответствует закону Ламберта — Бера. В изучаемом диапазоне длин волн актиничного света ингибитор должен заметно поглощать. Поглощение света при разложении ингибитора также должно отвечать закону Ламберта — Бера. Хотя были обнаружены отклонения от этого закона, их относят к крайним условиям экспонирования и не учитывают при практическом использовании фоторезиста [84]. Поэтому принимают, что выполняется простое соотношение (I.19) между количеством экспонирующего света и химическим изменением, вне зависимости от интенсивности облучения (взаимозаместимость) [85]. Для исключения отражения от подложки при моделировании в качестве подложки было использовано стекло с тем же показателем преломления, что и у резиста ( $n_D \approx 1,70$  при 404,7 нм), кроме того, на нижнюю сторону стеклянной подложки был нанесен слой фторида магния  $MgF_2$  толщиной  $\lambda/4$  для исключения отражения от нижней стороны подложки.

В случае одинаковых показателей преломления подложки и резиста энергия поглощенного в единицу времени (интенсивность) света  $I$  и концентрация абсорбентов  $m$  связаны соотношением:

$$\frac{dI}{dx} = -I \sum a_i m_i \quad (I.22)$$

где  $x$  — расстояние от поверхности резиста;  $m_i$  — молярная концентрация  $i$ -го компонента;  $a_i$  — молярный коэффициент поглощения  $i$ -го компонента.

Для позитивного резиста можно написать:

$$\frac{dI(x, t)}{dx} = -I(x, t) [a_1 m_1(x, t) + a_2 m_2(x, t) + a_3 m_3(x, t)] \quad (I.23)$$

где  $t$  — время экспонирования.

Изменение концентрации ингибитора экспонирования определяется выражением:

$$\frac{\partial m_1(x, t)}{\partial t} = -m_1(x, t) I(x, t) C \quad (I.24)$$

где  $C$  — отношение скорости распада ингибитора к интенсивности света.

При введении начальных условий:  $I(0, t) = I_0$ ,  $m_1(x, 0) = m_1^0$ ,  $m_2(x, t) = m_2^0$ ,  $m_3(x, t) = m_1^0 - m_1(x, t)$  — получим соотношение (I.25):

$$\frac{\partial I(x, t)}{\partial x} = -I(x, t) \{m_1(x, t) [a_1 - a_3] + a_2 m_2^0 + a_3 m_1^0\} \quad (I.25)$$

После нормализации  $M(x, t) = m_1(x, t)/m_1^0$  получим выражение (I.26) и (I.27)

$$\frac{\partial I(x, t)}{\partial x} = -I(x, t) [AM(x, t) + B] \quad (I.26)$$

$$\frac{\partial M(x, t)}{\partial t} = -I(x, t) M(x, t) C \quad (I.27)$$

Перед экспонированием  $M(x, 0) = 1$ ,  $I(x, 0) = I_0 \exp[-(A+B)x]$  и граничные условия на границе резист — воздух:  $I(0, t) = I_0$  и  $M(0, t) = \exp[-I_0 t]$ . Полученные уравнения можно интегрировать численно для  $I(x, t)$  и  $M(x, t)$ , если известны  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $I_0$ . Пропускание пленки резиста  $T$  дано соотношением (I.28):

$$T(t) = \exp \left\{ - \int_0^d [AM(x, t) + B] dx \right\} \quad (I.28)$$

Уравнение (I.16) при  $T(0)$  сводится к (I.29):

$$T(0) = \exp[-(A+B)d] \quad (I.29)$$

а при  $t \rightarrow \infty$  к (I.30)

$$T(\infty) = \exp(-Bd) \quad (I.30)$$

Для скорости изменения пропускания справедливы уравнения (I.31) и (I.32):

$$\frac{dT(t)}{dt} = -T(t) \frac{d}{dt} \int_0^d [AM(x, t) + B] dx \quad (I.31)$$

$$\frac{dT(t)}{dt} = -T(t) A \int_0^d \frac{M(x, t)}{t} dx \quad (I.32)$$

Так как согласно уравнению (I.33)

$$\frac{\partial M(x, 0)}{\partial t} = -CI_0 \exp[-(A+B)x] \quad (I.33)$$

то начальное изменение пропускания определяется соотношениями (I.34) и (I.35):

$$\frac{dT(0)}{dt} = T(0) A \int_0^d CI_0 \exp[-(A+B)x] dx \quad (I.34)$$

$$\frac{dT(0)}{dt} = T(0) [1 - T(0)] AI_0 C / (A+B) \quad (I.35)$$

Таким образом, получаем систему асимптотических соотношений (I.36), (I.37) и (I.38) для  $A$ ,  $B$  и  $C$ , включающих пропускание пленки резиста в начале экспонирования, начальную скорость изменения пропускания и пропускание полностью экспонированного слоя:

$$A = (1/d) \ln [T(\infty)/T(0)] \quad (I.36)$$

$$B = -(1/d) \ln T(\infty) \quad (I.37)$$

$$C = \frac{A+B}{AI_0 T(0) [1 - T(0)]} \frac{dT(0)}{dt} \quad (I.38)$$

При использовании монохроматического света и подходящего детектора можно измерять интенсивность света, проходящего через резист  $I$  и интенсивность  $I_0$ . В качестве детектора можно использовать калиброванный люксметр и его данные в процессе экспонирования заносить в память ЭВМ. Обработка данных для  $A$ ,  $B$  и  $C$  проводится при помощи осуществляемой несколько раз регрессии. Значения  $A$ ,  $B$  и  $C$  в полосах испускания ртутной лампы, а также показатели преломления фоторезиста AZ-1350J приведены ниже (предварительный нагрев при 70°C в течение 1 ч [1]):

|                           |       |       |       |
|---------------------------|-------|-------|-------|
| $\lambda$ , нм            | 435,8 | 404,7 | 365,0 |
| $A$ , мкм <sup>-1</sup>   | 0,54  | 0,86  | 0,74  |
| $B$ , мкм <sup>-1</sup>   | 0,06  | 0,07  | 0,20  |
| $C$ , см <sup>2</sup> /Дж | 14    | 18    | 12    |
| $n$                       | 1,65  | 1,70  | 1,72  |

Определение значений  $A$ ,  $B$  и  $C$  дает возможность провести численное интегрирование полученных уравнений и установить распределение ингибитора в тонком слое резиста в зависимости от дозы излучения  $I_0 t$  вплоть до толщины 2 мкм по уравнениям (I.26) и (I.27) (рис. I.27). Однако и при этой толщине распределение ингибитора в слое не является однородным, при экспонировании образуется концентрационный градиент ингибитора. Изменение скорости проявления резиста в зависимости от  $x$  дает возможность характеризовать процесс проявления при определенном градиенте концентрации ингибитора.

Было создано специальное устройство, позволяющее непосредственно определять толщину слоя резиста в процессе проявления в зависимости от времени [83]. Измерение толщины основано на интерференционном принципе с использованием света с длиной волны 550—800 нм, в процессе опыта проводится 200—500 измерений.

Найдено эмпирическое соотношение (I.39) между  $M$  и  $R$ , которое хорошо описывает опытные данные (рис. I.28) в области высоких  $M$ ; область ма-

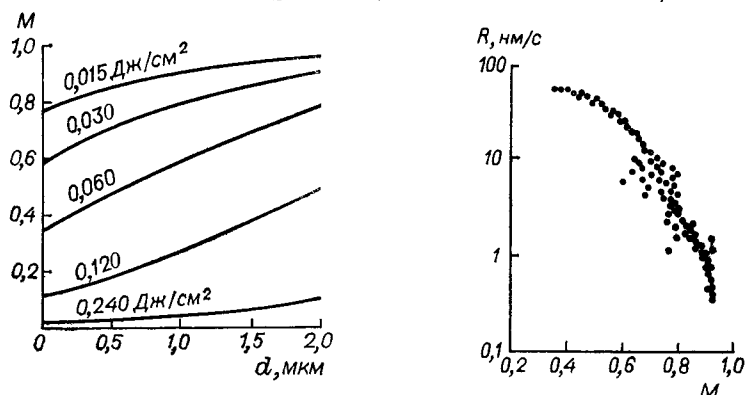


Рис. I.27. Зависимость доли непрореагировавшего ингибитора растворения  $M$  от толщины пленки фоторезиста  $d$  на неотражающей подложке при разных количествах экспонирующего света.

Рис. I.28. Зависимость скорости проявления  $R$  резиста AZ-1350 J в проявителе AZ : H<sub>2</sub>O (1 : 1) при 20 °C (сушка при 70 °C) от доли непрореагировавшего ингибитора  $M$ .

лых  $M$  трудна для аналитической проработки, поскольку значения  $R$  в ней очень большие:

$$R = \exp(E_1 + E_2 M + E_3 M^2) \quad (\text{I.39})$$

где  $E_1 - E_3$  экспериментально определяемые коэффициенты.

Автоматизация всех аналитических определений весьма упрощает нахождение  $R$ .

Эту простую модель можно распространить и на системы, где имеет место отражение от подложки и границы резист — воздух, т. е. интерференционный эффект, и таким образом получить характеристики профиля рельефа. Ее использование в проекционном экспонировании [35] требует учитывать в расчетах неоднородность интенсивности света в слое резиста и соответствующую ей неоднородность концентрации ингибитора.

С помощью соотношений, выведенных Берингом [86], найдена другая модель, описывающая рельеф края слоя резиста. Модель, разработанная Мак-Гиллисом и Ферсом [87], дает возможность оценить ширину линий; она учитывает дифракцию Френеля на краях маски. Уход размеров линий  $\Delta$  в резисте, отвечающих прозрачным участкам маски, определяется соотношением (I.40):

$$\Delta = as^{0.5} \ln E_i - \ln E_T + \ln K \quad (\text{I.40})$$

где  $a$  и  $K$  — константы, характеристические для используемой экспозиционной системы;  $s$  — расстояние между маской и подложкой;  $E_i$  — энергия падающего излучения;  $E_T$  — энергия начала экспозиционного процесса.

Модель показала существование оптимального экспозиционного отношения  $E_i/E_T$ , при котором достигается минимальная разница в ширине линий для всех методов экспонирования.

Модель экспонирования негативного фоторезиста и математическую обработку процесса структурирования в зависимости от распределения молекулярной массы фотополимера предложили Райзер и Питтс [88].

## I.6. ПОСТЭКСПОЗИЦИОННАЯ ТЕРМООБРАБОТКА

В результате постэкспозиционной термообработки (второй термообработки, доотверждения или термозадубливания) все типы резистов приобретают большую химическую стойкость при травлении, повышенную адгезию к подложке и меньшую пористость. Протекающие при этом физико-химические процессы очень важны. У негативных и позитивных резистов при повышенной температуре происходит дальнейшее структурирование и тем самым упрочнение рельефа. При этом удаляются также летучие вещества и улучшается распределение полимерной пленки на адгезионных центрах

ТАБЛИЦА I.1. Постэкспозиционная термообработка рельефа [4]

| Резист                                                                        | Назначение резиста         | Условия нагрева |                 |
|-------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|-----------------|-----------------|
|                                                                               |                            | температура, °C | время, мин      |
| Waycoat IC<br>Waycoat SC<br>KMER                                              | Общее                      | 135             | 15 (в азоте)    |
|                                                                               | Глубокое травление         | 150—170         | 25              |
|                                                                               | Травление Si               | 160—200         | 15              |
|                                                                               | Травление SiO <sub>2</sub> | 12              | 10              |
|                                                                               |                            | 180             | 30              |
| KTFR                                                                          | Контроль качества          | 140             | 15              |
|                                                                               | Травление Cr               | 100             | Кратковременный |
|                                                                               |                            |                 | 10—20           |
|                                                                               | Травление Si               | 160             |                 |
| Waycoat Positive HR<br>GAF Microline PR-102<br>AZ-1350B<br>AZ-1350J<br>AZ-111 | Контроль качества          | 140             |                 |
|                                                                               | Общее                      | 100             | 10              |
|                                                                               | »                          | 80              | 30              |
|                                                                               | »                          | 110             | 30              |
|                                                                               | »                          | 150             | 30              |
|                                                                               | »                          | 110             | 30              |

подложки. Слишком высокая температура и чрезмерно длительная выдержка, напротив, могут вызвать ухудшение качества пленки: деформацию рельефа, потерю адгезии, ломкость, разложение, а, следовательно, затруднения при полном снятии пленки резиста с подложки. Температура и время доотверждения зависят также от материала подложки и глубины травления. Условия термообработки для стандартных типов резистов приведены в табл. I.1. Для электрометаллизации время термообработки необходимо увеличить до 20—30 мин. Позитивные резисты выдерживают более высокие температуры, но их снятие с подложки после этого затруднительно.

## I.7. ТРАВЛЕНИЕ ПОДЛОЖКИ И СНЯТИЕ РЕЗИСТА

Перенос рельефного изображения фоторезиста в материал подложки достигается ее травлением по рисунку рельефа резиста. Для травления используют как растворы травителей, так и плазму.

Для снятия тонких слоев подложки применяют разбавленные растворы травителей, чтобы иметь возможность контролировать

скорость травления и снизить подтравливание фоторезистного рельефа. Так же, как и проявление, травление может проводить окутанием или пульверизацией. Для получения воспроизводимых результатов необходимо поддерживать оптимальный режим травления, установленный экспериментально. На процесс травления оказывают влияние концентрация реагентов в травильной ванне, температура, продолжительность травления и режим механического движения подложки с поверхностным рельефом в травильной ванне. Так как химическое травление изотропно, то оно вызывает подтравливание (рис. 1.29). Это ограничивает использование такого способа травления, особенно для толстых слоев резиста. Следует проводить постоянный контроль глубины травления. При

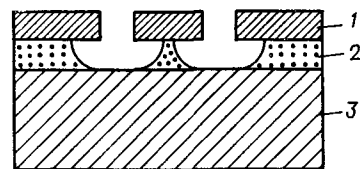


Рис. 1.29. Схема изотропного травления:  
1 — резист; 2 — диоксид кремния; 3 — кремний.

травлении многослойных структур используют селективные травители, которые могут загрязнять поверхность, протравливаемую на следующей стадии, и тем самым отрицательно влиять на равномерность последующего травления. Обычно при этом необходима неокислительная промывка кислотой.

Контролируемое травление может быть осуществлено вибрационным способом [90], когда подложка в растворе травильного агента подвергается вибрации. Преимуществом этого метода является малый объем используемого травильного агента.

В случае биметаллических или триметаллических офсетных форм наибольшее значение имеет травление хрома и меди. В микроэлектронике травлению подвергают различные материалы, прежде всего в проводящих и контактных слоях (Cu, Ni, Al, Ag, Au, комбинации NiCr—Cu, NiCr—Au, NiCr—Ni—Au), слоях сопротивления (Cr, NiCr, Cr—Si, Cr—SiO, Ta<sub>2</sub>N) и изолирующих диэлектрических слоях (SiO, SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). Гальванический элемент, возникающий при травлении многослойных структур из разных металлов, обуславливает повышенную скорость травления одного металла, изменяет размеры рельефа и вызывает расслаивание.

Ванны для травления хрома обычно содержат 454 г AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 135 г ZnCl<sub>2</sub>, 300 мл H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> в 400 мл H<sub>2</sub>O или 20 г Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 164 мл концентрированной HNO<sub>3</sub>, 6 мл концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в 550 мл воды. Для травления меди используют водный раствор FeCl<sub>3</sub> плотностью 1,33—1,41 г/см<sup>3</sup>. Травление SiO осуществляют водным раствором NH<sub>4</sub>F и NH<sub>4</sub>OH; раствор для травления диоксида кремния обычно содержит 15 мл 48 %-ной HF, 10 мл 70 %-ной HNO<sub>3</sub> в 300 мл воды или 9—12 % (об.) 40 %-ного NH<sub>4</sub>F в 48 %-ной HF. Подробное описание состава травильных ванн для разных материалов приведено в работе [91].

Обычное «мокрое» травление имеет изотропный характер и в случае субмикронных структур не позволяет сохранить размеры изображения в допустимых пределах. Сухое плазменное травление дает возможность проводить травление подложки анизотропно и с высокой точностью. Обработка плазмой используется для проявления скрытого изображения (сухие резисты, см. раздел VI.3) и часто для полного снятия слоя резиста после травления подложки.

Плазма представляет собой частично ионизированный газ, состоящий из электронов, ионов и различных нейтральных частиц. Она возникает при действии на поток газа электрического или магнитного поля или высокой температуры [92]. Плазма содержит примерно одинаковые количества носителей положительных и отрицательных зарядов. Отдельные типы плазмы отличаются прежде всего концентрацией электронов  $n_e$  и средней энергией электронов  $kT_e$  (где  $k$  — константа Больцмана,  $T_e$  — температура электронов). Характеристической величиной также является отношение напряженности электрического поля к давлению газа  $E/P$ . В микроэлектронике используется плазма, генерируемая в тлеющем разряде. Для плазмы этого типа обычное давление составляет 6,5—650 Па, концентрация электронов  $10^{12}$  см<sup>-3</sup>, энергия — ориентировочно 1—10 эВ (соответствует температуре  $10^4$ — $10^5$  К). Отношение концентрации электронов к концентрации нейтральных частиц составляет  $10^{-6}$  —  $10^{-4}$ .

Роль плазмы в процессе травления состоит в образовании активных частиц и излучения высокой энергии, которые способны изменить поверхность подложки в результате химических реакций [93]. Энергия ионов и электронов разряда, которые попадают на поверхность травления, зависит от потенциала в области разряда, потенциала протравливаемой поверхности и потенциала электрода [94]. Потенциал протравливаемой поверхности по отношению к потенциалу плазмы (от единиц В до 1 кВ) всегда отрицательный, и подложка, следовательно, бомбардируется положительными ионами, что ведет к разрыву поверхностных химических связей, а в некоторых случаях к распылению поверхностного слоя или радиационному разрушению материала [95].

Плазменное травление можно разделить на следующие стадии [96]: 1) образование травящих частиц, 2) диффузия к поверхности, 3) адсорбция, 4) реакция, 5) десорбция, 6) диффузия в газ.

Одна из освоенных систем плазмо-химического травления (ПХТ) состоит из вакуумной камеры, вакуумной системы, источника напряжения обычно высокой частоты и устройства для управления потоком газа. В самом простом исполнении в качестве камеры используют горизонтальный кварцевый цилиндрический реактор, в котором подложки, предназначенные для травления, размещены в перфорированном алюминиевом цилиндре. Разряд локализован в зазоре между стенками кварцевого реактора и цилиндром, что позволяет осуществлять химическое травление без прямого бомбардирования поверхности подложек электронами

и ионами с высокой энергией. Травление в этом случае изотропное. Оно используется для создания рельефов в слоях Сг, Мо и в основном для удаления резистов в кислородной плазме. Система для ионно-химического травления (ИХТ), состоит из источника ионов, поток которых направляется на подложку [97]. Если ионы создаются инертным газом, например  $Ar_2$ , то говорят об ионном травлении (ИТ) или травлении распылением. В этом случае давление составляет менее 13 Па, в то время как ПХТ проводится при большем давлении [94, 98]. Во всех процессах принимают участие ионы и радикалы, поэтому термины ПХТ, ИХТ и ИТ не вполне строгі.

При использовании микроволнового излучения в плазме образуются частицы с большим временем жизни, которые можно отнести к подложке, размещенной вне плазмы. Этот способ неприменим, однако, для материалов, для травления которых необходимы излучения с высокой энергией (например,  $Al_2O_3$ ) или анизотропные условия [99].

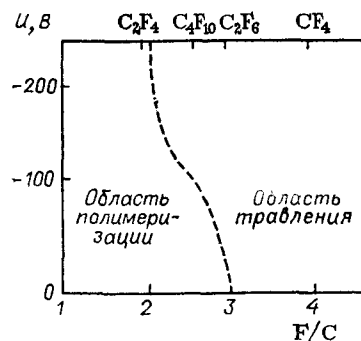
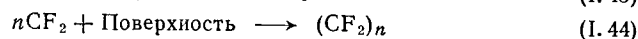
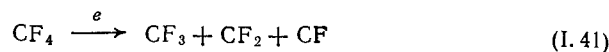


Рис. 1. 30. Влияние молярного отношения F/C и напряжения на поверхности подложки U на протекание травления и полимеризации в плазме фторированных углеводородов.

Высокие скорости травления и селективность по отношению к протравливаемому материалу и покрытию достигаются выбором газа в плазме и энергии ионов. На примере фторированных углеводородов типа  $CF_4$ ,  $C_2F_6$ ,  $C_4F_{10}$  и  $C_2F_4$  можно продемонстрировать влияние отношения F/C на травление и полимеризацию при плазменном травлении [100]. С увеличением отношения F/C возрастает скорость травления и подавляется полимеризация. Положительную роль здесь играет кислород, в ряде случаев используемый в смеси с фторированными углеводородами. Кислород повышает отношение F/C в результате образования CO и  $CO_2$  (рис. 1. 30). Часть реакций, происходящих в плазме  $CF_4$  на поверхности Si, дана на схеме [101]:



Скорости травления кремния [101]  $R_F$  (Si) в плазме фторированных углеводородов при 100 °C приведены ниже:

| Плазма           | F/F <sub>2</sub> | CF <sub>4</sub> | CF <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> | CF <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> | SiF <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> |
|------------------|------------------|-----------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| $R_F$ (Si), нм/с | 7,66             | 0,5             | 5,0                             | 7,66                            | 0,73                             |
| E, эв            | 0,108            | 0,124           | 0,11                            | 0,11                            | 0,11                             |
| Литература       | [102]            | [105]           | [104]                           | [103]                           | [104]                            |

Для травления поликристаллического кремния помимо F-/F<sub>2</sub> [102] и SiF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> [106] используются также SF<sub>6</sub> [107, 108], SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> [108], NF<sub>3</sub> [109] и ClF<sub>3</sub> [109]; селективность по отношению к SiO<sub>2</sub> составляет от 10:1 до 40:1, по отношению к Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> от 5:1 до 10:1. Применение газов Cl<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>, CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>Cl, Br<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub>Br, Cl<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, Cl<sub>2</sub>/CCl<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>/CF<sub>3</sub>Cl [107, 110, 111] дает возможность проводить анизотропное травление. Наилучшие результаты получены при использовании смесей Cl<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> и CF<sub>3</sub>Cl/C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, когда скорость травления достигала 0,83 нм/с при селективности от 10:1 до 50:1 для Si/SiO<sub>2</sub>; существенную роль в процессе травления отводят бомбардировке протравливаемой поверхности ионами.

Для травления диэлектрических слоев на основе SiO<sub>2</sub> и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> можно использовать смесь CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>, CHF<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> и C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> [112, 113]. Селективность для Si/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> составляет 15:1; для Si/SiO<sub>2</sub> 10:1 [114] при скорости травления Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и SiO<sub>2</sub> соответственно выше 1,7 нм/с и 1—1,7 нм/с. Материалы для электронной оптики, такие, как GaAs, GaP, InP можно травить при помощи плазмы Cl<sub>2</sub> [115] и смесей газов [116]. Для плазменного травления металлических пленок также используется ряд смешанных систем:

| Плазма                                                                                      | Металл |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| CF <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> и смеси с O <sub>2</sub> [117, 124]         | W      |
| CF <sub>4</sub> , CClF <sub>3</sub> , CBrF <sub>3</sub> [122, 123]                          | Ti     |
| Cl <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> , CCl <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> [118, 121]               | Cr     |
| BCl <sub>3</sub> , CCl <sub>4</sub> и смеси с Cl <sub>2</sub> , SiCl <sub>4</sub> [118—120] | Al     |
| C <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>4</sub> , CClF <sub>3</sub> [118, 122, 125]           | Au     |

Так как в качестве маски для плазменного травления используют в основном органические резисты, для достижения селективного травления протравливаемая поверхность материала и резист должны обладать различной устойчивостью к плазме [126—128].

Определяющее значение при ПХТ или ИХТ имеет структура полимерного материала [127, 128] и присутствие в плазме кислорода [129]. Кислородная плазма может быть использована не только для удаления резиста с подложек, но и для проявления специальных резистов [130]. Скорость травления органических резистов повышается при использовании УФ-излучения, которое всегда сопровождает тлеющий разряд. Наименьшая скорость травления достигается для полимеров, макромолекулы которых содержат ароматические ядра [131]. Скорость травления полимерных материалов выше в плазме, которая одновременно содержит фторированные углеводороды и кислород [126], что можно объяснить образованием связи кислорода с реакционными центрами, возникающими при отщеплении атомов водорода фтором, и последующей окислительной деструкцией. Особенно сильно это проявляется в системе CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>.

При бомбардировке поверхности ионами, которая ведет к распылению ее материала, можно проводить анизотропное травление. Ионы с высокой энергией способны разрушить связи в кристаллической структуре подложки, вследствие чего протравливаемая

поверхность более легко поддается травлению активными частицами [132; пат. США 3873361]. Края рельефа остаются относительно незатронутыми: их травление активными частицами протекает значительно медленнее. Ток ионов и их энергия зависят прежде всего от формы реактора, состава и давления газа в реакторе и частоты тока. С этой точки зрения частота тока 1—10 кГц и давление газа около 40 Па оптимальны. Анизотропный характер имеет травление в присутствии газов, которые склонны к полимеризации, например  $C_2F_6$  [133; пат. США 3873361].

Для контроля плазменного травления предложен ряд методов: механическое измерение рельефа [126], интерферометрические методы [134], прямое измерение состава газовой фазы при помощи эмиссионных спектров [135], масс-спектрометрия [101, 136] и др. [137].

ИТ может быть основой создания разновидностей процесса сухого проявления, например, с использованием бомбардировки положительными ионами, обычно  $Ag^+$  с энергией 0,5—5 кВт [138], причем ионы с поверхностной энергией до 10 Вт/см<sup>2</sup> могут рекомбинировать с электронами. Подложка со слоем резиста является составной частью мишени в области тлеющего разряда. При столкновении ионов с материалом подложки имеет место перенос моментов их движения на материал. При достаточной энергии ионов происходит деструкция молекул или ионов материала, разумеется, не всегда селективно. Так же протекает и ионно-химическое проявление [139], принцип которого подобен вышеописанному с той разницей, что плазма образована в среде химически активных газов.

После травления необходимо удалить слой резиста. Этот заключительный этап литографического процесса можно проводить в растворах, растворителях или в окислительной плазме. При этом важно не затронуть нижележащий слой подложки. Легкость удаления резиста сильно зависит от условий доотверждения, которые поэтому не должны быть жесткими. Растворители для снятия резиста следует подбирать с учетом характера поверхности, например, алюминиевые подложки легко подвергаются коррозии.

Для удаления слоев негативных резистов используют трихлорэтилен, в котором сильно набухает большинство полимерных материалов, в сочетании с горячей серной кислотой, хромовой смесью или смесью серной кислоты и пероксида водорода. Для быстрого снятия защитных полимеров на основе ММА патентуется смесь метилхлорида, метанола и метилформиата с небольшими добавками аминов [пат. США 4438192]. Удаление позитивных резистов осуществляется проще — с помощью ацетона, подогретых диметилформамида, метилэтилкетона, метилизобутилкетона, диоксана, смеси 2-пирролидона с целлозольвом [пат. США 4428871], бутилцеллозольва, смесей 2-пирролидона, диметилацетамида и 1,1-диоксида тетрагидротиофена [пат. США 4395479; 4403029], водного раствора NaOH после сплошного экспонирования УФ-светом. Имеет значение наличие ионов натрия в послед-

нем случае, поскольку свойства некоторых поверхностей меняются при миграции этих ионов. Неполное удаление резиста затрудняет дальнейшие операции, в частности термообработку подложек [16]. Позитивный хинондиазидный резист AZ-1350I рекомендуется удалять в контролируемых условиях плазмой  $O_2$  с добавлением  $C_2F_6$  [140] (без  $C_2F_6$  резист не удаляется). Резист Micropozit TM-1470 хорошо удаляется раствором  $(NH_4)_2S_2O_7$  в  $H_2SO_4$  [141]; для снятия позитивных резистов рекомендуется раствор  $H_2O_2$  в  $H_2SO_4$  [яп. заявка 58-168239].

## 1.8. АДГЕЗИЯ РЕЗИСТОВ К ПОДЛОЖКЕ

Для достижения высоких результатов всего литографического процесса необходимо обеспечить хорошую адгезию резиста к подложке на всех стадиях обработки. Зоны низкой адгезии могут возникать из-за загрязнений поверхности подложки [15]. Необходимым условием хорошей адгезии является планарность подложки. Неровность поверхности приводит к трудностям при удалении из углублений адсорбированного воздуха, который обуславливает возникновение локальных зон низкой адгезии. Жидкость вытесняет воздух с поверхности в том случае, если угол смачивания поверхности на границе

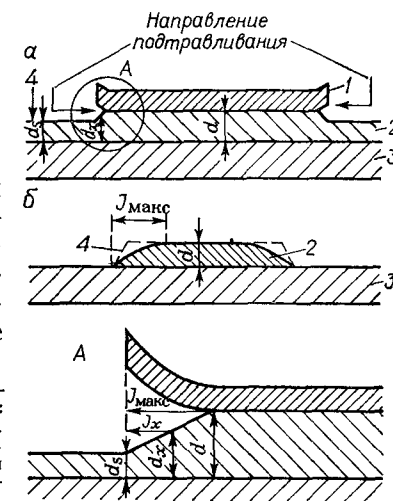


Рис. 1.31. Схема подтравливания на границе подложки — резист, обусловленного потерей адгезии: а — система в ходе травления; б — система после снятия резиста; 1 — резист; 2 — диоксид кремния; 3 — кремний; 4 — контур рельефа  $SiO_2$  при отсутствии подтравливания; d — толщина исходного слоя.

трех фаз, измеренный в жидкой фазе, является наименьшим. Смачивание облегчается капиллярными силами и осложняется высокой вязкостью. Временной фактор не имеет выраженного действия [19].

Подтравливание на границе резист-подложка, обусловленное недостаточной адгезией, схематически изображено на рис. 1.31; показан и результирующий профиль. Количественная оценка степени подтравливания во время и в конце травления может быть сделана с помощью константы подтравливания  $k_n$ , которая определяется следующим соотношением [142]:

$$k_n = [R_0 \ln (J_x + 1)] / (d_x - d_s) \quad (I \ 45)$$

где  $R_0$  — скорость травления  $SiO_2$  данным травильным раствором;  $R_0 = (d - d_s) / t$ ;  $J_x$  — переменная величина бокового подтравливания в слое  $SiO_2$  при различных  $d_x$ ;  $d_x$  — переменная толщина  $SiO_2$  в области подтравливания,  $d_x < d_s$ ,  $d >$ ;  $d_s$  — толщина вытравливаемого слоя  $SiO_2$ , не защищенного резистом.

При  $d_x = d$  выражение (I.45) переходит в (I.46):

$$k_{\Pi} = [\ln (J_{\text{макс}} + 1)]/t \quad (\text{I. 46})$$

где  $t$  — время травления.

Анализ профиля краев при использовании фоторезистов Waucoat IC Kodak [42] показал, что степень подтравливания зависит от  $[\text{HF}]$  и полярной компоненты поверхностного натяжения, но совсем не зависит от  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  [142]. Механическое напряжение в слое резиста может быть причиной дефектов из-за пстери адгезии на поверхности, защищенной резистом [19].

Всякую гладкую поверхность можно характеризовать поверхностной энергией  $\gamma$ , которая является мерой ван-дер-ваальсовых сил, действующих на поверхности. В величину  $\gamma$  вносит вклад полярная компонента  $\gamma^{\text{п}}$  и неполярная компонента  $\gamma^{\text{д}}$  (дисперсионные силы). Адгезия, выраженная как работа адгезии  $W_a$  между тонкой пленкой и поверхностью материала, может быть определена по уравнению (I.47):

$$W_a = 2(\gamma_1^{\text{п}}\gamma_2^{\text{п}})^{0,5} + 2(\gamma_1^{\text{д}}\gamma_2^{\text{д}})^{0,5} \quad (\text{I. 47})$$

где  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  — поверхностные энергии подложки и тонкого слоя [143].

Наибольшую адгезию, следовательно, можно ожидать, если компоненты поверхностной энергии подложки и тонкого слоя велики. В случае резистов из-за больших значений полярных компонент  $\gamma_1^{\text{п}}$  и  $\gamma_2^{\text{п}}$  адгезия уменьшается и происходит подтравливание краев в сильноагрессивных (полярных) травильных системах.

Этот процесс, вероятно, усиливается взаимодействием полярных водных растворов травителей с поверхностью подложки резиста, которое вызывает отслаивание пленки резиста от подложки. К этому же приводит также набухание полимерной пленки (с уменьшением толщины пленки адгезия возрастает) и механическое напряжение в слое пленки. У негативных резистов  $\gamma^{\text{п}} = 1,0\text{—}2,6$  кН/м, в то время как позитивные резисты характеризуются значениями  $\gamma^{\text{п}} = 6,0\text{—}10,6$  кН/м. Значения  $\gamma^{\text{д}}$  для обоих типов резистов лежат в интервале  $30\text{—}33$  кН/м [142, 143]. Существуют зависимости между смачиваемостью поверхности полимера и его температурой стеклования  $T_g$  [144].

Поверхность  $\text{SiO}_2$  имеет  $\gamma^{\text{п}} 32\text{—}43$  кН/м (в зависимости от степени послеокислительной плазменной очистки). Таким образом, для улучшения адгезии целесообразно повысить гидрофобность поверхности  $\text{SiO}_2$  для снижения значения  $\gamma^{\text{п}}$ . Для этой цели используются так называемые промоторы адгезии, или адгезивы, действие которых основано на гидрофобизации поверхности  $\text{SiO}_2$ . Среди них чаще всего применяются силаны. Растворы этих веществ обычно в галогенированных растворителях наносят на поверхность  $\text{SiO}_2$  непосредственно перед формированием слоя резиста. Силаны содержат реакционноспособные функциональные группы  $\text{Si—NH—S}_x$ , которые реагируют с поверхностными молекулами

воды и силанольными группами, в то время как Si-алкильные группы взаимодействуют с пленкой резиста. Как адгезив преимущество имеет гексаалкилдисилазан, активный при комнатной температуре. Подобными обработками удается снизить  $\gamma^{\text{п}}$  поверхности  $\text{SiO}_2$  до  $4,8\text{—}16$  кН/м [142] и повысить адгезию как негативных, так и позитивных резистов. Однако использование гексаметилдисилазана и бис-N-(О-триметилсилилтрифторацетамида) для резистов AZ-1350J и AZ-111 способствует образованию вуали [145]. Модификация поверхности  $\text{SiO}_2$  тетрахлоридом титана, который под действием влаги воздуха превращается в  $\text{TiO}_2$ , образуя слой толщиной  $2,5$  нм, также существенно повышает адгезию резиста [146] и не оказывает отрицательного действия на дальнейшие операции.

Детальное изучение адгезии резиста к поверхности диоксида кремния показало [147], что общую проблему адгезии необходимо оценивать комплексно на всех стадиях литографического процесса.

В заключение следует отметить, что в целом для технологии важна воспроизводимость структурных элементов рельефа — критерий, называемый в англоязычной литературе *Line width control*. Требуемый размер элементов микрорельефа нужно удерживать в определенных пределах на всей площади подложки и в течение всего технологического процесса. На воспроизводимость элементов микрорельефа оказывают влияние набухание резиста, а также следующие факторы экспозиционных устройств: механическая стабильность системы, качество оптики, стабильность источника излучения, форма пучка излучения, размер элементов маски; и технологии: однородность и толщина слоя резиста, режим проявления, пред- и постэкспозиционной термообработки и травления, условия плазменного удаления вуали.

Экспериментально определяют стандартное отклонение конкретного элемента рельефа во время процесса [148], эта зависимость и является мерой стабильности всего литографического процесса. Требования к воспроизводимости элементов повышаются в связи с ростом точности совмещения и увеличением плотности схем на кристалле в производстве больших интегральных схем.

## Глава II

### ПОЗИТИВНЫЕ ФОТОРЕЗИСТЫ

Позитивные фоторезисты можно разделить на две группы, отличающиеся по механизму образования рельефного позитивного изображения.

Самую большую группу составляют материалы, у которых растворяющийся в щелочах пленкообразующий полимер совмещается с гидрофобным светочувствительным ингибитором растворения; при действии света в результате фотохимических и последующих термических реакций ингибитор разрушается или превра-

щается в растворяющийся в основаниях гидрофильный продукт (например, карбоновую кислоту), в результате чего в экспонированных участках ингибирование снимается; экспонированные и защищенные от света шаблоном участки оказываются резко различающимися по растворимости в основаниях, что позволяет создавать рельеф при проявлении. В качестве пленкообразующего полимера чаще всего применяются новолачные смолы (НС), их растворимость в щелочах в большинстве случаев ингибируют эфирами или амидами 5-сульфокислоты 2-диазо-1-нафталинона. Поскольку эти композиции наиболее привлекательны для практики фотолитографии, их получению, свойствам и применению посвящено наибольшее число работ. Среди других вводимых в композиции позитивных резистов и растворимых в основаниях полимеров необходимо отметить гидроксилалкилцеллюлозу, сополимеры акриловой кислоты, полиамидокислоты (см. гл. VI) и др.

Другая группа позитивных резистов включает материалы, в пленкообразующем полимере которых в результате ряда фотохимических, а затем термических стадий или разрушается основной скелет, или за счет превращений заместителей в цепи полимера появляются кислотные функции. В обоих случаях резко повышается растворимость экспонированных участков по сравнению с нефотолизированными, что и приводит при проявлении к позитивному рельефу.

## II. 1. СИСТЕМЫ, СОДЕРЖАЩИЕ РАСТВОРИМЫЙ В ОСНОВАНИЯХ ПОЛИМЕР И СОЗДАЮЩИЕ РЕЛЬЕФ В РЕЗУЛЬТАТЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОЙ ГИДРОФОБНОЙ ДОБАВКИ

### II. 1.1. Хинондиазидные композиции

Композиции хинондиазидных фоторезистов состоят, как правило, из эфира полифенола с 5-сульфокислотой 2-диазо-1-нафталинона, низкомолекулярной фенольной или крезольной НС с  $M_n = 500 \div 900$  или этилакрилат-стирол-метакрилатного сополимера (фирма GAF, США) и растворителя. Кроме этих основных компонентов в состав композиции могут входить промотеры адгезии, красители, индикаторы, пластификаторы, наполнители и др. Фоторезистивные пленки толщиной до 10 мкм формируют из раствора на подложках  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , анодированного алюминия и других материалов. Под действием дозированного света (экспонирование) нафтохинондиазидный остаток изомеризуется с выделением азота в замещенный кетен; последний быстро гидролизуется, превращаясь в производное инденкарбоновой кислоты. В отличие от исходного диазида, кислота растворима в водных щелочах, что делает возможным проявление фотолизированной пленки; при проявлении на фотолизированных участках с подложки удаляется инденовый и полимерный компонент пленки. Образующийся высокоразрешенный рельеф (до 1000 линий на 1 мм) служит маской при кислотном и щелочном травлении подложки.

Преимуществом этих фоторезистивных систем перед другими является высокая светочувствительность и разрешающая способ-

ность, низкая чувствительность к кислороду воздуха фотолизатов, стойкость рельефа к травлению. К недостаткам следует отнести неудовлетворительную адгезию ко многим подложкам, применяемым в производстве полупроводников, нестандартность фасовок в результате воздействия условий транспортировки и хранения, плохая воспроизводимость свойств партий из-за самых незначительных нарушений в технологии производства.

#### II. 1.1.1. Строение, термо- и фотопревращения нафтохинондиазидов

В электронном спектре 1-диазо-2-нафталинона, 2-диазо-1-нафталинона и его замещенных имеется ряд полос в УФ- и ближней видимой области. Спектры приводятся во многих работах (см.,

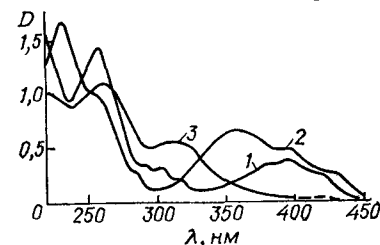


Рис. II. 1. Электронные спектры поглощения 2-диазо-1-нафталинона (1), 2-диазо-1-нафталинон-5-сульфохлорида в смеси 3-метилпентана с метилциклогексаниом (16:84) при комнатной температуре (2) и после фотолиза в течение 250 с светом  $\lambda = 340$  нм (3) [4].

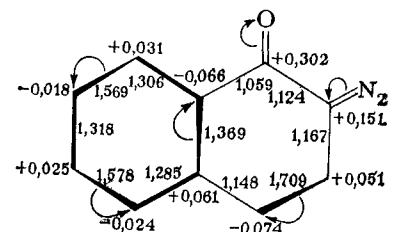


Рис. II. 2. Молекулярная диаграмма 2-диазо-1-нафталинона (электронные плотности на атомах углерода и длины связей рассчитаны по методу ПДП/2) [6].

например, [1—4]) (рис. II. 1), для наиболее интенсивных длинноволновых полос водных растворов 1-диазо-изомера при 385 нм  $\lg \epsilon = 3,72$ , 2-диазоизомера при 400 нм  $\lg \epsilon = 3,96$ , а его 5-сульфокислоты при 388 нм  $\lg \epsilon = 3,60$  [3]. Полосы на границе видимой области спектра обуславливают светочувствительность нафтохинондиазидных производных при фотолизе ртутными лампами среднего давления. Как показывают расчеты по методу ЧПДП/С, введение электроноакцепторов в положения 4, 5 или 6, а также электронодоноров в положение 4 2-диазо-1-нафталинона сдвигает положение полосы 370 нм в «среднюю» УФ-область спектра [5]. Эти расчеты использованы для синтеза нафтохинондиазидов с заданным положением полосы в спектре, что существенно для создания резистов для средней УФ-области (313 нм и 334 нм).

Как видно из молекулярной диаграммы 2-диазо-1-нафталинона (рис. II. 2), его хинондиазидная часть сильнее поляризована, чем бензольная; в последней заметно нарушена выравненность связей; 5-сульфохлоридная группа еще более поляризует молекулу, проявляя электроноакцепторное действие. Найдено соответствие между рассчитанными электронными плотностями и химическими сдвигами  $^{13}\text{C}$  в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  нафтохинондиазида [6].

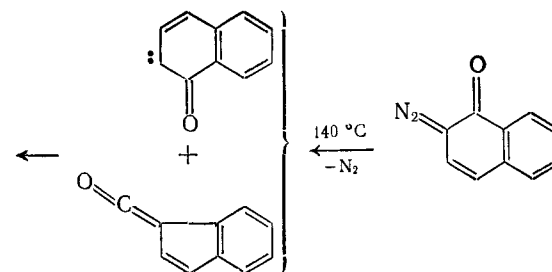
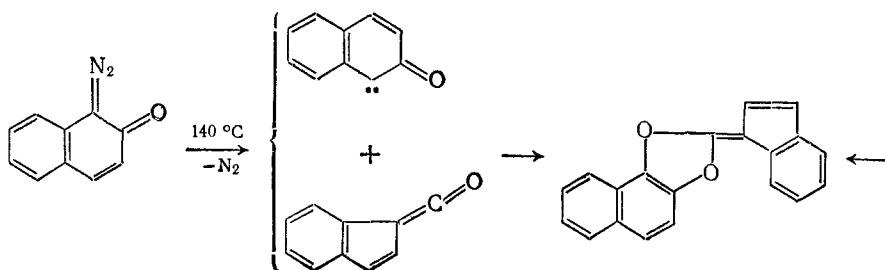
В ИК-спектрах 2-диазо-1-нафталинона наблюдаются характеристические полосы при 2152 и 2122  $\text{см}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{N}_2$ ), 1615  $\text{см}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ),

а также серия полос ниже  $1600\text{ см}^{-1}$  [3, 4]. Частота  $\text{C}=\text{N}_2$  повышена, а  $\text{C}=\text{O}$  понижена вследствие поляризующего взаимодействия хромофоров. Отнесение частот в ИК-спектре 2-дiazо-1-нафталинона в эфирах его сульфокислоты сделано в работах [7, 8] и в других исследованиях. Благодаря поляризации 2-дiazо-1-нафталинона можно рассматривать как арилдiazоний с сильным электронодонорным заместителем  $\text{O}^-$  [9, 10]. При этом орто-дiazонафталиноны — слабые основания; для 2-дiazоизомеры  $pK_a = 0,86 \pm 0,03$ , для 1-дiazоизомера  $pK_a = 0,60 \pm 0,01$  [3]. По мнению авторов [11], с уменьшением полярности растворителя (критерий — диэлектрическая проницаемость) увеличивается вклад хиноидной формы в резонансный гибрид хинондiazида, что проявляется в росте интенсивности полосы  $\text{C}=\text{N}_2$  в ИК-спектре ( $2124\text{ см}^{-1}$ ) в ряду диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамид (ДМФА), дихлорэтан, бензилацетат, диоксан (интегральные интенсивности см. [12]). Ариловые эфиры 5-сульфокислоты 2-дiazо-1-нафталинона образуют слабые донорно-акцепторные комплексы в ДМСО и ДМФА [13].

На ртутном капельном электроде в буферных растворах Бриттона-Робинсона с добавкой 10 % этанола восстановление 1-дiazо-2-нафталинона сначала идет с присоединением двух электронов и протона до аниона орто-гидроксинафталиндиимиды; в кислой среде он восстанавливается до арилгидразина, а в щелочной — до нафтола, отщепляя азот. Соотношение этих продуктов электродной реакции определяется рН среды [10].

Хинондiazиды весьма реакционноспособны термически, фотохимически и в условиях катализа [14]. Основные направления их превращений связаны с первоначальным выделением азота. Ранние работы по химии и фотохимии нафтохинондiazидов рассмотрены в монографии Динабурга [15].

При термоллизе 1-дiazо-2-нафталинона и 2-дiazо-1-нафталинона в растворе ксилола и твердых пленках образуется с выходом 30 % одно и то же производное 1,3-диоксола, как считают, в результате взаимодействия промежуточных карбена и кетена [16—18]. Строение одного из первичных продуктов термоллиза — карбена — может отвечать ряду синглетных и триплетных состояний; наиболее вероятен синглетный карбен и 1,3-диполь. Однако трудно решить, участвует в реакциях с 1,3-дипольными реагентами промежуточный продукт термоллиза или исходный diaзокетон:



Термоллиз при  $180^\circ\text{C}$  1-дiazо-2-нафталинона в присутствии фенола или анилина дает фениловый эфир или анилид 3-инденкарбоновой кислоты; с бензиловым спиртом образуется  $\beta$ -нафтол и бензальдегид [19]; 5-*n*-трет-бутилфенилсульфонил-2-дiazо-1-нафталинон в кипящем ксилоле при  $130\text{—}150^\circ\text{C}$  или в твердой пленке в присутствии ксиленолформальдегидной смолы образует замещенный сульфониловой группой полициклический 1,3-диоксол и модифицирует соответствующей 3-инденкарбоновой кислотой исходную НС, что констатируется по полосе  $1720\text{ см}^{-1}$  ( $\text{COOR}$ ) и ИК-спектре НС и появлению в ее элементном составе серы [20]. Аналогично трисэфир 2,3,4-тригидроксibenзофенона и 5-сульфокислоты 1-дiazо-2-нафталинона этерифицирует НС соответствующей инденкарбоновой кислотой при нагревании в этой смоле (полоса в ИК-спектре  $1730\text{ см}^{-1}$ ) [21].

При термоллизе изомерных орто-дiazонафталинонов в метаноле, этаноле, 2-пропаноле образуются эфиры этих спиртов 3-инденкарбоновой кислоты, соответствующие орто-алкоксинафтолы и нафтолы, что отвечает превращениям промежуточных кетена и карбена [22].

Ниже приведен выход продуктов фотохимического при  $\lambda_{\text{возб}} = 278\text{ нм}$  (I) и термического при  $180^\circ\text{C}$  (II), разложения 2-дiazо-1-нафталинона в спиртах в атмосфере аргона, % [22]:

|                                | Метанол | Этанол | 2-Пропанол | 2-Метил-2-пропанол |
|--------------------------------|---------|--------|------------|--------------------|
| Эфир 3-инденкарбоновой кислоты |         |        |            |                    |
| I                              | 59      | 70     | 73         | 57                 |
| II                             | 28      | 31     | 37         | 19                 |
| 1-Гидроксинафталин             |         |        |            |                    |
| I                              | 4       | 5      | 20         | Нет                |
| II                             | 6       | 10     | 39         | Нет                |
| 1-Гидрокси-2-алкокси-нафталин  |         |        |            |                    |
| I                              | 16      | 9      | 2          | 6                  |
| II                             | 31      | 34     | 18         | 15                 |

Поскольку нестабилизированные резонансом орто-дiazокетоны при прочих равных условиях менее термически устойчивы, а водородные связи с веществом среды за счет  $\text{C}=\text{O}$  diaзокетона препятствуют резонансу, то в таких средах повышается термическая

лабильность соединений. Ионы металлов (в частности,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) координируются с углеродом группы  $\text{C}=\text{N}_2$ , что в случае различных диазокетонов облегчает элиминирование азота (каталитический эффект) [14].

Фотолиз нафтохинондиазидов изучался во многих работах. При этом не наблюдалась фотоизомеризация диазогруппы в ази-

ТАБЛИЦА II.1. Зависимость квантового выхода фоторазложения 2-диазо-1-нафталинона (А), 1-диазо-2-нафталинона (Б) и 5-сульфо-2-диазо-1-нафталинона (В) в различных растворителях от длины волны возбуждающего света

| Растворитель | Соединение | Квантовый выход фоторазложения |        |        |        |        |
|--------------|------------|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|
|              |            | 254 нм                         | 313 нм | 365 нм | 404 нм | 434 нм |

По данным работы [24]

|         |   |      |      |      |      |      |
|---------|---|------|------|------|------|------|
| Вода    | А | 0,32 | 0,21 | 0,25 | 0,28 | 0,21 |
|         | Б | 0,24 | 0,32 | 0,19 | 0,18 | 0,10 |
| Этанол  | А | 0,40 | 0,33 | 0,34 | 0,38 | 0,26 |
|         | Б | 0,34 | 0,44 | 0,29 | 0,20 | 0,14 |
| Диоксан | А | —    | 0,27 | 0,28 | 0,44 | 0,24 |
|         | Б | —    | 0,28 | 0,21 | 0,25 | 0,13 |
| Бензол  | А | —    | 0,25 | 0,33 | 0,39 | 0,24 |
|         | Б | —    | 0,42 | 0,20 | 0,21 | 0,12 |
| Гексан  | А | 0,43 | 0,30 | 0,31 | 0,33 | 0,24 |
|         | Б | 0,33 | 0,46 | 0,21 | 0,19 | 0,10 |

По данным работы [25]

|        |   |   |   |      |        |         |
|--------|---|---|---|------|--------|---------|
| Вода   | В | — | — | 0,47 | 0,44 * | 0,48 ** |
| Этанол | Б | — | — | 0,79 | 0,72 * | 0,72 ** |
|        | В | — | — | 0,66 | 0,60 * | 0,52 ** |

\* При 405 нм  
\*\* При 436 нм

риновый цикл, как это имеет место при облучении видимым светом замещенных диазоацетамидов, например [23]:



При фотолизе диазида выделяется азот и образуются различные стабильные соединения.

На примерах 1-диазо-2- и 2-диазо-1-нафталинонов показано, что в пределах концентраций растворов  $10^{-4}$ — $10^{-3}$  М фотолиз идет

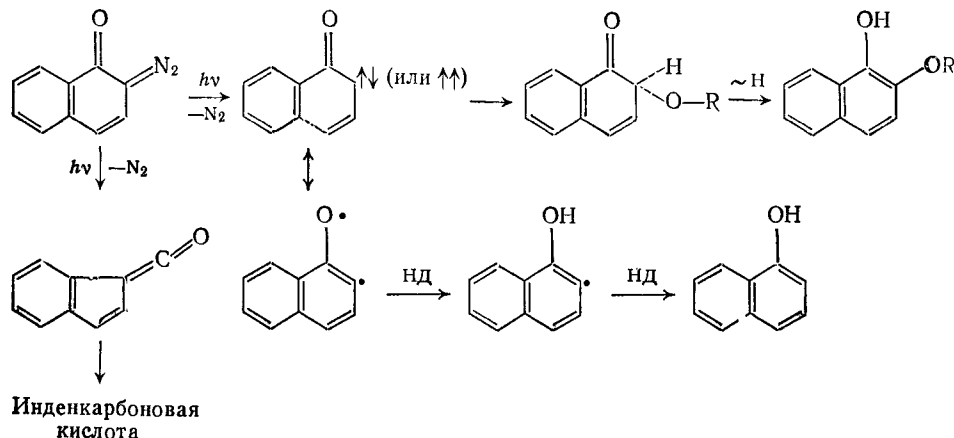
по однофотонной схеме, его скорость не зависит от концентрации субстрата. Судя по скорости разложения, свет фотохимически активен во всей области спектра диазидов в различных растворителях (табл. II.1) [24, 25]. Большие расхождения в найденных в разных работах значениях квантового выхода фоторазложения фрасп хинондиазидов авторы работы [25] объясняют тем, что в работе [24] учитывалось суммарное поглощение света фотолизатом, тогда как в [25] только поглощение хинондиазидом. В полимерных матрицах (ПБА, ПЭА, ПВА, сополимер стирола и бутилметакрилата, ПВХ, ПММА, ПС, НС и т. д.) фрасп в 2 раза ниже, чем в растворах [26]. Значительные квантовые выходы разложения диазидов отвечают длинноволновой части спектра [24, 25] (см. также [2]), что отмечалось и для эфиров сульфокислоты 2-диазо-1-нафталинона в полимере; в этой части спектра скорость разложения растворов 2-диазоизомера больше, чем 1-диазоизомера, это наблюдалось и для полимерных матриц [27].

Скорость фотораспада эфиров 2-диазо-1-нафталинон-5-сульфокислоты и феноло-формальдегидных смол в пленке возрастает при переходе от незамещенных к хлорированным, бромированным и иодированным смолам [28, 29]. В водных растворах не наблюдалось влияния 0,5 моль/л NaBr и NaI на скорость фотораспада изомерных 1,2- и 2,1-диазонафталинонов [24], однако в работе [30] было показано, что 1-бромпропан и иодэтан в концентрациях 0,3 моль/л сильно уменьшают выход фотораспада растворов 1-диазо-2-нафталинона в этаноле и циклогексане, например,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  в циклогексане — в 3 раза. Очевидно, требуется дополнительное изучение влияния соединений тяжелых атомов на фотолиз хинондиазидов в различных средах.

В соответствии с установившимся мнением, кислород не влияет на скорость распада хинондиазидов [24, 30]. Это объясняется малым временем жизни возбужденного синглетного состояния хинондиазида ( $\sim 10^{-12}$  с) и относительно низкой концентрацией кислорода ( $\sim 10^{-3}$  моль/л) в растворе [30]. Квантовый выход распада солей о-гидроксинафтилдиазония более чем в 2 раза ниже, чем у соответствующих хинондиазидов [24]; это соответствует наблюдениям, что в кислых средах о-нафтохинондиазиды распадаются медленнее, чем в нейтральных и щелочных [2]. Внутримолекулярная поляризация растворителем повышает скорость фотораспада хинондиазида [11]. Очевидно, при фотолизе эта форма соединения наиболее лабильна.

Единственным устойчивым продуктом при фотолизе в различных областях спектра водных растворов изомерных 1-диазо-2- и 2-диазо-1-нафталинонов при комнатной температуре является 3-инденкарбоновая кислота; в спиртах образуются не только ее эфиры, но и соответственно 2- и 1-нафтолы, а также гидроксинафтоксиафталены. 3-Инденкарбоновая кислота и ее эфиры (а не 1-изомер [31], как считали ранее) могли бы образовываться непосредственно из кетена — 3-карбонилиндена. Гидроксинафтокси-

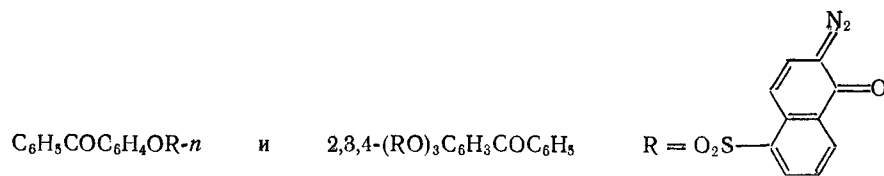
нафталины и гидроксинафталины могли возникнуть из соответствующих карбенов путем внедрения в связи H-OR спиртов или отрыва от них атомов водорода:



где Д — донор водорода.

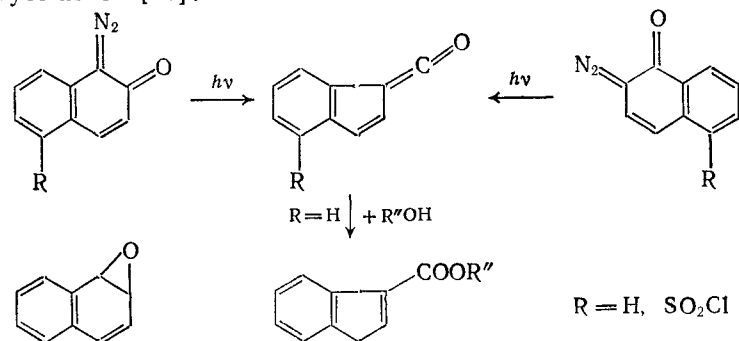
С bathochromным сдвигом полосы актиничного света несколько возрастает относительное количество инденовых производных.

В литературе часто высказывается мнение (см., например, [7, 31]), что кетен образуется из первоначально возникающего карбена, и с этих позиций появление указанных выше продуктов могло быть результатом цепи последовательных реакций. Однако в литературе ни разу непосредственно не зафиксировано образование карбена при фотолизе нафтохинондиазидов, зато при низкой температуре (77 К) многократно наблюдался кетен [32], например, в фотолизатах [7, 8] следующих веществ



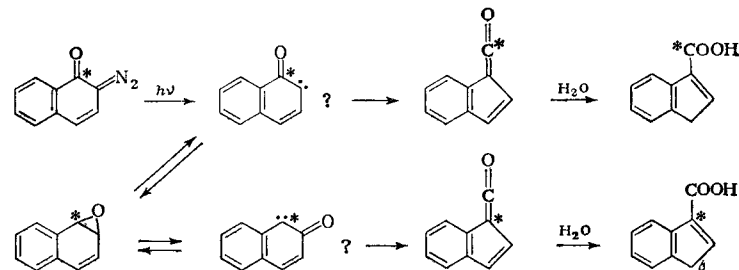
Разогревание на воздухе кетенов всегда дает соответствующие 3-инденкарбоновые кислоты в результате реакции с водой, присутствующей в воздухе, а в вакууме — сложные эфиры 3-инденкарбоновой кислоты и фенолов, если в фотолизате содержался замещенный фенол или HС [8]. Фотолиз 1,2- и 2,1-изомерных *o*-нафтохинондиазидов на КСl при 77 К дал единственный кетен. Это констатировано по полосам в коротковолновой части УФ-спектра фотолизатов в КСl при 77 К: при 310 нм  $\epsilon = 5,42 \cdot 10^3$ , при 250 нм  $\epsilon = 2,76 \cdot 10^4$ , а также по полосам группы  $\text{C}=\text{C}=\text{O}$  в ИК-спектре. 5-Сульфохлоридная группа в ядре 2-диазо-1-нафталинона стабилизирует кетен [16]:

лизирует кетен [16]:

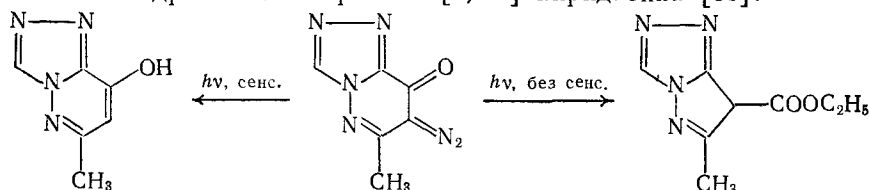


При иницировании пучком электронов перегруппировки Вольфа в тонкой пленке эфира 4-гидроксibenзофенона и 2-диазо-1-нафталинона наблюдался также соответствующий кетен [33], идентифицированный по ИК-спектру [7, 8].

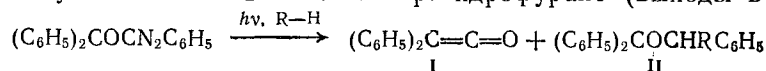
Фотолиз меченого  $^{13}\text{C}$  по С1 2-диазо-1-нафталинона привел только к меченой в карбоксиле инден-1-карбоновой кислоте (по данным [31], инден-3-карбоновой кислоте), что может свидетельствовать против образования еще одного промежуточного и нестабильного продукта в реакции — оксиренового производного (см. также [34]). Если же он и образуется, то переходит только в исходный гипотетический карбен, а не в изомерный, что возможно лишь при большой разнице в их энергии. Авторы работы [35] считают, что кетен может образоваться непосредственно из хинондиазида при согласованном элиминировании азота и сужении цикла.



Именно этот путь сужения цикла представляется теперь наиболее вероятным; он реализуется, по-видимому, из синглетного состояния *o*-диазкарбонильного соединения, заселяемого при прямом фотолизе. За реакции с сохранением размера цикла ответственно триплетное состояние, склонное восстанавливаться. Подтверждение этому видно при реакциях гетероциклического *o*-хинондиазида. При прямом фотолизе в спирте 6-метил-7-диазо-8-оксо-симм-триазоло[4,3-*b*]пиридазин на 76 % образует продукт перегруппировки Вольфа — 6-метил-7-карбэтоксипиразола[3,2-*c*]-симм-триазол, а при сенсibilизации Акридиновым желтым ( $E_T = 243,6$  кДж/моль) — 60—70 % продукта восстановления —

6-метил-8-гидрокси-*симм*-триазоло[4,3-*в*] пиридазина [36]:

На соотношение триплетного (нафталиновые производные) и синглетного (сужение цикла) путей реакции кроме строения самого диазочарбонильного производного, по-видимому, сильно влияют среда и температура. В этой связи интересны данные по фотолизу азибензила в 2-метилтетрагидрофуране (выходы в %):



|                       |                |  | I    | II   |
|-----------------------|----------------|--|------|------|
| Комнатная температура | Прямой фотолиз |  | 98,1 | 1,2  |
| Комнатная температура | Сенсибилизация |  | 40   | 60   |
| 77 К                  |                |  | < 5  | < 90 |

Триплетный карбен  $C_6H_5CO\bar{C}C_6H_5$  (основное состояние) в этом случае идентифицирован по спектру ЭПР при 77 К, при нагревании он давал главным образом дезоксибензонные производные (реакция со средой) и немного дифенилкетена; при комнатной температуре продуктом фотолиза являлся кетен. Очевидно, основное состояние карбена не является промежуточным продуктом перегруппировки Вольфа азидбензила [37].

Из приведенного материала следует, что триплетная сенсibilизация для 2-диазо-1-нафталинона по меньшей мере бесполезна, если желательно повысить квантовый выход кетена и соответственно инденкарбоновой кислоты. Известно, что введение триплетных сенсibilизаторов — кетона Михлера, бензофенона, трифенилена — в раствор 2-диазо-1-нафталинона в бензоле или хлороформе с небольшими добавками спиртов, а также в пленку нафтохинондиазидного фоторезиста AZ-1350 не влияет на скорость распада хинондиазида [37]. Изучая сенсibilизацию красителями фотораспада 2-диазо-1-нафталинона и его замещенных ( $\Phi_{расп} = 1 \div 3\%$ ), авторы нашли, что наиболее эффективны красители с малым энергетическим барьером  $^1S-T$  в твердой матрице, склонные к переносу электрона; механизм сенсibilизации сложен и требует выяснения [26].

Пирен оказалось возможным использовать как синглетный сенсibilизатор по отношению к диазонафталинонам и тем самым повысить светочувствительность резистных композиций в области 300 нм [38].

**Определение степени разложения хинондиазида.** В условиях производства и работы с длительно хранившимися образцами фоторезистных композиций желательно уметь определять степень разложения хинондиазида в композиции и тем самым пригодность ее для работы. Разложение происходит в результате постепенного фотолнза композиции и приводит к 3-инденкарбоновой кислоте.

С этой целью находят соотношение оптических плотностей  $\nu_{C=N_2}$  при  $2130 \text{ см}^{-1}$  хинондиазида и  $\nu_{C=O}$  при  $1720 \text{ см}^{-1}$  карбоксила инденкарбоновой кислоты при различных степенях разложения, например, исходного анализируемого раствора *Б* и предельно разложенного в специальном опыте фотолито при постоянной температуре *В*. Из линейной зависимости в координатах  $D_{C=N_2}$  и  $D_{C=O}$  (*А* и *Г* — точки пересечения с осями координат) находят степень разложения  $\eta$  (в %) диазида в любой композиции, например той, параметры ИК-спектра которой отвечают точке *Б*, по простому соотношению длин отрезков *АБ* и *АГ*:  $\eta = (AB/AG) \cdot 100$ . Для каждой хинондиазидной композиции, отличающейся строением компонентов, требуется найти свою линейную зависимость (рис. II.3) [39]. Метод пригоден для анализа суспензий *о*-хинондиазидов в вазелиновом масле, а также слоев на различных подложках. В работе [40] на примере

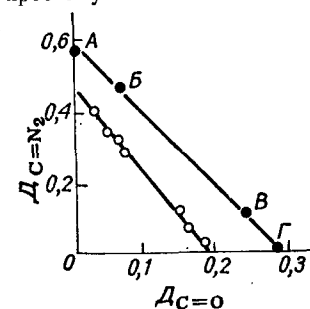
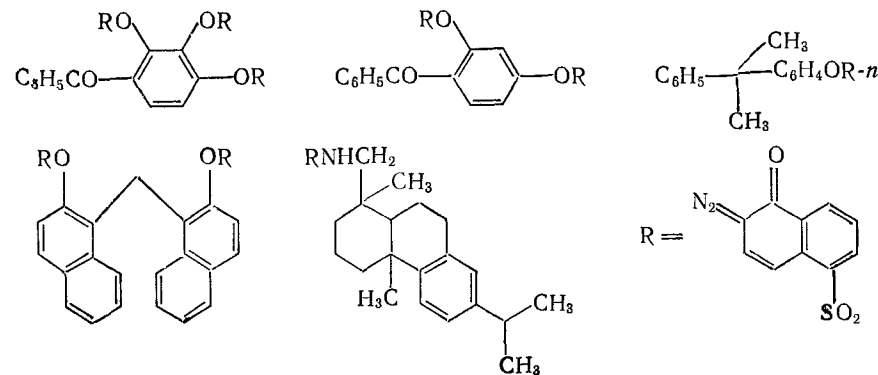


Рис. 11.3. Зависимость интенсивностей частот поглощения  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}_2}$  и  $\nu_{\text{C=O}}$  для двух композиций на основе 5-сульфоэфиров 2-диазо-1-нафталинона с разной степенью превращения хиондиазид  $\longrightarrow$  инденкарбоновая кислота [39].

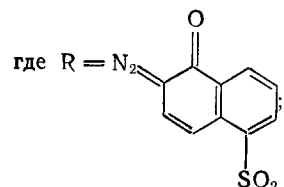
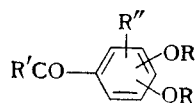
светочувствительных эфиров оксibenзофенонов и резистов на их основе найдено, что в пленках резистов замещенные инденкарбоновые кислоты находятся в мономерной, димерной форме и в кристаллическом состоянии, что дает серию полос карбонила в ИК-спектрах слоя, полученных по методике многократного нарушенного полного внутреннего отражения. Очевидно, обсужденный метод анализа резистов требует уточнений. Аналитическая информация о степени фотолиза хинондиазида чрезвычайно важна и в практических аспектах. Например, агрегация молекул производных инденкарбоновой кислоты может привести к их выкристаллизации из слоя, что при последующей работе даст проколы в пленке.

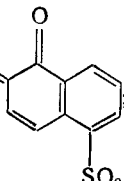
### II. 1.1.2. Основные компоненты резистов

Из большого числа диазоткарбонильных соединений, полученных из самых разнообразных аминотенолов ароматического и гетеротрихического рядов и описанных ранее в патентной литературе, в современных фототрезистивных композициях используют эфир 5-сульфотислоты 2-дизот-1-нафтатинона и следующих фенотлов: 2,3,4-тригидротисбензотенона, 2,4-дигидротисбензотенона, ди(2-гидротис-1-нафтатил)метана и др. [например, пат. ФРГ 2626473]



Судя по патентной литературе, до сих пор ведутся работы по усовершенствованию этих основных светочувствительных компонентов. Очень популярен триэфир 2,3,4-тригидроксибензофенона, однако он ограниченно растворим в органических растворителях, особенно в таких широко применяемых, как монометилловый эфир этиленгликоля и сложные эфиры спиртов. Поэтому вместо него в жидкие композиции для получения офсетных печатных форм и в пленочные резисты рекомендуется вводить эфиры или кетоны следующей общей формулы:

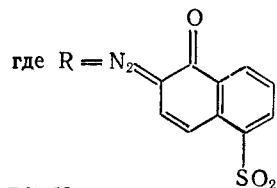
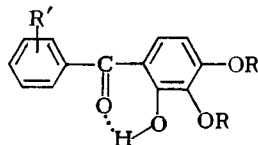


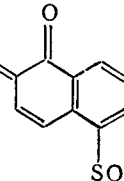
где  $R = N_2$    $R' = \text{Alk } C_4 - C_{17}$  или  $\text{Alkoxyalk } C_4 - C_{17}$ , иногда с

атомом кислорода в цепи;  $R'' = \text{Alk } C_1 - C_3$ , H, Cl, Br

в количестве 7—35 % от массы композиции без растворителя [пат. ФРГ 3040157; см. также пат. ФРГ 3040156, европ. пат. 0050806, 0092444].

Неполные эфиры тригидроксибензофенонов [пат. ФРГ 1422474, 3220816; пат. Великобритании 1154749], например



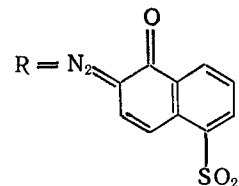
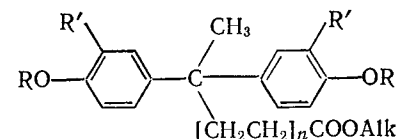
где  $R = N_2$    $R' = 2\text{-Cl}; 4\text{-CH}_3; 4\text{-OR}; \text{H}; 4\text{-CH}_3\text{O};$  вместо

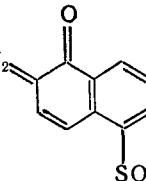
$R'C_6H_4$  — 1-нафтил, 2-антрахинонил

также растворимы в органических растворителях, совмещаются с НС и могут давать хорошие копируемые слои в композициях с НС и без НС; эти слои пригодны для создания форм плоской, глубокой печати.

Сложные алкиловые и ариловые эфиры галловой кислоты этерифицируют по гидроксигруппам 5-сульфохлоридом диазонафталинона и получают в смеси с крезольным новолаком высоко-светочувствительный резист; рельеф хорошо сохраняет размеры и устойчив к травлению [пат. США 4174222].

Эфиры бисфенола А давно патентуются как светочувствительные компоненты; в пат. ФРГ 2828037 описаны их структурные аналоги — производные эфиров 3,3-дифенилбутанкарбоновой кислоты и других кислот с более длинной углеродной цепью:

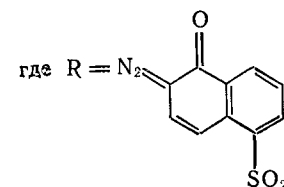
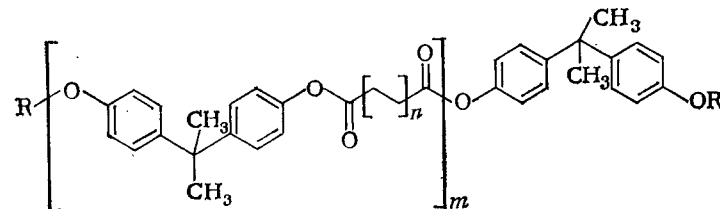


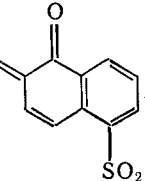
$R = N_2$    $R' = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Br}; \text{Alk } C_1 - C_4, \text{Alkoxyalk } [CH_2CH_2OCH_3,$

$CH_2CH_2OC_2H_5, (CH_2CH_2O)_3CH_3$  и т. д.];  $n = 1 \div 4$ .

Они лучше растворимы в органических растворителях, дают хорошие копируемые слои.

К этим эфирам близко примыкают по структуре более сложные вещества, образованные в результате этерификации хлорангидридом 5-сульфокислоты 2-диазо-1-нафталинона (или сульфокислот других диазидов) динатриевых солей продуктов конденсации адипиновой (или другой дикарбоновой) кислоты с бисфенолом А:



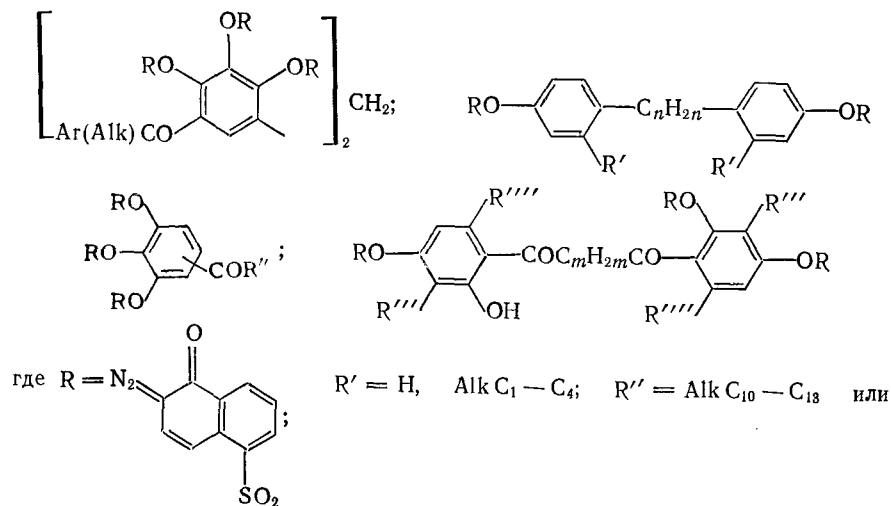
где  $R = N_2$   а также остатки других хионидиазидов;  $n = 2 \div 8$ ,

$m = 2 \div 10$ .

Эти полиэфиры создают как без всяких полимерных добавок, так и в смеси с НС хорошие гомогенные светочувствительные слои, образующие устойчивые печатающие элементы печатных форм [пат. Великобритании 1490284].

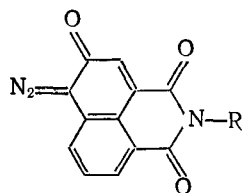
Недавно рекомендованы в композициях с крезольным новолаком эфиры 5-сульфокислоты 2-диазо-1-нафталинона и 2,2', 4,4'-тетрагидроксидифенилсульфида, конденсата 2,3,4-тригидроксибензофенона с формальдегидом и др. [европ. пат. 0055814], ацилированных полигидроксифенилметанов [пат. ФРГ 3043967; европ. пат.

0052788],  $\omega, \omega'$ -ди(4-гидроксифенил)алканов (последние образуют слои, устойчивые к травлению щелочами) [пат. ФРГ 3124936; европ. пат. 0068346],  $\omega, \omega'$ -(гидроксиароил)алканов (европ. пат. 0056092), кетонов или сложных эфиров с длинными алифатическими радикалами ( $C_{10}-C_{25}$ ) — производных пирогаллола [европ. пат. 0051185]:



$Alkoxy C_{10} - C_{25}$ ;  $R''', R'''' = H, Hal, Alk C_1 - C_4$ ;  $m = 2 \div 18$ ;  $n = 6 \div 18$ .

Эфиры 5- и 4-сульфокислот 2-диазо-1-нафталинона почти не поглощают свет с длиной волны более 450 нм. Для смещения адсорбции хинондиазида в области эмиссии лазеров, используемых для высокоразрешенной записи информации и голографии, в особенности ионного аргонного (эмиссия 488 нм) и гелиево-кадмиевого лазера (441,6 нм), синтезированы хинондиазиды — производные N-замещенных амидов 1,8-нафталиндикарбоновой кислоты. Они поглощают свет при 400—550 нм [пат. США 4207107]; для создания резистных слоев их совмещают с крезоло-формальдегидным новолаком:



где  $R = Alk, Alkoxy, Ag$  (замещенный фенил, нафтил, антрил и др.), остатки полимеров.

С другой стороны, для повышения светочувствительности композиций в области среднего УФ-света (300—335 нм) используют эфиры 5-сульфокислоты 2-диазо-1-нафталинона и несимм-алициклических диолов, например 4,8-бис(гидроксиметил)трицикло[5,2,1,0<sup>2,6</sup>]декана, преимущество которых заключается и в более вы-

сокой растворимости хинондиазида в НС и в поли-*n*-гидроксистироле [пат. США 4397937].

Слои низкомолекулярных светочувствительных соединений часто кристаллизуются; рельефы из эфиров сульфокислот *o*-нафтохинондиазидов и гидроксикетонов ароматического ряда неустойчивы при травлении и поэтому мало пригодны для создания форм глубокой и высокой печати; в формах плоской печати они обладают ограниченной тиражеустойчивостью. Для устранения указанных недостатков составляют композицию из большего количества смолы ( $\sim 85\%$ ) и хинондиазида ( $\sim 15\%$ ), поэтому диазид должен хорошо совмещаться со смолой и при комнатной температуре растворяться в органическом растворителе. В качестве полимерного компонента применяют полигидроксистирол, полибромгидроксистирол [пат. ФРГ 267922], сополимер этилакрилата, стирола и метакриловой кислоты, взятых в мольном соотношении 10:5:2 [пат. США 3637384]; для создания адгезионно активного и механически прочного печатного слоя рекомендуется сополимер метилметакрилата, стирола, метакриловой кислоты и 1,3-бутадиена, взятых в мольном соотношении 37,8:11,2:15,5:35,5 [пат. ФРГ 3107526]. Наконец, предлагаются смеси двух полимеров: 1) полимеризованных сложных эфиров винилбензилового спирта и полигидроксикарбоновых кислот и 2) акрилатных или стирольных полимеров; композиции на основе этих смесей отличает возможность широкого варьирования условий проявления [пат. ФРГ 3317919].

В подавляющем большинстве хинондиазидных фоторезистных композиций полимерным компонентом служат НС [41]. Они кислотостойки, растворяются в щелочах, гидрофобны. У новолаков, получаемых из смеси крезолов и используемых в композициях фоторезистов,  $M_n \approx 500 \div 900$ ,  $M_w/M_n \approx 40 - 70$ , температура размягчения около 120°C, массовая доля групп ОН примерно 14%. Полученные в результате экспонирования и проявления слоев композиций рельефы хорошо разрешены — до 1000 линий на 1 мм, поскольку малы размеры образующих рельефы молекул. Они надежно предохраняют от растравливания защищенные места подложки при травлении кислотами открытых мест. Рельеф воспринимает гидрофобную печатную краску, что позволяет служить ему в офсетных формах печатающим элементом. Все это наряду с хорошей светочувствительностью хинондиазидов и доступностью компонентов системы привело к широкому использованию хинондиазидных новолачных композиций в микроэлектронике и полиграфии.

В композиции полимерный и светочувствительный компоненты растворены в апротонном органическом растворителе (применяются практически все растворители, исключая предельные углеводороды и малолетучие вещества), обычно суммарная концентрация компонентов в растворе не превышает 10%. Композиции, по-видимому, отличаются от истинных растворов; в больших объемах они неоднородны, расслаиваются на различающиеся по свой-

ствам области [41]. В слоях хинондиазид, вероятно, агрегированы для них вопреки некоторым рекомендациям [42] не соблюдается закон Ламберта-Бугера-Бера в области поглощения хинондиазида и отмечается ряд других аномалий [42]. Слои на основе НС далеко не совершенны — они отличаются низкой абразивной стойкостью и обладают рядом других недостатков. Усилия исследователей направлены на устранение этих недостатков и улучшение других свойств композиций.

При обработке и хранении композиций резистов НС окисляются. Образующиеся гидропероксиды каталитически разлагаются следами ионов металлов, возникающие при этом радикалы сшивают близлежащие молекулы смолы. В таких участках ММ смолы выше исходной, смола хуже растворяется в щелочном проявителе. В результате рельеф содержит непроявленные микроскопы, что приводит к браку в производстве интегральных микросхем, ухудшает качество записи аудио- и видеoinформации [пат. США 3842217]. Чтобы уменьшить число и размеры непроявленных микроскопов в пат. США 4059449 рекомендуется вводить в слой до 7,5 % от массы НС дисульфидов  $(AlkOOCCH_2CH_2)_2S$ , Alk (или Alkenyl)  $C_{12}-C_{16}$ . Они известны как антиоксиданты, способные разлагать пероксиды. Для усиления их действия к 3,5 % дисульфида добавляют столько же ионола (ди-трет-бутилкрезола) или топанолола СА [1,1,3-трис (2-метил-4-гидрокси-5-трет-бутилфенил) бутана]. Если в композицию вводить летучие алифатические карбоновые кислоты (уксусную, пропионовую и др.), то, судя по выделению азота, она лучше сохраняется; летучая кислота может быть удалена из слоя перед экспонированием [пат. Великобритании 1546633; пат. ФРГ 2623790].

Сроки хранения фоторезистных композиций часто невелики, вероятно, из-за осаждения кристаллов компонентов или их ассоциатов; для предотвращения этого рекомендуется использовать смесь диазидов [а. с. СССР 918320]. Ниже приведен оптимальный состав фоторезистной композиции, %:

|                                                                            |      |
|----------------------------------------------------------------------------|------|
| Диэфир 5-сульфокислоты о-нафтохинондиазида и 2,4,4'-тригидроксибензофенона | 10,2 |
| Эфир 5-сульфокислоты о-нафтохинондиазида и гидроксибензальдегида           | 1,8  |
| НС                                                                         | 18   |
| Метиловый эфир метилцеллозольва                                            | 50   |
| Метилцеллозольвацетат                                                      | 20   |

Она проявляет высокую контрастность, почти не дает проколов, хранится вдвое дольше, чем не содержащая эфира гидроксибензальдегида.

### II.1.1.3. Модификация полимерного компонента резистов

НС из смеси *m*- и *n*-крезолов (1:1) и формальдегида с ММ от 1200 до 1800 синтезирована специально фирмой Agfa (ФРГ) для композиций фоторезистов [пат. ФРГ 2616992]. Фирмой Bell

(США) [пат. США 4173470] НС с ММ от 2000 до 15 000 получена конденсацией формальдегида с крезолом и трет-бутилфенолом в присутствии щавелевой кислоты. Она лучше смешивается с неполярными компонентами. Фоторезисты на ее основе обладают повышенной светочувствительностью, легче удаляются с подложки ацетоном.

Предлагается модифицировать НС моноизоцианатами в присутствии дилаурата дибутилолова при кипячении в инертном растворителе [пат. Великобритании 1546971; пат. США 4189320; франц. пат. 2309896]. Использование такой смолы в позитивном резисте вместо немодифицированной уменьшает вымывание проявителем полимерного компонента из нефотолитованных участков слоя, улучшает адгезию к подложке, механические свойства слоя. В случае же необходимых термообработок готового рельефа существенно уменьшается число проколов и других дефектов. Этой же цели достигает использование галогенированной в фенольном ядре НС [а. с. СССР 213576; европ. пат. 0059250]; растворимость ингибируют не только нафтохинондиазидом, но и системой из ацетала или производного ортокарбоновой кислоты и вещества, генерирующего кислоту при действии света [пат. ФРГ 3107109 (см. раздел II.2.1)].

Чтобы достичь хорошей механической прочности слоя на основе о-хинондиазидов, приходится увеличивать его толщину, что приводит к возрастанию абсолютного количества о-хинондиазида на подложке, а это понижает светочувствительность системы. Для уменьшения толщины слоев рекомендуется вводить в композиции различные *упрочняющие полимеры*, а также модифицировать их для придания слоям гибкости и эластичности.

Фирма ЗМ (США) вводит в композицию позитивного резиста с целью улучшения механических свойств слоя смесь НС и акрилатного полимера (например, сополимера 35 % стирола, 59 % этилакрилата и 6 % метакриловой кислоты), модифицированных полиизоцианатами в присутствии триэтилендиамина [пат. Великобритании 1474073]. С этой же целью составляют композицию фоторезиста из светочувствительного хинондиазида, НС, резолла и добавок — эпоксифенольного лака и бутилированного стиромалеа; после обычных операций и обработок получают высокотиражесустойчивую печатную форму [а. с. СССР 889486].

В резистный слой из нафтохинондиазида и НС дополнительно вводят примерно 0,04 от массы НС какой-либо полимер, например канифоль или ее производные [пат. ФРГ 2622799]. Канифоль придает печатной форме на анодированном алюминии стойкость к истиранию, улучшает и другие свойства резистных слоев [см. также пат. Великобритании 1586586; пат. США 4148664; пат. ФРГ 1622301].

Введение частично фторированного поверхностно-активного полимера в композицию делает гораздо более ровным слой резиста на подложке, улучшает его светочувствительность и повышает механические свойства резистного рельефа [пат. ФРГ 2914558].

Слои высокой прочности, дающие тиражеустойчивые печатные формы, отличающиеся хорошим разрешением и чистотой пробельных элементов, получены путем введения в композицию резиста продукта конденсации новолака и акрилонитрил-бутадиен-стирольного сополимера с ММ менее 160000 [франц. пат. 2382024; пат. США 4102686].

Для повышения устойчивости слоя резиста на германии или кремнии к жестким воздействиям таких травителей, как  $\text{HNO}_{3\text{конц}}$ ,  $\text{HF} + \text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , в композицию вводят наряду с идиолом и резолом примерно 0,3 % от их массы фторопласта-32ЛВ [а. с. СССР 547712].

НС и дополнительно вводимые другие полимеры этерифицируют сульфокислотами нафтохинондиазидов; молярное соотношение хинондиазид : полимер от 1 : 25 до 1 : 5. Эти эфиры давно патентуются в литературе в качестве основных компонентов фоторезистов, поскольку композиции из смесей хинондиазидов и полимера теряют при щелочном проявлении часть полимера, кроме того при работе с ними необходимо строго соблюдать режимы проявления и состав проявителей. Однако этерифицированные смолы из-за уменьшения числа гидроксильных групп менее активны в щелочном проявлении, у них понижена адгезия к подложке (в частности, к алюминию), что уменьшает стойкость к любым обработкам, хотя и повышена гидрофобность, а следовательно, сродство к гидрофобным краскам. В поисках оптимальных вариантов таких эфиров полимеров патентуются разнообразные смолы и условия их этерификации. Так, чешские исследователи используют в композиции смесь крезоло-формальдегидной смолы, этерифицированной фталевой, янтарной или другой кислотой, и НС, этерифицированной 5-сульфокислотой диазонафталинона; получают резист, пригодный для создания печатных форм [пат. ЧССР 180405]. Тот же светочувствительный компонент в смеси с неполным ацетатом целлюлозы и крезольным новолаксом создает резистный слой, стойкий к различным травителям и в гальванических ваннах [пат. ЧССР 164710].

Авторы [пат. США 3635709] синтезировали НС конденсацией пирогаллола и ацетона и получали ее эфир с 5-сульфокислотой 1-диазо-2-нафталинона. Эфир оказался хорошей основой для фоторезистов и рекомендуется во многих последующих патентах. Как дальнейшее развитие этой работы можно рассматривать синтез этерифицированных 4- или 5-сульфо-2-диазо-1-нафталиноном или 4-сульфо-2-диазо-1-бензолоном смол из метил- или 2-этилрезорцина, а также из резорцина или 5-метилрезорцина и бензальдегида, 4-метилбензальдегида, ацетофенона или бензофенона [пат. США 4306011]; последние смолы получали соконденсацией компонентов с крезолом и формальдегидом. Фоторезисты на такой основе наряду с высокими показателями формного и печатного процессов, отличаются стойкостью к различным воздействиям, в частности, они теряют значительно меньше массы при обработке органическими растворителями, что обеспечивают высокую тира-

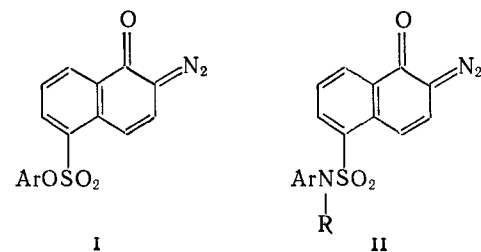
жеустойчивость, в 2 раза большую, чем у системы на основе крезоло-формальдегидных смол [см. также европ. пат. 0054258].

Конденсаты фенола, *n*-трет-бутилфенола и формальдегида (например, с молярным соотношением 2,3 : 2,4 : 3,3) этерифицируют на 20—60 % 5- или 4-сульфокислотами либо 5- или 4-карбоновыми кислотами диазонафталинона. Эти смолы дают очень хорошую дифференциацию экспонированных и неэкспонированных участков по отношению к щелочному проявителю благодаря стойкости исходного слоя к действию оснований. Рельеф обладает стойкостью к действию кислотных травителей и отличается механической прочностью [пат. США 4308386].

С целью укрепления гидрофобного слоя полимера на анодированном алюминии составляют композицию фоторезиста из НС, 10 % гидроксидов которой этерифицированы 5-сульфокислотой 2-диазо-1-нафталинона, и добавки нерастворимого в щелочи полимера: 10 % от массы НС низкомолекулярного ПВА или 16 % частично гидролизованного сополимера винилацетата с винилхлоридом с ММ порядка 8000, либо 16 % последнего сополимера и сополимера винилхлорида, винилацетата и малеиновой кислоты [заявка Великобритании 2075700]. При больших количествах добавки после проявления на подложке остается вуаль.

Вместо НС рекомендуют этерифицировать сульфонафтохинондиазидом полигидроксистирил (ММ  $\approx 5000$ ) или полигидроксистирил, алкилированный фенилглицидиловым эфиром; продукт совмещают с НС и получают слой с улучшенной светочувствительностью, который хорошо проявляется [пат. США 4139384; пат. Великобритании 1494043]. Наряду с этим неполностью этерифицируют 5-сульфокислотой 2-диазо-1-нафталинона сополимеры алкилакрилата (75—87 %), гидроксисалкилакрилата, акрилоилгидроксисалкилкарбоксилата. Эти эфиры совмещают с крезоло-формальдегидной смолой, вводят также другие добавки [пат. ФРГ 2364178]. Резистные композиции получают и на основе полимеризатов *n*- и *m*-гидроксиариламидов метакриловой кислоты; используют амиды различных аминокислот и аминафтолов. За счет части фенольных групп этих полимеров получают эфиры 4- или 5-сульфокислот 2-диазо-1-нафталинона [пат. ФРГ 2352139].

В пат. США 3984250 рекомендуется вводить в композиции для получения позитивных копируемых слоев светочувствительные азиоарилловые эфиры (I) или азиофениловые амиды (II) 5-сульфокислоты 2-диазида-1-нафталинона:



I: Ar = 2-N<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3-N<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-N<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 5-N<sub>3</sub>C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>-α и др.  
 II: Ar = 4-N<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R = H, CH<sub>3</sub>; ArNR = 2-азидо-1-бензимидазолил

Образующийся при фотолизе на воздухе нитрен «пришивает» остаток инденкарбоновой кислоты к специально вводимому в композицию гидрофобному и нерастворимому в основаниях полимеру — смеси эфира полиола и ненасыщенных кислот [канад. пат. 824096] и полимера с боковыми пептидными цепями [канад. пат. 837083]. Благодаря этому экспонированные участки полностью растворяются в основаниях, проявление не сопровождается потерей массы рельефа.

Не всегда укрепляющий слой добавочный полимер хорошо совмещается со светочувствительной композицией, поэтому в ряде работ его вводят в виде отдельной фазы (слоя). Например, на подложку анодированного алюминия наносят резист, затем на него нейлон и сверху снова резист. Во время фотолиза засвечиваются оба слоя с хинондиазидом; при проявлении в этих местах вместе с новолаком удаляется и промежуточный нейлоновый слой [пат. Великобритании 1478333]. Это усложнение технологии дает возможность при небольшой суммарной толщине слоя повысить светочувствительность при меньшем расходе хинондиазида, а также тиражеустойчивость печатной формы. Укрепляющий полимер можно наносить или на слой резиста, или под него, используя растворители, избирательно растворяющие только компоненты слоя, наносимого последующим [пат. США 4207106].

С целью повышения сродства укрепляющего слоя нейлона к нижнему светочувствительному слою рекомендуется вводить в нейлон силаны, например (RO)<sub>3</sub>SiX, где X = Alk C<sub>1</sub>—C<sub>9</sub>, ω-аминоалкил C<sub>1</sub>—C<sub>18</sub>, арил, винил, ω-алкоксисиланпропил [пат. Великобритании 1488350]. Добавки кремнийорганических соединений увеличивают олеофильность рельефа. Верхний слой может состоять из частично алкилированного сополимера стирола и малеинового ангидрида (мол. соотношение 7:3) с ММ 100000, шеллака. Рекомендуются и трехслойные системы: хинондиазид — нейлон — хинондиазид [пат. США 4217407; пат. Великобритании 1478334].

Для микроэлектроники запатентована двухслойная система, нижний слой которой состоит из смеси ПВС и меламиновой смолы, термоотверждаемой в присутствии катализатора, а верхний представляет собой позитивный резист; после литографии нижний слой травят до подложки (меди) 25 %-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Это обеспечивает создание высокоразрешенного рельефа, стойкого к травлению [пат. Великобритании 1493834].

#### II.1.1.4. Улучшение свойств резистного слоя

Путем введения различных добавок, а также варьированием условий обработки удается изменять те или иные свойства резистного слоя. Ниже эти добавки и условия обработок сгруппированы в основном по технологическим операциям, на результаты которых с их помощью стремятся повлиять. Однако, улучшая одно свойство слоя, можно изменить или даже ухудшить другие. Поэтому очевидно, что эти добавки и режимы не универсальны, они позволяют

адаптировать резист к конкретным условиям применения и могут не сыграть положительной роли в других условиях работы резиста.

**Использование пленочных фоторезистов.** В производстве печатных плат, некоторых толсто- и тонкопленочных схем формирование сплошных пленок резистов вызывает затруднение. Поэтому с начала 1970 г. с этой целью применяют пленочные фоторезисты, впервые выпущенные фирмой Dupont (США) под маркой Riston. Для их производства на полиэтилентерефталатную пленку наносят слой резиста толщиной более 20 мкм, высушивают и прикатывают сверху пленку полиэфира. Перед употреблением резиста пленку снимают, резист прикатывают к подложке нагретым валком, дают небольшую релаксационную выдержку, экспонируют через слой терефталата, кратковременно нагревают, снимают полиэтилентерефталат, проявляют и проводят термоотверждение рельефа. В зависимости от типа резиста его проявляют водой или органическим растворителем. Очевидно, резистный слой такого материала должен быть гибким, эластичным, олеофильным, термостойким, обладать хорошей адгезией. Пленочные резисты чаще всего относятся к фотополимерным негативным материалам, разложение при их использовании составляет десятки микрометров. Однако разработаны и позитивные резисты. Для получения такого материала 4-сульфодиазонафталином этерифицируют сополимер алкилметакрилата и 10 % гидроксипентметакрилата, или на 10 % гидролизированный ПВА, или высокомолекулярный ПВС [пат. ФРГ 2028903; см. также пат. США 4197128]; НС совмещают с различными полимерами: полистилакрилатом, полибутилметакрилатом, сополимером винилацетата и кротоновой кислоты и др. Резисты на такой основе используют как маски при травлении, например медной подложки FeCl<sub>3</sub>, как гальванорезисты [пат. ФРГ 2236941].

Слой пленочного резиста для микроэлектроники и полиграфии [пат. ФРГ 2935904; пат. США 4247616; франц. пат. 2435741] создается смесью полимера, состоящего на 50 % из полиуретана, термостабильной НС с ММ 500—1000 и полиизоцианата с углеродной цепью до 40 С и на 50 % из эпоксидной смолы с эпоксидным эквивалентом менее 400, которая дополнительно термоотверждается, нафтохинондиазида, красителя, фталевого ангидрида и диаминодифенилсульфона (последние — отвердители эпоксида). Свойства композиции удается улучшить, если часть НС получать из фенолов с алкильными группами [европ. пат. 0087262]. Смесью из растворителя наносят на тонкую полиэфирную пленку, предварительно покрытую метилцеллюлозой. Получают хорошую гибкую пленку. Ее можно нанести на медь с помощью нагретого до 100 °С вала. Полиэфирную пленку снимают перед экспонированием.

**Предэкспозиционная термообработка.** После нанесения композиции на подложку слой сушат при температуре ниже 100 °С. В результате предэкспозиционной термообработки (сушки) не только удаляется растворитель, но и повышается адгезия слоя к подложке. Поскольку хинондиазиды термически разлагаются, а НС могут уплотняться при повышенных температурах [41], режим сушки оказывает влияние на результаты всех последующих обработок и на свойства рельефа.

Известно, что эфир 2-диазо-1-нафталинон-5-сульфокислоты и нодированного в ядро 2-ди(4-гидроксидифенил)пропана устойчив до 117 °С и разлагается в интервале температур 117—145 °С [43]. На термограммах 5-сульфохлорида 2-диазо-1-нафталинона и диэфира 2,4,4'-тригидроксibenзофенона и этой сульфокислоты наблюдается как минимум два термоэффекта в зависимости от скорости нагревания при 124—136 °С и при 286 °С. В НС сульфозфир хинондиазида начинает заметно разлагаться при 70 °С, хотя продолжительное нагревание при температуре менее 70 °С также ведет к значительному разрушению сульфозфира. С ростом температуры четко выявляется стабилизирующее действие НС, которое после 120 °С сглаживается. При указанных ниже константах скорости термолитиза *k* и расчетных значениях времени термораспада 50 % и 5 % τ<sub>0,5</sub> и τ<sub>0,05</sub> диэфира 2,4,4'-тригидроксibenзофенона и 2-диазо-1-нафталинон-5-сульфокислоты энергия активации в растворе составляет 130 Дж/моль [44]:

| <i>t</i> , °С              | 20                       | 30                      | 40                      | 80                      | 120                    |
|----------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|
| <i>k</i> , с <sup>-1</sup> | 2,78 · 10 <sup>-10</sup> | 1,67 · 10 <sup>-9</sup> | 9,70 · 10 <sup>-9</sup> | 5,28 · 10 <sup>-6</sup> | 8,7 · 10 <sup>-4</sup> |
| τ <sub>0,5</sub>           | 6 лет                    | 1 год                   | 2 мес                   | 2 ч 40 мин              | 1 мин                  |
| τ <sub>0,05</sub>          | 79 лет                   | 13 лет 2 мес            | 2 года                  | 36 ч 40 мин             | 13,5 мин               |

Температура 30°C предельно допустима для хранения эфира в течение года, хотя другие неблагоприятные факторы могут этот срок сократить; сушку желательно проводить при температуре не выше 80°C. В а.с. СССР 792204 предложен метод установления срока годности фоторезиста, основанный на определении скорости термолитиза образца в заданных условиях.

**Постэкспозиционная термообработка.** Исследование термораспада фоторезиста AZ-1350J показало [45], что при 130°C за 1 ч на стекле существенно уменьшается масса слоя и в нем остается только 3 % первоначально содержавшегося хинондиазида; судя по изменению светопоглощения при экспонировании, этот остаток не подвергается фотолизу. Такой слой уже не растворяется в щелочи (не проявляется), что делает полезной термообработку после фотолиза и проявления, поскольку повышает стойкость слоя к щелочным травителям. После термолитиза при 100°C по сравнению с 70°C замедляется скорость растворения НС в щелочи, особенно этот эффект заметен с поверхности.

С целью повышения адгезии НС к подложкам, в частности к анодированному алюминию, некоторые печатные формы после проявления сильно прогревают в интервале температур 180—240°C [пат. ФРГ 1447011, 1447963, 2855393], например, 10 мин при 240°C или 1 ч при 190°C [пат. Великобритании 1482351, 1151199, 1154749], используют ИК-нагрев [европ. пат. 0061059]. При этом резко улучшаются физические свойства рельефа; возрастает стойкость офсетной формы к органическим растворителям, в несколько раз повышается износостойчивость. В целом, однако, результат постэкспозиционной термообработки зависит от особенностей окисного слоя подложки, от содержания примесей  $P_2O_5$  и  $H_2O$  в оксиде и т. д.

Во время термолитиза подложка загрязняется в местах, не защищенных резистом. Загрязнения предложено удалять  $HF$ , что создает дополнительно вредности в рабочем помещении, или  $Na_3PO_4$ , который в рекомендуемых концентрациях может разрушать слой оксида на поверхности алюминия. Для борьбы с такими загрязнениями до термолитиза целесообразно проводить обработку 0,5—3 % фосфорной кислотой [пат. Великобритании 1154749] или 4 %-ным раствором бората щелочного металла [пат. Великобритании 1534424], можно применять также и другие методы [пат. ФРГ 2626473]. По данным пат. США 4265999, загрязнения удаляют обработкой раствором поливинилфосфорной кислоты с добавкой ПВС и декстрина в качестве защитных веществ печатной формы.

После термообработки возникают и другие трудности, в частности при удалении слоя резиста с подложки; кроме того, из-за пластичности полимера при температуре выше  $T_g$  падает разрешение и контрастность высокоразрешенного рельефа, вплоть до слипания отдельных линий, что осложняет использование термолитиза в производстве интегральных схем и вообще в микроэлектронике. Очевидно, варьируя температуру и продолжительность термолитиза, можно достичь компромисса между улучшением механических, физических свойств и ухудшением разрешения. Так, согласно пат. США 4259430, в слой резиста вносят примерно 6 % в расчете на сухой остаток термически активируемого радикального инициатора (например, *трет*-бутилгидропероксида, бензоилпероксида) и отверждают слой после проявления при 150—190°C в течение 30 мин. При этом рельеф не деформируется, выдерживает травление подложки кипящей фосфорной кислотой, давая мало дефектов; резист удаляется горячей  $H_2SO_4$ .

Вводят [европ. пат. 0050802] в композицию метилольные замещенные бисфенола А, *n*-крезола и др.; в результате термолитиза, протекающего после проявления, резко улучшаются механические свойства слоя.

Эффективными отверждающими рельеф агентами являются соли сульфидов карбоновых кислот диазофталиниона. Их наносят на проявленный слой, затем систему прогревают 20 мин при 210°C в атмосфере азота и промывают водой. Рельеф гораздо лучше защищает подложку при плазменном травлении, чем термообработанный без наружного покрытия [пат. США 4125650].

**Повышение адгезии.** Для повышения адгезии к подложке позитивных хинондиазидных резистов используют разнообразные приемы, в том числе специальную подготовку подложки. В пат. ФРГ 1813485 описана специальная

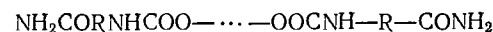
подготовка алюминиевой фольги для получения высококачественной безрастровой полутонковой печатной формы. Она включает обработку подложки стальными щетками и полирование кожей, или электрохимическое зернение, или приклеивание к поверхности алюминия стеклянных шариков диаметром 5—10 мкм. В результате на поверхности образуется рельеф, имеющий профиль круглых или полукруглых точек размером от 5 до 10 мкм. Слой  $SiO_2$  полностью обезвоживают, нагревая до 600°C, или используют специальные адгезивы. Например, перед нанесением резиста пары диметилдихлорсилана, фенилтрихлорсилана или фенилдиметилхлорсилана вводят в ток азота в зону работы с кремниевыми пластинами, имеющими слой  $SiO_2$ . В соответствии с пат. ФРГ 1915085 непосредственно перед нанесением резиста поверхностный слой  $SiO_2$  следует обработать адгезивом, например гексаметилдисилазаном, а через 5 с прополоскать дифтордихлорметаном. Недостаток этих обработок — возможное уменьшение смачиваемости органическими растворителями, применяемыми при последующих операциях. Поэтому очень удачным представляются добавки адгезивов непосредственно в композицию фоторезиста. Авторы франц. пат. 2283461 вводят в резольно-новолачную композицию печатной формы 0,8—1,5 % от массы смолы следующего аминоалкоксисилана:



$R$  = аминогруппа или аминоалкил ( $C_1—C_4$ ) аминогруппа;  $R' = CH_3$ ,  $R(CH_2)_n$ ;  $R'' = AlkC_1—C_4$ ;  $n = 1—3$ ;  $p = 0, 1$ ;  $m + p = 3$ .

Рекомендуется добавлять в резист примерно 5 % в расчете на сухой остаток жирных кислот — масляной, каприновой, азелаиновой, олеиновой и др. [пат. США 4036644]. При этом почти вдвое возрастает светочувствительность и резко улучшается край. С этой же целью вводят в композицию простые производные адамантана [пат. СССР 213016], полигидроксид- $\alpha$ -метилстирол [европ. пат. 0095388]. Авторы пат. Великобритании 1451375 вводят в композицию примерно 1 % в расчете на сухой остаток 1-гидроксиэтил-2-алкил ( $C_6—C_{10}$ )- $\Delta^2$ -имидазолинов (Моназолинов),  $AlkC_6—C_{10}$ , что уменьшает число проколов в слое и пластифицирует его. Судя по краевому эффекту на  $SiO_2$ , они дают лучшие результаты, чем адгезивы бис(триметилсилил)ацетамид и гексаалкилди-силазаны. Следует отметить, что ПАВ не влияют на адгезию резиста к подложке.

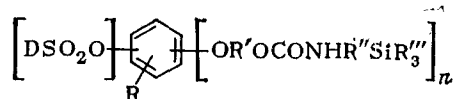
Для повышения адгезии нефотолитованных участков слоя позитивного резиста к алюминиевым подложкам в композицию вводят от 0,5 до 5 % в расчете на сухой остаток потенциальных хелатообразователей, например, 2,3,4-тригидроксibenзофенона, 8-гидроксихинолина, 1,2,4-тригидроксиантрахинона, пурпурогаллина, кверцетина, салициловой кислоты [пат. Великобритании 1561438; франц. пат. 2328985, пат. ФРГ 2547905]. При щелочном проявлении слой с такой добавкой почти не теряет массы в отличие от слоя, не содержащего комплексона. Аналогичный эффект, судя по данным, а.с. СССР 811195, вызывает и добавка уретанового эластомера СКУ-ПФП — продукта взаимодействия диизоцианата с простым или сложным эфиром:



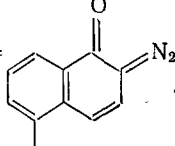
где  $R = —O—(CH_2)_4—O—$ ;  $m = 2 \div 5$ .

Минимальный уход размеров элементов изображения после травления подложки  $SiO_2$ , защищенной фоторезистом (0,3 мкм при толщине слоя резиста 0,8 мкм, микродефектность 2 дефекта/см<sup>2</sup>) зафиксирован в а.с. СССР 781745, что рассматривалось как косвенная оценка хорошей адгезии фоторезиста. Это достигалось введением в композицию нитровератрового альдегида в количестве, равном массе светочувствительного компонента — эфира 5-сульфокислоты 2-диазо-1-нафталиниона и иодированного бисфенола А или тригидроксibenзофенона или гидроксibenзальдегида; резист стабилен в течение 8 мес.

Можно химически связывать кремнийорганический радикал с нафтохинондиазидом и это сложное вещество будет выполнять одновременно функции адгезива и светочувствительного компонента [франц. пат. 2478641; см. также



где R = H, OH, Alk, OAlk C<sub>1</sub> — C<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO; R'' = Alkylen C<sub>1</sub> — C<sub>6</sub>; R''' = Alkoxy C<sub>1</sub> — C<sub>4</sub>, Cl, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N; R' = низший Alkylen или R'''(OR)<sub>x</sub>,

где R''' = низший Alkylen, x = 1 ÷ 10; D = 

Между подложкой и резистом предлагается вводить промежуточные адгезионные слои. Они могут состоять из напыленного в вакууме металла (Bi, Cd, Au, Pt) или TiO<sub>2</sub>. Это часто дорого и имеет ряд недостатков. В пат. Великобритании 1573785 такой слой толщиной 0,1—0,5 мкм состоит из отверждаемого уротропином полиглицидилового эфира полигидроксисоединения (бисфенола А, новолачной или резольной смолы и т. д.) — смешанного с бисфенолом А и ди-ацетоновым спиртом.

**Повышение светочувствительности.** Важнейшее свойство резистного слоя — светочувствительность. Грубо она определяется как минимальное время, необходимое для достижения оптимального эффекта экспонирования. Для повышения светочувствительности используют разнообразные приемы. По данным пат. США 3666474, с этой целью составляют композицию из двух НС — быстро и медленно растворяющихся при pH ≤ 12. Вводят различные добавки. Так, в пат. США 3661982 описывается использование 0,5 % азотсодержащих гетероциклов (индола, хиназолина, тетразола и др.) в качестве повышающих светочувствительность добавок к нафтохинондиазидному фоторезисту. Однако их использование резко сужает допустимые пределы варьирования режимов работ. Аналогичные недостатки, как известно, имеет и уменьшение содержания диазида в слое. Для повышения светочувствительности в композиции рекомендуется вводить моно- и дикарбоновые кислоты, в том числе пикриновую, никотиновую, нитрокоричную, в количестве до 5 % от массы полимера [пат. США 4009033]. Предложено вводить в композицию на основе нафтохинондиазидного производного и крезольного новолака 4—8 % ангидрида циклической дикарбоновой кислоты — тетрагидрофталевой, малеиновой и др. [пат. ФРГ 2657922; США 4115128]; при этом оптимальное время экспонирования сокращается более чем в 3 раза. Однако и в этом случае снижается стойкость к обработкам, в частности к режиму проявления.

В пат. США 4307173 и пат. ФРГ 3123752 слой позитивного резиста для получения печатной формы или защитной маски в микроэлектронике создается, например, из 45 % трисэфира нафтохинондиазид-5-сульфокислоты и 2,3,4-тригидроксibenзофенона, 0,8 % крезольного новолака, 2,65 % Желтого 3GLG и 21,2 % красителя Оразолового черного RL, 26,6 % фталевого ангидрида и 3,93 % *n*-толуолсульфокислоты; два последних соединения вводятся для повышения светочувствительности композиции. Здесь характерно большое количество добавляемого красителя.

Вводят в обычную композицию позитивного фоторезиста (15—25 % диазида, 65—85 % НС) 6—10 % от массы компонентов слоя продукта кислотнокатализируемой конденсации 2,4-ди-; или 2,4,6-, 2,3,4-, 2,4,4'-три-; 2,3,4,4'-тетрагидроксibenзофенона и формальдегида [пат. США 4275139; пат. ФРГ 2847878]; добавка гидроксibenзофеноновой смолы повышает светочувствительность на 76 %, при этом другие параметры слоя не ухудшаются.

В пат. ФРГ 2545957 и 2545697 описано получение специальной смолы для повышения светочувствительности печатной формы. Для этого используют полифенолы с экстинкцией полос в электронном спектре в области 300—400 нм более 10<sup>3</sup>, например, 2,2',4,4'-тетрагидроксibenзофенон, 2-(2,4-дигидроксифенил)-

бензотриазол, 2-(2,4-дигидроксифенил)кумарон и другие аналогичные соединения, которые могут содержать и аминогруппы в ядре. Часть гидроксид- и аминогрупп этерифицируют 5-сульфокислотой нафтохинондиазида. В пат. ФРГ 2545957 эфиры конденсируют в присутствии толуолсульфокислоты в диоксане при 50—70 °С с параформом и фенолами, не отличающимися хорошим поглощением в ближней УФ-области спектра: собственно фенолом, крезолом, ди(4-гидроксифенил)метаном, бисфенолом А и др.; соотношение компонентов от 1:4 до 1:10 в зависимости от желаемой светочувствительности; смолы имеют ММ от 1000 до 3000, их выход приближается к 100 %. В пат. ФРГ 2545697 эти эфиры вводят в боковую цепь сополимеров, например, малеинового ангидрида со стиролом, винилизобутиловым эфиром, изобутином. Новый светочувствительный полимер непосредственно используют для получения хорошей печатной формы на алюминии или биметалле или смешивают с этой же целью с *m*-крезольным новолаком.

**Частицы поверхностного слоя позитивного резиста** прилипают к шаблону контактной печати при экспонировании, что приводит к дефектам слоя. Для предотвращения этого шаблон покрывают фторированным метакрилатным полимером. Кроме того, между шаблоном и слоем можно оставить зазор 10—15 мкм. Однако и в этом случае остаются проколы, они сохраняются и при экспонировании без маски. Очевидно, они образуются в результате механических напряжений в слое резиста, вызванных выделяющимся при экспонировании азотом и электростатическими взаимодействиями резиста и поверхности подложки. Последние снимаются добавками в слой небольших количеств солей — олеатов, стеаратов, ацетатов, *n*-толуолсульфонатов 1-гидроксипропил-2-алкил-(С<sub>7</sub>—С<sub>17</sub>)-Δ<sup>2</sup>-имидазолинов (Моназолинов); это приводит к резкому уменьшению числа проколов [пат. США 4142892; франц. пат. 2354578; пат. ФРГ 2626419].

Образовавшиеся при фотолитизе хинондиазидов замещенные инденкарбоновой кислоты способны при нагревании декарбоксилироваться, участки слоя с введенными в него производными индена теряют способность растворяться в щелочах. Тем самым создается возможность обращения материала — превращения позитивного слоя в негативный. Модификация обработок слоя позитивного хинондиазидного резиста для создания негатива позволяет получить лучшее разрешение и меньшее число дефектов в негативе, чем в случае слоя на основе собственно негативных резистов. Кроме того, позитивные фоторезисты менее чувствительны к кислороду, чем негативные, что упрощает технологию. Наконец, использование обрабатываемой системы избавляет от необходимости иметь запас реактивов и материалов для различающихся по материалам и обработкам собственно негативных и позитивных композиций.

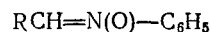
В пат. Великобритании 2082339 для получения печатной формы на анодированный алюминий наносят композицию из 3 ч. гваяцилового или *m*-толилового эфира 5-сульфо-2-диазо-1-нафталинона, 6 ч. НС, 0,5 ч. резолы из крезоло. Выдерживают экспонированный, но еще не проявленный слой при 60—120 °С. При этом идет декарбоксилирование инденкарбоновой кислоты, что приводит к потере растворимости в щелочи экспонированных участков. Засвечивают весь слой, в результате образуется замещенная инденкарбоновая кислота и достигается растворение в щелочи всех нефотолитизованных при первом экспонировании участков слоя. В результате создается негативное рельефное изображение шаблона. Термообработка при 220 °С резко улучшает механические свойства рельефа. Успех обращения и эффективности заключительной термообработки авторы связывают с наличием в слое резольной смолы.

В пат. Великобритании 1494640 на подложку алюминия или железа предлагалось наносить эфир 5-сульфокислоты диазонафталинона и поликонденсата ацетона с пирогаллолом с добавкой триэтианоламина или эфир той же кислоты и 2,3,4-тригидроксibenзофенона с добавкой *m*-крезол-формальдегидной смолы. Термолиз экспонированных участков слоя при 100 °С в течение 5 мин и последующее проявление дают негативный слой печатной формы хорошей тиражестойчивости. В пат. Великобритании 1492620 и пат. США 4196003 добавка такого высококипящего амина, как триэтиоципентиламин, трибутиламин, *N*-метилдиэтианоламин, *N,N*-диэтиланилин к светочувствительному слою, содержащему НС и эфир 2,3,4-тригидроксibenзофенона или бисфенола А, выносятся в формулу изобретения и рассматривается как обязательная при создании обращенных

форм на базе позитивных резистов. В разработках фирмы IBM (США) [пат. США 4104070; пат. Великобритании 1489167; пат. ФРГ 2529054, 2855723] в слой резиста для повышения эффективности термолитиза добавляются Моназолины — 1-гидроксизтил-2-алкил ( $C_7$ — $C_{17}$ )-Δ<sup>2</sup>-имидазолины. С этой же целью в пат. США 4356255 в композицию вводят полициклические кетоны, хиноны и их замещенные.

Термическое декарбоксилирование инденкарбоновых кислот можно ускорить, если помещать фотолизированный слой в нагретую (до 90 °С) 7 %-ную соляную кислоту; такая обработка рекомендуется в пат. Великобритании 1501194 для создания обращенной позитивной хинондиазидной печатной формы или резистного слоя для микроэлектроники.

Разработки фирмы Agfa-Gewaert (ФРГ) также касаются обратимых систем, которые могут давать негатив или позитив одного и того же шаблона при одинаковых обработках, различающихся лишь условиями фотолитиза [пат. Великобритании 1588417; пат. ФРГ 2810463], а не дополнительной стадией термолитиза, как отмечалось выше. Для этого в обычную композицию дополнительно вводят еще один светочувствительный компонент — нитрон:



где R = замещенный фенил, α-нафтил, α-фурил, α-тиенил.

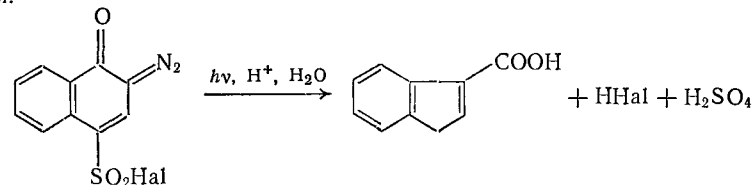
Кратковременное экспонирование композиции, достаточное для превращения хинондиазида в инденкарбоновую кислоту, дает после щелочного проявления нормальное позитивное изображение. После десятикратной экспозиции через тот же контактный шаблон и последующего кратковременного облучения всего слоя первоначально засвеченные участки уже не способны растворяться в щелочи в отличие от остального слоя, что при щелочном проявлении дает негативное изображение оригинала. Это происходит потому, что нитрон при длительном фотолитизе сшивает компоненты слоя, что приводит к эффекту обрамления. Разработка рекомендована для создания очень контрастных рельефов в микроэлектронике. Подложкой служит слой висмута толщиной примерно 150 мкм с оптической плотностью 4, напыленной в вакууме на пленку полиэтилентерефталата толщиной 0,1 мм. Травитель — 12 %-ный раствор FeCl<sub>3</sub>, содержащий 1 % лимонной кислоты. В современной аппаратуре проявление, промывка, травление занимают 28 с.

В фотополимерную композицию, например, на основе полиβ-циннамоилгидроксиметакрилата, продукта конденсации *n*-фенилендиакриловой кислоты и 1,4-бис(β-гидроксизтокси)циклогексана, сополимера β-циннамоилгидроксизметакрилата с метакриловой кислотой, тетраакрилата пентаэритрита, вводят небольшое количество продукта реакции ацетона, пирагаллола, 4-сульфохлорида 2-диазо-1-нафталинона; возможна добавка сенсibilизатора. Если пленку резиста экспонировать кратковременно, то успевает прореагировать только хинондиазид, и после щелочного проявления получают позитивное изображение шаблона на подложке. Последующее более длительное сплошное экспонирование позволяет получить высокопрочную и тиражестойчивую печатную форму. Если же первоначальное экспонирование провести длительно, чтобы прошла полимеризация ненасыщенных соединений композиции, а затем дать краткую общую экспозицию и проявить щелочью, то получается негативный высокопрочный рельеф [пат. США 4164421; пат. Великобритании 1490357]. К этой работе, по-видимому, близко примыкает и пат. США 4268602; авторы создают высокочувствительную резистную систему из преполимеров аминокислотных неа- насыщенных соединений и небольшого количества нафтохинондиазида.

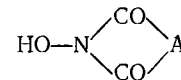
Если к нафтохинондиазидному фоторезисту добавить бисазид из группы применяемых в композициях для коротковолнового УФ-света (см. гл. VI), то общая светочувствительность системы падает. Однако при малых экспозициях создается позитивный, а при больших — негативный рельеф, термостойкий до 200 °С, и более стойкий к плазменному травлению, чем слой без добавки бисазида [46].

Нитроны и фотополимеры оказываются не единственными светочувствительными компонентами, которые дополнительно вводят в хинондиазидный фоторезист. Другие светочувствительные компоненты влияют на окраску слоя.

**Контрастное окрашивание слоя.** Желтый хинондиазид при экспонировании обесцвечивается (см. рис. II.1) в местах действия света, но поскольку наряду с перегруппировкой идет и разложение, слой приобретает красноватый оттенок. Однако отличие цвета таких участков слоя от исходного невелико, особенно в желтом свете. При последовательном экспонировании шаблонов (одного или нескольких) на одну пластину из-за плохого цветового контраста возникает брак вследствие неверного совмещения, повторного экспонирования, например при перерывах в работе. Кроме того, готовый резистный слой часто обладает недостаточным контрастом по отношению к подложке, особенно неокрашенной и блестящей. Для придания цветового контраста готовому слою на подложке в композицию вводят 0,2—0,6 % от массы сухих компонентов различных красителей. При проявлении они не должны вымываться из слоя. Для создания контраста сразу после экспонирования необходимо обеспечить изменение цвета красителя в местах действия света. С этой целью вводят красители-индикаторы, меняющие цвет в области pH 2,5—6,5 [пат. ФРГ 1447011], и вещества, генерирующие кислоту при фотолитизе. Уже сама появляющаяся в слое при экспонировании замещенная инденкарбоновая кислота понижает pH системы, однако это понижение pH часто недостаточно для создания цветового контраста. При фотосольволизе галогенангидридов 4-сульфо-2-диазо-1-нафталинона образуется 2 моль сильной кислоты [например, пат. США 3969118; пат. ФРГ 2331377], однако слои с добавкой такого хинондиазида обладают меньшим сроком хранения:



Как кислотообразователи патентуются эфиры 4-сульфокислоты 2-диазо-1-нафталинона и различных фенолов [пат. ФРГ 2944237], а главное — эфиры этой кислоты и соединений следующей формулы [пат. Великобритании 2099599]:

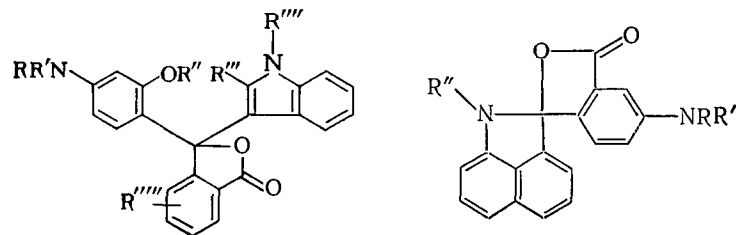


где A = остатки различных циклических и нециклических группировок.

Соли арилдiazония при фотолитизе дают кислоты, отвечающие строению аниона. Особенно светочувствительны катионы diaзония с *n*-диалкиламиногруппой в арильном ядре. Слабоокрашенные или бесцветные спиропираны, например 6-нитробензоиндолино-, 1,3,3-триметилиндолино-8'-метокси-6'-нитробензо-, 6-нитро-1,3,3-триметилиндолинобензо-, 1,3,3-триметилиндолино-β-нафто-, бензо-β-нафто-, ксанто-β-бензоспиропираны и др., в слое с кислотой образуют окрашенные соли мероцианиновых красителей. Однако нередко окраски, развивающиеся при фоторазложении diaзониев, недостаточно стабильны, поэтому в пат. ФРГ 3144656 предлагается вводить в слой одновременно эфир 4-сульфокислоты хинондиазида и соль diaзония с анионом PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> и т. п., отвечающим сильной кислоте.

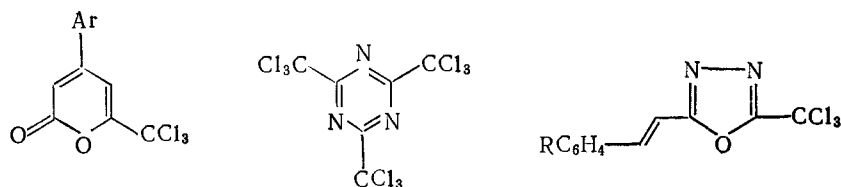
Многие азокрасители, в частности аминокрасители, например 4-диэтиламиноазобензол [пат. Великобритании 1546971], легко меняют цвет при протонировании. Индикаторный азокраситель может быть получен и при сочетании *n*-диалкиламиноарилдiazония с HCl [пат. США 3929488] или с азотолом [пат. США 4296194]. В результате протонирования таких азокрасителей кислотой, выделившейся при фотолитизе, создается хороший контраст между экспонированными и неэкспонированными участками, а после проявления — между рельефом и подложкой. Используются также лейкосоединения, дающие красители при протонировании: лейко Кристаллический фиолетовый, лейко Малахитовый зеленый, гидроксил Михлера; кроме того 2-метилиндо-2,5-диметилиндо-2-фенил-

индол, дифениламин [пат. США 3669658]. В пат. ФРГ 2231247 предлагается вводить в светочувствительный слой для создания печатной формы на алюминии бесцветные лактоны специально синтезированных триарилметановых красителей



где R — R'''' = разнообразные заместители, которые после фотолиза дают голубые и фиолетовые окраски, благодаря чему элементы рисунка легко различимы. При этом светочувствительность и олеофильность системы не ухудшается.

В разработках, защищенных пат. США 4160671, 4189323, 4239850, 4350753; пат. Великобритании 1591113; заявка Великобритании 2102586; франц. пат. 2364489, в композицию с красным, голубым или зеленым основным красителем триарилметанового ряда, феназиновым, оксазиновым или антрахиноновым вводят галогенметильные соединения, например 6-тригалогенметил-2-пироны, 2,4,6-трис(тригалогенметил)-1,3,5-триазины, 4-(4-метоксистирил)-6-(3,3,3-трихлорпропенил)-2-пирон, 4-(3,4,5-триметоксистирил)-6-трихлорметил-2-пирон и др.



где R = H, n-Cl, n-CH<sub>3</sub>O, o-CH<sub>3</sub>O, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O.

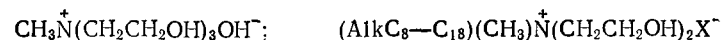
В засвеченных участках слоя наблюдается резкое понижение интенсивности окраски, изменение ее оттенка, что обеспечивает цветовой контраст при экспонировании. При этом слой после проявления также контрастен на подложке из-за присутствия в нем красителя. Цветовой контраст улучшает использование HCl, не содержащей кислоты [см., например, пат. США 4348471, США 4212970; пат. ФРГ 2851472; пат. Великобритании 1591109, яп. пат. публикация 3041 (1974)].

С помощью резистной маски удастся прочно прокрасить по рисунку шаблона пористые алюминиевые пластины, нанося на них различные надписи и обозначения. Для этого на анодированном алюминии (поры размером 15 нм) проводят фотолитографию, пластину обрабатывают фосфорной кислотой, прокрашивают рельеф резиста и подложку красителем, окрашенный резист снимают [пат. США 4331479].

**Улучшение проявления.** В качестве проявителя экспонированных позитивных резистов на основе хинондиазидов, фенолоформальдегидных и других смол используют водные растворы оснований, например: 0,4 %-ный раствор KOH, 3 %-ный раствор Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; 7 %-ный раствор метасиликата натрия; смесь из 5,5 % Na<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O, 4 % Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O, 0,4 % NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> и 90,7 % H<sub>2</sub>O. Фенолоальдегидные (кетонные) смолы с заместителями в ароматическом ядре и карбонильном остатке нерастворимы в водно-щелоч-

ном растворе — необходима добавка нескольких процентов органического растворителя, например монобутилового эфира этиленгликоля, иногда ПАВ. В этой связи интересен материал пат. США 3666473, где описаны резисты с применением растворимых и нерастворимых в воде при pH 12 смол. Не найдено корреляции между структурой компонентов смолы и ее растворимостью в щелочи.

Для проявления можно использовать водные растворы азотистых оснований, например, аминспиртов [пат. США 4093461; пат. ФРГ 2631535], четвертичных оснований, например (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NOH, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NOH [пат. Великобритании 1367830]; особенно удобны производные аминспиртов, например [пат. США 3141733; европ. пат. 0062733]:



Их применяют для проявления резистов в производстве интегральных схем, когда важно отсутствие ионов металлов в растворах системы обработки. Проявление раствором, например, (НОСН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(СН<sub>3</sub>)N<sup>+</sup>ОН<sup>-</sup> отличает возможность варьирования продолжительности проявления, уменьшения времени экспонирования и использования неводных растворителей — пиридина, сульфолана, N-метилпирролидона, ДМСО, ДМФА, ДМАА, улучшения контрастности, а также малая скорость истощения проявителя и минимальные потери толщины слоя [пат. США 3871930]; однако растворы проявителя недостаточно устойчивы, разлагаются, темнеют, что ухудшает их свойства. Для стабилизации этих растворов в них вводят 0,08—0,12 моль (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> или сульфита на 1 моль основания. Сульфит присоединяется к альдегиду — продукту разложения тетраалкиламмония, чем и предотвращает его полимеризацию, в результате раствор не темнеет, разложение замедляется [пат. США 4294911].

Рекомендуется также в качестве проявителя применять водные растворы четвертичных оснований, содержащие силикаты и ароматические карбоновые кислоты [пат. ФРГ 3230171]. В проявитель вводят комплексоны, с их помощью переводят в раствор соли Mg и Ca, и это позволяет применять для приготовления проявляющих растворов неочищенную воду, не опасаясь загрязнений резистного слоя [пат. ФРГ 3315395].

В определенной области концентраций чем концентрированнее проявитель, тем выше его активность и тем меньшая степень фоторазложения хинондиазида необходима для дифференциации растворимости экспонированных и неэкспонированных участков слоя. Для замены традиционного многослойного монтажа, осуществляемого путем последовательных фотолитографий, в пат. ФРГ 2420589 предлагается использовать ступенчатый фотолиз и последующую ступенчатую обработку резиста проявителями разной активности. Например, на диэлектрик наносят слой меди толщиной 8 мкм, слой хрома толщиной 0,2 мкм и слой резиста толщиной 2,5 мкм на основе м-крезольного новолака с ММ ≈ 1000 и эфира нафтохинондиазидсульфокислоты с тригидроксibenзофеноном; облучают через специальную маску, которая обеспечивает различную степень фотолиза резиста; наиболее фотолизированный участок проявляют разбавленным проявителем, хром и медь травят растворами KMnO<sub>4</sub> и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub> соответственно. Затем более концентрированным проявителем удаляют менее фотолизированные участки и травят хром раствором KMnO<sub>4</sub>; резист снимают растворителем. В результате получают многослойную схему высокого качества.

Резистный слой довольно чувствителен к режиму проявления. Эта чувствительность возрастает с уменьшением количества хинондиазида (светочувствительность при этом растет) и при введении ангидридов циклических кислот, которые также повышают светочувствительность. Для снижения чувствительности к режиму проявления, повышения механической прочности слоя и его олеофильности в него вводят наряду с ангидридом циклической кислоты до 50 % наполнителя — аэросила с размером частиц 500 мкм и менее [пат. США 4336319].

Легкость проявления и повышенная светочувствительность достигаются также при использовании в смеси с «обычным» крезольно-формальдегидным новолаком смолы, арильные ядра которой содержат карбоксильные группы или большее число гидроксильных групп. НС получают, например, конденсацией в присутствии НСl смеси галловой кислоты и резорцина или флороглюцинкарбоновой кислоты и бензальдегида с формальдегидом [европ. пат. 0083971, 0109062].

**Улучшение красковосприимчивости.** С момента появления в 1958 г. типографских форм, имеющих в качестве печатающих элементов хинондиазидно-новолачные композиции, всегда возникали трудности с первоначальной красковосприимчивостью: требуется более 100 оборотов вала машины для того, чтобы форма полностью по всей поверхности восприняла краску; это, естественно, приводит к потере бумаги и времени. Пытались на форму вначале наносить краску вручную, однако это малопроизводительно и трудоемко. Низкая красковосприимчивость характерна и для форм, очувствленных хинондиазидами и проявляемых щелочью. Вероятно, во время проявления на поверхности образуется тонкий олеофильный слой фенолята иона щелочного металла, который и ухудшает восприимчивость краски. Авторы пат. Великобритании 1571682 обрабатывали экспонированный резист на анодированном алюминии смесью органического растворителя, способствующего набуханию поверхностного слоя, пленкообразующего олеофильного полимера и пигмента, например смесью следующего состава, ч. (масс.):

|                    |    |                  |    |
|--------------------|----|------------------|----|
| 4-Метил-2-пентанол | 10 | Карбонат кальция | 4  |
| Асфальт            | 15 | Уголь            | 10 |
| Минеральное масло  | 45 | Уайт-спирит      | 15 |
| Жир животный       | 1  |                  |    |

Пленка олеофильного полимера препятствует появлению олеофобного слоя при проявлении, что резко сокращает число холостых оборотов вала с формой — уже через 5 оборотов достигается нормальная красковосприимчивость. Обработка допускает заключительный термолиз, нанесение на готовую форму водорастворимого защитного слоя натриевой соли сульфированного алкилди-фенилгидроксида с гуммиарабиком. Аналогичные результаты достигнуты на форме, содержащей вместо хинондиазида в смеси с НС хлорид 4-(4-метокси-фениламино)фенилдiazония [пат. Великобритании 1584350].

Красковосприимчивость формы может быть улучшена и путем некоторого изменения структуры НС. Уже в случае использования крезоло-формальдегидной смолы вместо феноло-формальдегидной хорошая печать достигается после 30—35 оборотов вала. При введении в композицию *трет*-бутилфенолформальдегидной смолы красковосприимчивость еще более улучшается [пат. США 4123279]. Уже восьмой оттиск имеет хорошее качество. Удастся напечатать больше оттисков по сравнению с формой, не содержащей в слое *трет*-бутилфенольной смолы.

**Удаление резиста с подложки.** Слой позитивного резиста легче удаляется с подложки, чем негативного. Для удаления резиста используют системы растворителей, особенно органических; например, предлагают смеси ДМАА, ДМФА, 1,1-диоксида тетрагидротифена и его 3-метильного производного [пат. США 4403029] или 1-метил-2-пирролидона, полиэтиленгликоля, 2-(2-этоксизетокси)этанола и пирролидинона [пат. США 4428871]. Растворители могут содержать добавки фенолов, органических сульфокислот, фторидных ионов. Таким растворителем является например раствор метансульфокислоты и фенола в хлорированных углеводородах. Растворители иногда подтраивают подложку и не всегда эффективны, особенно если резистный слой подвергался жестким обработкам. Поэтому предлагается более удобная система для удаления позитивного резиста — 10 %-ный раствор *n*-толуолсульфокислоты в ДМСО. Обработку раствором проводят в течение нескольких минут при 80 °С [пат. США 4304681]. Для снятия резистов с подложки можно применять и электрохимические методы [а. с. СССР 783891].

Так, слой пленочного нафтохинондиазидного резиста РН-7 толщиной 1 мкм на пленке AuGe — Au сушат 30 мин при 90 °С, экспонируют, проявляют, за-дубливают 45 мин при 140 °С, травят подложку, помещают в ванну, содержа-

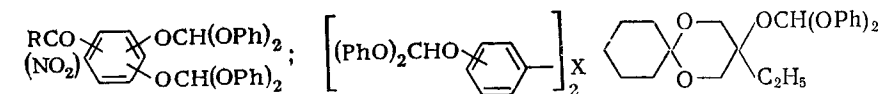
щую 49,5 % этанола, 49,5 % воды и 1 % KCl, подключают пластину к катоду, анод — стальная пластина. При плотности тока 0,5·10<sup>-3</sup> А/см<sup>2</sup> время удаления резиста 14 мин. Это более чем в 5 раз быстрее, чем с использованием растворителей; дополнительная очистка поверхности не требуется. Метод пригоден для работы на *n*- и *p*-полупроводниках, с подслоем металла, на металле, а также в процессе взрывной фотолитографии.

## II. 1.2. Композиции с веществом, генерирующим под действием света кислоту, и с циклическим ацеталем

В последние годы найдены новые светочувствительные компоненты, аналогично нафтохинондиазидам препятствующие растворению в основаниях НС и других полимеров, но после фотореакций при экспонировании гидрофилизующие слой (см. также раздел VI. 1). Этой способностью обладают вещества со связями

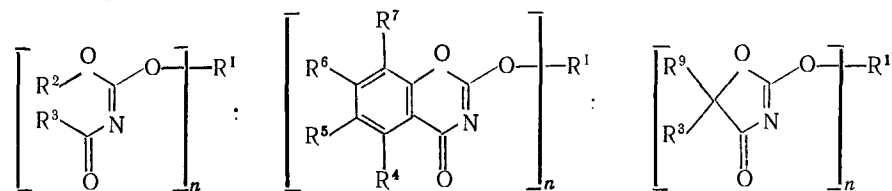
$\text{C}-\text{O}-\text{CHZ}-\text{CH}-$  (где  $\text{Z} = \text{OAr}$ ,  $\text{NRSO}_2\text{Ar}$ ;  $\text{R} = \text{Alk}$ , *N*-фенотиазинил и др.), например бис-2-тетрагидропираниловый эфир бисфенола А или 4,4'-дигидроксидифенилсульфона. Они гидролизуются кислотой, образуемой под действием света трихлорметильным производным *симм*-триазины. В результате в экспонированных местах повышается растворимость в основаниях полимера с кислотными или фенольными функциями и при проявлении создается позитивный рельеф [пат. США 3779778].

Аналогичная система может включать одно из веществ с легко гидролизующейся каталитически кислотой ацетальной группой [пат. ФРГ 2610842], например



где  $\text{X} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$  и др.

или карбонатным остатком [пат. ФРГ 2829512], например

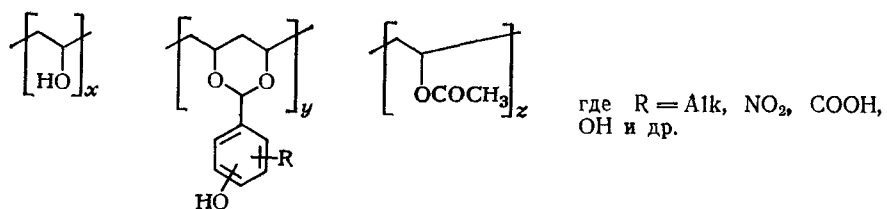


где  $\text{R}^1 - \text{R}^9 =$  разнообразные алифатические, замещенные ароматические и гетероароматические радикалы;  $n = 1 \div 3$

и соединение, способное под действием света генерировать кислоту: соли диазония с донорным заместителем; соли иодония, сульфония, фосфония и других катионов с анионами сильных кислот (см. раздел III. 2); нафтохинондиазид-4-сульфохлорид; полигалогенные производные, например трихлорметилпирены, 2-арил-4,6-бисхлорметил-*симм*-триазины. Компоненты берут в соотношении примерно 5:1. Эту систему совмещают с полимерной основой в соотношении

примерно 1:4 (по массе). В основном используется крезольная НС и смешанный полимеризат ненасыщенных соединений, содержащих кислотные функции (метилметакрилата и метакриловой кислоты, малеинового ангидрида и стирола, винилацетата и кротоновой кислоты), добавляется немного ПВС или ПВА, модифицированных за счет гидроксильных групп, вводятся красители, пластификаторы и другие добавки. Слой композиции на подложке формируют из органического растворителя. Сушку слоя можно проводить при температуре до 120 °С; в отличие от нафтохинондиазидов, достаточно светочувствительны и пригодны для обработок слоями толщиной до 100 мкм. Для экспонирования могут быть использованы любые источники УФ-света и лазеры. Композиция может быть рекомендована и в качестве электронорезиста (см. раздел VII.3.2.2), при этом применяются другие соединения, образующие кислоту. Рельеф проявляют водно-щелочным проявителем, в случае соответствующих подложек его используют для приготовления форм глубокой, высокой и офсетной печати. Для достижения тиража более 50 тыс. экз. офсетную форму прогревают до 230—240 °С. Принципиально аналогичные системы разработаны в пат. ФРГ 2718254, 2928636; европ. пат. 0042562.

Винильный ацеталированный полимер с ММ 300—2600 в смеси со светочувствительной солью диазония дает при проявлении щелочью окрашенный позитивный рельеф [пат. США 4374193]:



Очевидно, кислота — продукт фотолиза диазония, гидролизует ацеталь; растворимость в щелочах полимера, таким образом, повышается как за счет разрушения ингибитора, так и в результате гидрофилизации из-за распада ацеталей. В защищенных от света участках при щелочной обработке диазоний отверждает полимер и в результате сочетания с фенольным компонентом образует краситель.

### II.1.3. Композиции с фотоокислителем и дигидропиридином

Светочувствительная система, разработанная фирмой Dupont (США) [пат. США 4271260], состоит из замещенного 1,4-дигидропиридина, например 2,4,5-триметил-3,5-дикарбэтокси-1,4-дигидропиридина или 4-пропильного аналога, и гексаарилбисимидазола, например 2-(2-хлорфенил)-4,5-дифенилбисимидазола, взятых в соотношении 1:2 (по массе). Эта система препятствует растворению в основании НС, смешанных полимеризатов ненасыщенных соеди-

нений, имеющих кислотную функцию, например смеси сополимера этилакрилата, метилметакрилата и акриловой кислоты (молярное соотношение 55:40:15, ММ 26000) и сополимера стирола и малеинового ангидрида (молярное соотношение 5:5), взятых в массовом соотношении 1:3,5. В композицию вводят примерно поровну (по массе) светочувствительные и полимерные компоненты; добавляют около 10 % от общей массы инертного полимера, например полиэтиленоксида. При экспонировании тонкого слоя композиции, вероятно, идет окисление радикалами триарилимидазола дигидропиридина до пиридинового производного. Примеры радикального окисления дигидропиридинов хорошо известны в литературе [47]. Радикал триарилимидазола восстанавливается до аниона имидазольного производного, который при протонировании дает замещенный имидазол. В результате в экспонированной части образуются гидрофильные имидазольные и пиридиновые производные, которые уже не мешают растворению полимера в проявителе — водном карбонатно-бикарбонатном растворе.

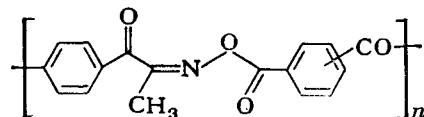
Более простая система включает в качестве светочувствительного компонента только 4-(5-нитро-2-фурил)-1,4-дигидропиридин с заместителями в других положениях ядра, например 2,5-диметил-3,5-дикарб-трет-бутоксипроизводное [пат. Великобритания 1575281; пат. США 4181531; франц. пат. 2388304]. Примерно 20—40 % такого соединения вводят в композицию с полимером, имеющим фенольные (НС) или карбоксильные (например, сополимер малеинового ангидрида со стиролом, 50:50) функции; вводят и добавки: красители, пластификаторы, инертные полимеры и т. д. Композицию наносят из растворителя на алюминиевую подложку (может быть использован и вариант пленочного резиста), получают слой толщиной примерно 20 мкм, однако толщина слоев может достигать и 150 мкм. Экспонируют через шаблон, проявляют водным раствором NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> с добавкой 30 % CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH. Получают хорошую офсетную печатную форму. Композиция может выполнять роль и резиста в производстве микроминиатюрных радиоэлектронных схем. Светочувствительность системы возрастает, если вводить «инициатор» — кетон Михлера, *n*-диметиламинобензальдегид, гексаарилдимидазол и т. д.; вероятно эти добавки выполняют разные функции: одни являются сенсибилизаторами, другие — окислителями. По-видимому, в молекуле нитрофурилдигидропиридина нитрогруппа восстанавливается, а дигидропиридиновый фрагмент окисляется; образуется гидрофильное соединение, не мешающее полимеру растворяться в щелочи. Пути превращения дигидропиридинов в слое требуют изучения. Ранее была предложена аналогичная система с 4-(2-нитрофенилом) в замещенном дигидропиридиновом ядре [пат. ФРГ 2242106]. Полимерной основой служили гидроксипропил- и гидроксизтил целлюлоза, НС; системы с 3- и 4-нитрогруппами не были светочувствительными. В целом светочувствительность композиций у соединений с нитрофенильными группами ниже, чем у

соединений с фурановыми аналогами; при этом у первых хуже и дифференциация растворимости фотолизированных и неэкспонированных участков.

## II. 2. СИСТЕМЫ, СОЗДАЮЩИЕ РЕЛЬЕФ В РЕЗУЛЬТАТЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПОЛИМЕРА

### II. 2.1. Композиции с веществом, генерирующим под действием света кислоту, и с неустойчивым полимером

Позитивное изображение шаблона может быть получено в результате фрагментации основной цепи пленкообразующего полимера в местах действия света и удаления низкомолекулярных фракций с экспонированных участков, например, с помощью растворителя. Дельзене и Ларидон синтезировали полимеры, содержащие фрагменты эфира оксима в основной цепи [пат. США 3558311]:



Во время длительного экспонирования слоя полимера протекал гидролиз этих фрагментов, что разрушало полимер и создавало позитивное изображение шаблона после проявления [48]. Полимеры

со связями  $\text{—CH—O—CH—O—Ag}$  и  $\text{—CH}_2\text{—CONH—}$ , введенные в слой, гидролизировались кислотой, генерированной действием света на другие компоненты. После щелочного проявления образовывалось позитивное изображение шаблона [пат. США 3779778].

Полиальдегиды, в частности полиацетальдегид каталитически разрушаются кислотами, которые генерируются действием света. В пат. США 3915704 совмещают полиацетальдегид (разрушаемый полимер), поливинилбромид или другие поливинилгалогениды (генерирующие кислоту путем фотодегидрогалогенирования), один из окислителей — акцепторов электронов (галогенанил, тетрацианхинодиметан, 2,4,7-тринитрофлуоренон, тетрацианэтилен) и не смешивающийся с ними ПМА или ПС. Первые три компонента берут в соотношении  $50 : 75 : 50 : 25 : 2,5 : 1,25$ . В присутствии окислителя предотвращается рекомбинация первичнообразовавшихся при фотолизе радикалов полимера и радикалов галогена, что приводит к дегидрогалогенированию;  $\text{NH}_4\text{I}$  каталитически разрушает полиацетальдегид. ПМА или ПС препятствуют диффузии кислоты в другие неэкспонированные участки, что улучшает разрешение. Слой композиции создают из растворителя — ТГФ на различных подложках, его толщина примерно 40 мкм. Хотя экспонирование предлагают проводить светом с длиной волны менее 300 нм, работу с композицией предпочитают вести в помещении, защищенном от

солнечного света. В результате экспонирования наблюдается резкая усадка слоя по рисунку шаблона, его липкость и малая прочность.

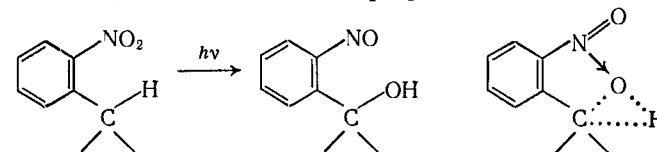
Авторы патента США 3915706 полагают, что акцептором водорода от связи  $\text{C—H}$  основных цепей полиальдегида и поливинилгалогенида служит возбужденное состояние вводимого в систему карбонильного или нитропроизводного, например бензофенона или нитробензола; в первом случае образуется радикал полимера, способный термически разрушаться, во втором — после ряда последовательных стадий выделяется  $\text{HNaI}$ . Первоначальная композиция, наносимая на подложку слоем толщиной в несколько микрометров, полупрозрачна, экспонированные места просветляются.

Как известно [49—51], возбужденные состояния ароматических карбоновых кислот и фенолов на несколько порядков более сильные кислоты, чем основные состояния. Эта особенность возбужденных состояний, например  $\beta$ -нафтола ( $\Delta pK_a \approx 10^7$ ), использована для создания рельефных позитивных изображений за счет расщепления основных цепей полиальдегидов, в частности полиацетальдегида, сильной кислотой, возникающей под действием света. В композицию из 100 ч. полиальдегида и 5 ч.  $\alpha$ - или  $\beta$ -нафтола дополнительно вводят инертный термопластичный полимер, например ПММА; экспонирование микронных слоев ведут светом с длиной волны менее 300 нм. Материал фотолизированных участков слоя оказывается более липким, более пластичным, чем исходных участков, и легко переносится на другую подложку, например на бумагу (см. раздел VI. 5).

### II. 2.2. Композиции с полимером, содержащим o-нитробензильные группы

#### II. 2.2.1. Превращения за счет боковых цепей полимеров

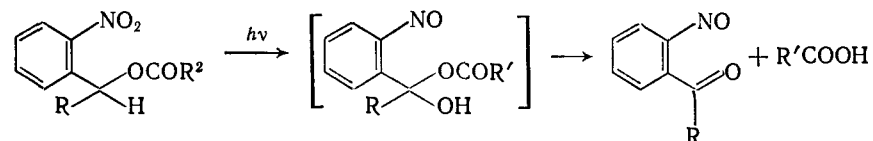
Ароматические нитросоединения, содержащие в орто-положении атом углерода со связью  $\text{C—H}$ , способны под действием света восстанавливать нитрогруппу до нитрозогруппы, а атом углерода окислять до гидроксипроизводного [52]:



По-видимому, потенциальная поверхность возбужденного состояния хромофора  $\text{NO}_2$  взаимодействует с электронным облаком связи  $\text{C—H}$  таким образом, что результатом потери энергии возбуждения оказывается внедрение атома хлорода в связи  $\text{C—H}$ .

Дальнейшая судьба гидроксильной функции зависит от природы других заместителей у атома углерода. Из o-нитробензальдегида образуется o-нитрозобензойная кислота; из эфиров 2-нитро-

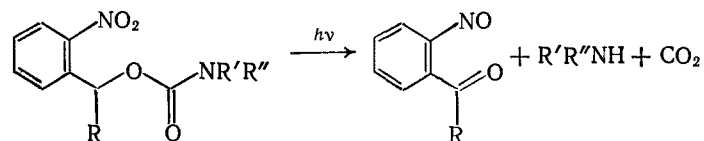
бензилового спирта и его производных на первом этапе должен образоваться кислый эфир кетала (или ацетала), однако он термически неустоек и распадается с образованием нитрозоарилкетона (альдегида) (см. раздел VI.1.1) и соответствующей кислоты (бензойной, уксусной, малеиновой, толуолсульфокислоты и др.) [53]; квантовые выходы образования кислот составляют примерно 10 %:



где R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>, COCH = CHCOOH, SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>-n и др.

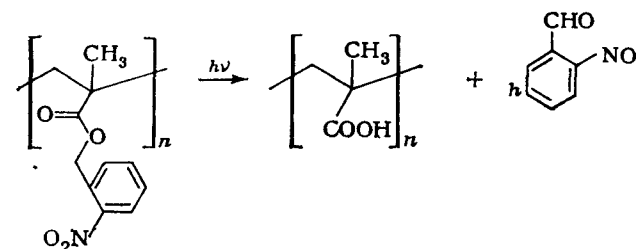
Благодаря такому расщеплению *o*-нитробензильный остаток используется как защитный для концевых карбоксильных групп [54].

Расщепление связей и образование кислот, а также нитрозопроизводных под действием света является химической основой процессов создания рельефов при экспонировании слоев с такими соединениями. Образовавшаяся при экспонировании нитрозобензойная кислота катализирует сшивание многих полимеров, в том числе и резольной смолы [пат. Великобритании 2100872]; выделяющиеся при фотолизе *o*-нитробензиловых эфиров кислоты, а из образующихся карбаминовых кислот — амины могут термоотверждать эпоксисоединения. Эти реакции позволяют создать негативные резистные слои, в том числе и для пленочных материалов [пат. США 4035189; пат. ФРГ 2309062];



*o*-Нитробензилакрилат имеет максимум поглощения при 261 нм. Экспонирование тонкого слоя сополимера 40 % *o*-нитробензилакрилата и 60 % метилметакрилата с добавкой трикрезилфосфата привело к *o*-нитрозобензальдегиду и акрилатному полимеру с кислотными функциями. Эта кислота растворима в щелочи, благодаря чему был получен на подложке олеофильный позитивный рельеф [пат. США 3849137; пат. ФРГ 2150691], который используют как копировальный слой, не требующий применения лаков. Аналогичные композиции рекомендуются и для создания фоторезистов для микроэлектроники. В последующих разработках — сополимер *o*-нитробензилакрилата, алкилакрилата и метилметакрилата совмещали с небольшим количеством триметилпропана, этерифицированного β-этилениминопропионовой кислотой, или изоцианата. Экспонированные участки слоев композиции толщиной 50 мкм не растворялись в органических растворителях и обладали более высокой адгезией к подложке, чем исходная система [пат. ФРГ

2242394; пат. США 3926636]:



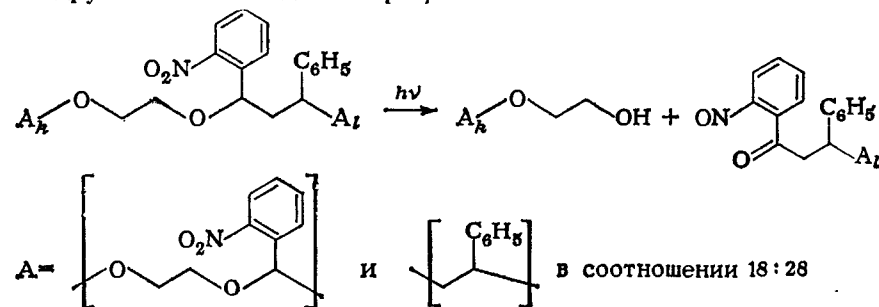
Квантовый выход расщепления эфира приближается к 1, в целом светочувствительность слоя не хуже, чем у нафтохинондиазидных фоторезистов; слой отличается большой термостойкостью, однородностью, он не окисляется кислородом [53]. Следует отметить, что при больших временах экспонирования первично образовавшийся *o*-нитрозобензальдегид дает окрашенные азопроизводные, фильтрующие свет; по-видимому, светочувствительность системы не удастся в заметной степени регулировать добавкой сенсibilизаторов или тушителей.

На основе эфиров *o*-нитробензилового спирта и его производных могут быть получены светочувствительные пленкообразующие полимеры и сополимеры с различными свойствами. Примеры таких систем, включающий полициклические, гетероароматические и замещенные *o*-нитробензильные соединения и сополимеры их эфиров с ненасыщенными кислотами, приведены в пат. США 3849137 и пат. ФРГ 2150691. На подобной основе разработан также и пленочный фоторезист [пат. ФРГ 2922746]. Его получают, например, из сополимера 40 ч. *o*-нитробензилакрилата, 54 ч. метилметакрилата, 1 ч. акриловой кислоты и 1 ч. азодиизобутиронитрила, добавляя пластификатор и черный краситель. Экспонированная часть несколько выцветает, что обеспечивает хороший цветовой контраст. Проявляют водно-органическим раствором триэтанолamina. Резист хорошо выдерживает травление кислотой, растворами FeCl<sub>3</sub>, CuCl<sub>2</sub> и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, а также в щелочах; он может быть использован и как гальванорезист.

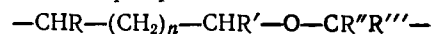
### II.2.2.2. Превращения за счет основных цепей полимеров

В 1966 г. группа исследователей обнаружила, что поливинил-*o*-нитробензаль гораздо более светочувствителен, чем изомеры с *m*- и *p*-нитрогруппами; это связывали с внутримолекулярным редокс-процессом за счет *орто*-заместителей [55]. Поливинил-*o*-нитробензаль, наряду с ацетатами ПВС и ряда *o*-нитроформильных производных ароматических соединений, еще в 1957 г. был предложен чехословацкими авторами в качестве материала для создания печатных форм [пат. ЧССР 95637]. Благодаря реакции с *n*-толуидином, который с нитрозосоединением дает окрашенное азопроизводное, удалось непосредственно доказать образование при фотолизе поливинил-*o*-нитробензала нитрозосоединения [56].

При катионной сополимеризации стирола и 2-(*o*-нитрофенил)-1,3-диоксолана был получен сополимер с соотношением звеньев 18:28. Поскольку *o*-нитрофенильная группа связана здесь непосредственно с основной цепью полимера, можно было ожидать в результате индуцированного светом редокс-процесса распада цепи и соответствующего понижения ММ; к сожалению, ни того, ни другого не наблюдалось [56]:



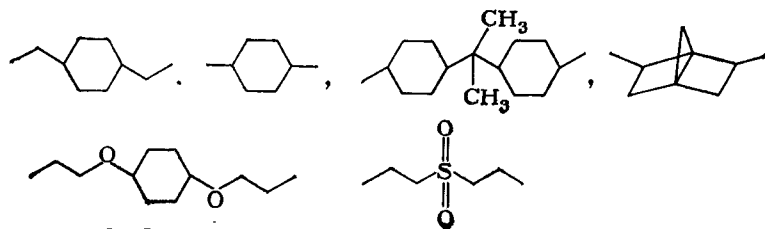
В пат. США 3991053 описаны термически стабильные полигидроксиметиленовые полимеры, для которых также можно было ожидать расщепления цепи при фотолизе:



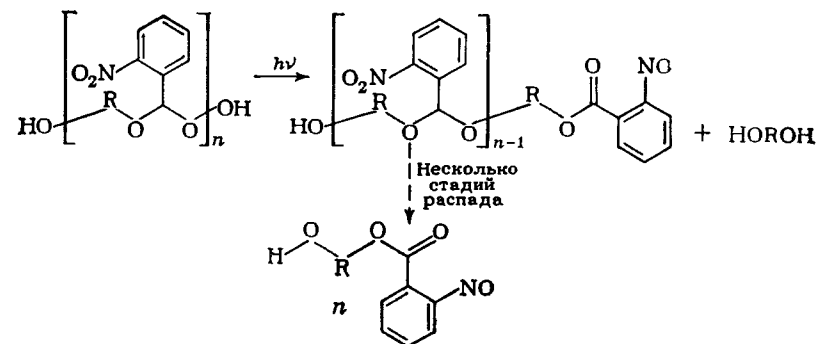
где R и R' = *o*-нитрофенильные или полинитрофенильные группы; R'' и R''' = H или Alk C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>.

Действительно, при экспонировании на окисленном алюминии слоев этих полимеров наблюдался редокс-процесс и образовывались низкомолекулярные фрагменты; их дальнейший распад ускоряется нагреванием до 170 °С, при этом проявление рельефа лучше всего достигается 20 %-ным раствором KOH в изопропиловом спирте при комнатной или повышенной до 70 °С температуре. Получают позитивный рельеф, используемый для создания печатной формы в полиграфии. Из-за образования альдегидных функций при распаде полимера экспонированный слой дает реакцию серебряного зеркала с реактивом Толленса, образуется позитивное металлическое изображение, которое, в частности, может быть катализатором омеднения из восстановительной ванны.

В пат. США 4086210 и франц. пат. 2351435 получены полиацетали *o*-нитробензальдегида и ряда гликолей HOROH [57], где R равно:

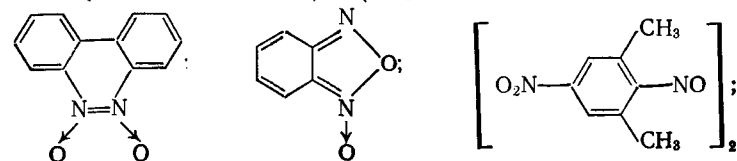


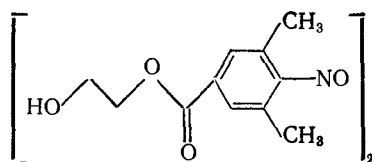
Полиацетали ацилировали по концевым группам бензоилхлоридом, терефталойлхлоридом. Некоторые из полимеров оказались слишком вязкими для того, чтобы образовывать пленки, другие были нанесены из растворов на поверхность алюминиевых пластин. При экспонировании и проявлении органическим растворителем были получены позитивные рельефы, полимерная часть которых хорошо воспринимала печатную краску. В качестве сенсibilизатора применялся ксантон, он в несколько раз увеличивал светочувствительность слоя. Образование изображения возможно благодаря фотораспаду полимеров по следующей схеме:



### II.2.2.3. Другие превращения

Известно, что нитрозосоединения (но не их димеры) ингибируют радикальную полимеризацию ненасыщенных соединений (например, [58]). Именно поэтому Небе [пат. Великобритании 1448047, 1480297; пат. США 4029505] предложил вводить нитрозодимеры в фотополимеризующие композиции, имеющие обычные области применения. При экспонировании светом с длиной волны до 380 нм в местах фотолиза образуются соединения, препятствующие полимеризации — создается «фоторезерв». Предполагается, что это мономерные нитрозосоединения, хотя это установлено не во всех случаях. Последующее сплошное облучение светом с длиной волны более 380 нм (и поэтому не дающим мономера нитрозосоединения) отверждает композицию на остальных участках. Проявление позитивного изображения шаблона достигается использованием растворителей, а также тонеров, которые адсорбируются только на незаполимеризованных участках слоя. Рекомендуется большой список димеров нитрозосоединений, вводимых в композицию в количестве до 10 %, среди них предпочтительны ароматические производные, поглощающие при 320—380 нм, и в частности, приведенные ниже: (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=CHNO)<sub>2</sub>; (*n*-трет-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=CHNO)<sub>2</sub>





Эта область спектра пропускается полиэтилентерефталатной пленкой — обычным материалом для изготовления пленочных резистов. Как основа для создания полимерной части слоя применяются различные акрилатные мономеры и олигомеры. Для иницирования фотополимеризации применяется большой набор разнообразных веществ, в частности карбонильные соединения, например 2,7-ди-*трет*-бутилфенантренхинон.

Поскольку нитрозосоединения образуются при фоторедокс-процессе рассматриваемых в этой главе *о*-нитросоединений ароматического и гетероароматического рядов, очевидна возможность их использования в аналогичной разработке. В системе Небе образование мономера нитрозосоединения из димера термически обратимо, поэтому второе экспонирование следует проводить непосредственно после первого; выбирают такие нитрозосоединения, которые медленнее димеризуются. Образование же нитрозосоединений при фотоллизе *о*-нитросоединений необратимо, что дает преимущества перед системой Небе.

Для фотополимеризации ненасыщенных соединений требуется добавка инициатора, например фоторедокс-системы с красителем. Если в такую композицию вводить производные 5-нитро-*о*-толуиловой кислоты, то в местах, экспонированных УФ-светом, полимеризация подавляется, по-видимому, в результате образования нитро-производных. Видимый свет отверждает остальные участки слоя [пат. США 3556794].

В пат. США 4198242 и европ. пат. 0103197 к ненасыщенным соединениям — акрилатам полиолов, акрилоильным производным полиаминов, виниловым эфирам дикарбоновых и дисульфокислот — добавляют до 0,7 % *о*-нитропроизводного; предлагается ряд ингибиторов — резервантов, среди них *о*-нитробензиловый спирт, *о*-нитробензальдегид, *о*-нитростирол и их 4,5-диметоксипроизводные; 2,4-динитробензальдегид, 2-нитрокумол и др. Для повышения растворимости резервантов в воде заместители в их ароматических ядрах могут содержать карбоксильные или гидроксильные группы. Фотоинициаторами полимеризации служат производные кетонов, хинонов (фенантренхинон); димеры 2,4,5-триарилмидазола + донор водорода + сенсibilизатор, поглощающий в видимой области спектра; эфиры бензоина и др. Вводится инертная полимерная добавка, например, ПММА, сополимеры метилметакрилата и акриловой кислоты и др. Композицию наносят на подложку с помощью растворителя. Первое экспонирование через шаблон осуществляется светом с длиной волны от 200 до 380 нм, меньшие частоты не мешают экспонированию, возможно использование при этом и покровной терефталатной пленки, поскольку она пропускает доста-

точное для фотолиза нитросоединений количество света с длиной волны более 366 нм. Второе сплошное экспонирование следует проводить светом с длиной волны более 380 нм, т. е. за пределами поглощения светочувствительного нитросоединения. Так получают позитивное изображение шаблона. Если проводить одно экспонирование через шаблон светом с длиной волны более 380 нм, то получается негативное изображение шаблона. Проявляют рельеф органическим растворителем, водно-щелочным раствором, если полимер в нем растворим, или покрывают тонером, адсорбирующим с неполимеризованной частью слоя.

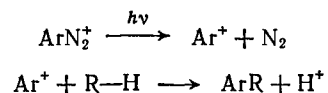
### Глава III

## НЕГАТИВНЫЕ ФОТОРЕЗИСТЫ НА ОСНОВЕ ОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

### III. 1. ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ

#### III. 1.1. Низкомолекулярные соли диазония

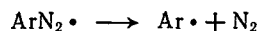
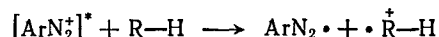
Соли арилдиазония способны вступать в фотохимические реакции, большинство которых в конечном итоге приводит к продуктам, не содержащим диазоазота. Если потенциал ионизации растворителя или вещества среды велик, то при фотоллизе соли диазония образуют продукты замещения диазогруппы остатком растворителя (среды); их появление связывают с ионным распадом арилдиазония:



С помощью флеш-фотолиза наблюдали арильные катионы, образованные преимущественно из 4-диалкиламинофенилдиазониев; их строение отвечает частице с одним электроном на  $sp^2$ -гибридной орбитали  $C^1$  и одним электроном в  $\pi$ -системе [1]. Наиболее эффективно идет фотолиз при освещении в главной полосе спектра диазония, которая отвечает заселению второго возбужденного синглетного состояния [2].

В средах с активными электронодонорами первой стадией фотопревращений арилдиазония является перенос электрона, возможно, с образованием диазенильного радикала. Его не удалось строго доказать, хотя существует мнение о реальности этой частицы. Арилдиазенильный радикал отщепляет азот и дает арильный радикал, который во многих случаях идентифицирован. Последний, отрывая водород от вещества среды, дает продукты восстановления диазосоединения. Они гладко образуются, например, при фотоллизе арилдиазониев в спиртах. Радикальный фотораспад

солей диазония может быть цепным [3]:



У арилдиазониев с сильными электроноакцепторными заместителями из-за больших окислительных свойств преобладает радикальный путь распада; у них квантовый выход выделения азота меньше, чем у солей диазония с донорными заместителями в ядре; у разных диазониев он колеблется в пределах от 0,1 до почти 1,0, если распад нецепной. Различную фотохимическую активность *n*-NO<sub>2</sub> и *n*-(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N-производных связывают с неодинаковой электронной природой их первого возбужденного состояния [4]. Известны добавки, которые промотируют фоторазложение солей диазония, например, в твердой фазе эффективны соли замещенного в ядре N,N'-диметиланилина [европ. пат. 0043716].

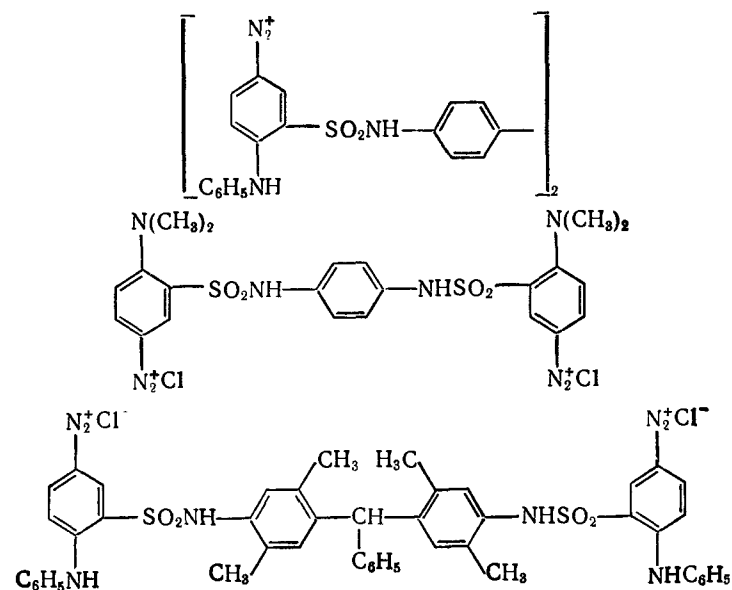
Фотолиз арилдиазониев в различных полимерах приводит к изменению их свойств, в большинстве случаев — к понижению растворимости. Это связывают со сшиванием полимеров. Полагают, что образовавшиеся из арилдиазониев радикалы могут инициировать цепную полимеризацию [см. например, 5; пат. ГДР 206436]. Такое «дублирование» полимеров продуктами фотолиза солей диазония давно нашло применение при создании копируемых материалов. Для этого на какой-либо подложке создают из раствора тонкий слой соли арилдиазония и полимера; после фотолиза через шаблон экспонированные участки слоя чаще всего теряют растворимость, что позволяет при жидкостном проявлении получать рельеф, отвечающий негативу шаблона. В случае олеофильного и механически прочного рельефа гидрофильных незащищенных слоев подложки получают печатную форму для плоской (офсетной) печати; если рельеф стоек к травлению, то он может служить резистом для изготовления форм высокой и глубокой печати на би- и триметалле, а также в радиоэлектронике при создании интегральных схем. Слой на подходящей подложке готовят вне производства, и готовые к экспонированию пластины («предварительно очувствленные пластины») могут храниться до момента применения от нескольких месяцев до нескольких лет. Вследствие доступности, дешевизны, относительной простоты и надежности в работе предварительно очувствленные пластины на солях диазония, особенно на полимерных («диазосмолах»), нашли широкое применение для создания форм плоской, глубокой и высокой печати.

Очевидно, свойства слоя и готовых форм на его основе (лиофильность, адгезия к подложкам, механические характеристики, тиражеустойчивость, сохранность исходных пластин, уровень сложности при работе) зависят главным образом от строения двух основных компонентов — соли диазония и полимера. Поэтому их химии, технологии и другим вопросам посвящено большинство патентуемых технических разработок.

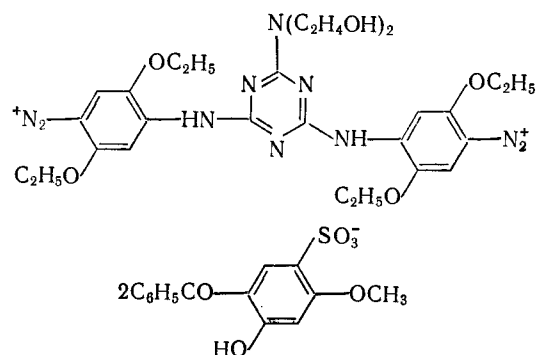
Применяемые соли диазония, как правило, чувствительны к длинноволновому УФ- и ближнему видимому свету. Поэтому работы с неэкспонированным и непроявленным материалом проводят при неактивном желтом освещении. Поскольку полимеры и подложки обычно также не окрашены, то для цветового контраста подложки и слоя в него вводят краситель. Для того чтобы сразу после экспонирования создать ясный цветовой контраст между фотолитованными участками и исходным слоем, в него вводят еще и индикаторный краситель-основание, который резко меняет цвет при солеобразовании с кислотой, выделяющейся при фоторазложении диазосоединения. Рекомендуются красители с зоной перехода при pH от 2 до 5, среди них *n*-фенилазодифениламин, Метилоранжевый, Бромфеноловый синий, Крезоловый красный, Феноловый красный и т. д. Красители выбирают с учетом строения аниона и катиона светочувствительного диазосоединения [пат. Великобритании 1041463, 2100874].

Кроме красителей, в слой можно дополнительно вводить стабилизаторы, сенсibilизаторы, пластификаторы, ПАВ, наполнители, кислоты.

Относительно простые соли диазония при фотолизе могут давать полимерные продукты, образующие достаточно стабильные рельефы. Так, смесь хлорцинката 4-диазодифениламина или 2-диазокарбазола с 5—10 % (по массе) поливинилфосфоновой кислоты на подготовленной алюминиевой подложке дает после фотолиза и проявления водой с добавкой гуммиарабика хорошую негативную печатную форму [пат. США 3179518; пат. Великобритании 1019919]; одновременно патентуются и бисдиазосоединения с сульфонамидными группами:



Для сшивания в слоях различных полимеров фирма Fuji (Япония) патентует соли бисдiazония на основе *симм*-триазина [например, пат. Великобритании 1460978]:



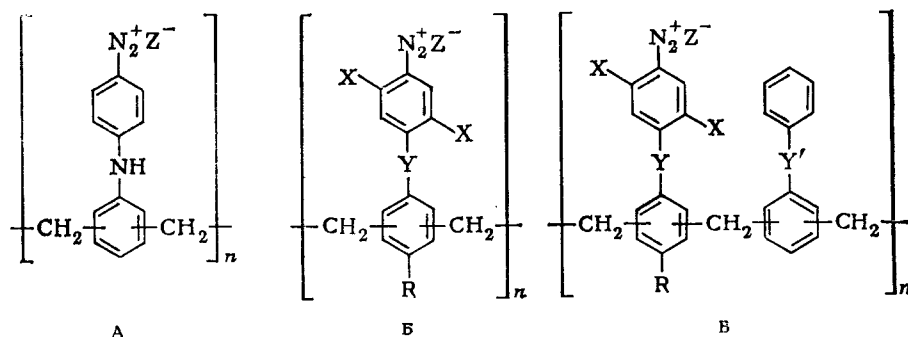
Сочетание относительно простой по строению высокочувствительной соли diaзония, имеющей *n*-диалкиламиногруппу в ядре, с красителем-сенситизатором обеспечивает фотополимеризацию ненасыщенных соединений, например акриламида и его производных [пат. ФРГ 1235742]. Таких фотополимерных систем известно множество.

### III. 1.2. Диазосмолы

Соли diaзония, в которых diaзогруппа связана с арилом высокомолекулярного соединения, пытались получить по обычной схеме нитрованием арилированных полимеров, восстановлением нитрогрупп, diaзотированием полиамина. В случае феноло-формальдегидных смол такие синтезы привели к малоустойчивым соединениям. Однако некоторые diaзосоединения [см. примеры в пат. США 2679498; пат. ПНР 71709] удалось конденсировать при невысоких температурах ( $\sim 40^\circ\text{C}$ ) с альдегидами или кетонами и получить желаемые высокомолекулярные продукты.

Судя по патентной литературе, в слоях чаще всего используют продукты конденсации в среде сильных минеральных кислот *n*-дiazодифениламина с формальдегидом — diaзосмола типа А. Ее применяли для отверждения слоя животного клея еще в 1931 г. [пат. США 2100063]. Конденсацию проводят в концентрированных  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [пат. США 2063631, 2679498, 2922715, 2946683, 3050502],  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [пат. США 3235384; пат. ФРГ 1214086],  $\text{HCl}$  [пат. США 3277074]. В концентрированных  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в результате реакции получают вязкую сиропообразную массу, которую можно использовать непосредственно без выделения смолы [например, пат. США 3396019, 3235384]. Для получения твердой смолы реакционную массу в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  смешивают со спиртом и это приводит в конечном итоге к diaзосмолу в виде желтоватого аморфного порошка, в которой сульфат-анион может быть легко заменен другими анионами путем осаждения труднорастворимого сульфата. Более всего реко-

мендуются конденсаты, получаемые в  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [пат. США 3311605, 3406159].



где  $R = \text{CH}_3, \text{H}$ ;  $X = \text{CH}_3\text{O}, \text{C}_2\text{H}_5\text{O}, \text{H}$ ;  $Y = \text{O}, \text{S}$ ;  $Y' = \text{O}, \text{S}, \text{CH}_2$ , связь;  $Z$  отвечает анионам сулфо-, фосфорных и карбоновых кислот.

Диазосмолы, в частности типа А, сочетают свойства пленкообразующего полимера и светочувствительного компонента. Для нанесения их на бумажные, пленочные полимерные или металлические (Al, Zn) подложки используют гидрофильные адгезионные подслои [пат. США 2922715], одновременно защищающие diaзосмолу от нежелательного контакта с металлом; подслоем может служить оксид алюминия, полученный анодированием алюминия, неорганические соединения, например силикаты [пат. США 2714066]; патентуются различные полимеры [см., например, США 3373021, 3808004]. Покрытые силикатами алюминиевые подложки приобретают отрицательный заряд, что делает возможным прокрашивание их поверхности катионными красителями; при проявлении водой с добавкой ПАВ экспонированного слоя diaзосмолы краситель удаляется с пробельных элементов, и визуализируется рельеф (ср. крашение анионными красителями, описанное в пат. США 3280734) [пат. США 4277555].

Анодирование алюминия может быть выполнено после нанесения подслоя кремниевой кислоты и ее солей, гексафторцирконовой кислоты и ее солей, при этом возможно и создание «сэндвича»: подслой  $\rightarrow$  анодирование  $\rightarrow$  подслой [пат. Великобритании 1566997]. Такое изменение последовательности обработок алюминиевых подложек перед нанесением любого светочувствительного слоя резко улучшает качество печатной формы. На адгезионный слой до светочувствительной diaзосмолы может быть нанесена *n*-хлорбензолсульфокислота; этот промежуточный слой увеличивает время хранения предварительно очувствленной пластины; аналогичный эффект достигается, если *n*-хлорбензолсульфокислоту вводят в слой diaзосмолы [пат. США 4230492].

Диазосмолы образуют на подложке слои толщиной до 2 мкм, их наносят из водного раствора. Время экспонирования через шаблон такого слоя минимально, проявление осуществляют водой или водной эмульсией ПАВ с добавкой этанола. На примере слоя из

собственно диазосмолы А показано, что использование при проявлении буферных водных слабощелочных систем с органическим основанием (например, солью аминобензойной кислоты), ПАВ и этанола позволяет получать более высокотиражные формы, чем при проявлении водной эмульсией без стабилизации pH [пат. Великобритании 1603700]. Наряду с этим найдено, что эффективность проявления резко возрастает, если водный проявитель содержит щелочные или аммониевые соли анионных ПАВ — сульфокислот алканов, гидроксиалканов или алкиларенов [европ. пат. 0051081]. Учаски негативного рельефного изображения более олеофильны, чем неэкспонированного слоя [пат. США 2667415]. Образующийся рельеф отличается высоким разрешением.

Однако изготовленные таким образом формы для офсетной печати гигроскопичны, на них остаются отпечатки пальцев, кроме того, из-за низкой механической прочности и малой масложиростойкости они отличаются недостаточной тиражеустойчивостью.

Разработки фоточувствительных слоев на основе диазосмол для изготовления печатных форм касаются систем с добавками других полимеров, которые должны улучшать весь комплекс эксплуатационных свойств предварительно очувствленных пластин и готовых форм из них. При этом патентуются как двух-, так и однослойные системы; для создания вторых диазосмола должна хорошо совмещаться с олеофильными полимерами, т. е. обладать повышенной гидрофобностью.

С целью получения гидрофобных диазосмол анион  $ZnCl_2^-$  конденсата *n*-диазодифениламина с формальдегидом заменяют анионами гексафторфосфата [пат. Великобритании 1583464], тиоцианата, дихромата, фторобората, фосфомолибдата; кислот с длинной углеродной цепью: бензол-, *n*-толуол-, мезитилен-, нафталин-, бутилнафталин-, пропилнафталинсульфокислот, часто 2-гидрокси-4-метоксибензофенон-5-сульфокислоты [например, пат. Великобритании 2057704], а также 5-сульфосалициловой, 5-сульфокрезотиновой, додецилбензолсульфокислоты и др. [пат. США 4282301; пат. Великобритании 1388038, 1548344].

Предварительно очувствленные формы на основе диазосмолы А имеют ограниченный срок хранения, не превышающий 1,5 года. Предложено использовать для стабилизации смолы типа А комплексы с полигидроксисоединениями, в частности с тетрагидроксibenзофеноном [пат. США 3591575]. Однако этот стабилизатор не дает оптимальных результатов. Рекомендуется использовать с этой целью добавки различных карбоновых кислот (например, щавелевой), аминокислот — аспарагиновой, аланина, аргинина, метионина и др. [европ. пат. 0089507], а также ароматических кислот, в том числе бензойной, нитробензойной, диаминостильбендисульфокислоты и др. [пат. ФРГ 3306963].

В пат. США 4299907 [см. также франц. пат. 2385123] предлагается использовать конденсаты Б (предпочтительно  $R=CH_3$ ;  $X=C_2H_5O$ ;  $Y=S, O$ ;  $Z$  = анион 2-гидрокси-4-метокси-5-сульфокислоты бензофенона, гидрохинонсульфокислоты, 4-ацетилбензойной

кислоты, сульфодиметилизофталата). Эти конденсаты известны давно [см., например, пат. США 2667415, пример 4], в данной работе их синтезируют в 98 %-ной  $H_2SO_4$  при  $32 \pm 2^\circ C$  на основе соответствующих солей диазония — производных дифенилсульфида или дифенилоксида и параформа. Печатные формы на основе диазосмол типа Б хранятся до 5 лет без потери качества.

Для улучшения качества рельефа соли различных диазониев, в особенности замещенных диазодифениламинов, конденсируют с формальдегидом и ароматическими соединениями различного строения, чаще с замещенными диарилсульфидами, -оксидами, -метанами, диарилами, при температуре до  $40^\circ C$  в 80—100 %-ной  $H_3PO_4$  (диазосмолы типа В); в конденсацию вместо  $CH_2O$  можно вводить метилольные производные (пат. США 3867147). Конденсаты обычно имеют ММ порядка 2000, их состав близок к эквивалентному соотношению обоих исходных ароматических компонентов. Они осаждаются из раствора в виде солей с различными анионами, на практике предпочитают использовать соли арилсульфокислот. Конденсаты образуют высокочувствительные олеофильные пленки, после экспонирования проявляемые водой с добавкой ПАВ или спиртов; они рекомендованы для создания печатных форм, обладающих лучшими характеристиками, чем печатные формы на основе диазосмол типа А, как маски при травлении подложек и промежуточные шаблоны в радиоэлектронике. [пат. США 3679419, 3849392, 3867147; пат. ФРГ 2024243, 2024244; пат. Великобритании 1302717, 1312925, 1312926, 1359522; европ. пат. 0096326].

Эти новые диазосмолы хорошо совмещаются в слоях с гидрофильными и гидрофобными полимерами [пат. США 3867147] и образуют комплексом других ценных свойств. Например, композиции таких диазосмол и сополимеров стирола и малеиновой кислоты, винилацетата и кротоновой кислоты, бисфенола А и эпихлоргидрина применяют для создания высокостойких при травлении рельефов [пат. ФРГ 2019426, 2034654]. Для совмещения с ПВС, содержащими добавки сополимеров винилацетата, или оксиэтилцеллюлозой, а также с другими полимерами гидрофобную диазосмолу синтезируют из 3-метокси-4-диазодифениламина и  $[4-CH_3OCH_2C_6H_4]_2X$ , где  $X=O, S, CH_2$ , связь. Получают в результате высокочувствительные слои, проявляемые водой и пригодные для изготовления шаблонов [пат. США 4021243]. Аналогичные диазосмолы придают светочувствительность слоям с реакционноспособной непластифицированной мочевино-формальдегидной и неотвержденной алкидной смолами [пат. США 4301234].

Диазосмолы типа В получают ступенчато: сначала синтезируют в кислоте олигомер из  $RArXArR$  ( $X$  = связь,  $O, S, NH, SO_2$ ;  $CO, COCO, R=HOCH_2, CH_3OCH_2, CH_3COOCH_2$ ) без или с применением формальдегида, который затем вводят в реакцию с *n*-диазодифениламином или его алкоксизамещенными. Такая диазосмола в несколько раз более светочувствительна, чем полученная одноступенчатым синтезом [пат. США 4436804].

### III.1.2.1. Двухслойные композиции, дающие негативное изображение

При изготовлении форм офсетной печати после проявления слоя диазосмолы на печатающие элементы наносят упрочняющий полимер, улучшающий механические свойства рельефа. Для выбора подходящего пленкообразующего был испробован большой круг веществ и способов их нанесения [пат. США 2754279, 3313233], среди них до сих пор весьма популярен гуммиарабик. Его раствор в воде с добавками может служить проявителем слоев не только собственно диазосмол, но и композиций с другими полимерами; после проявления форму упрочняют лаком также с гуммиарабиком или другим близким по строению полимером. В производственных условиях часть диазогрупп материала экспонированных участков слоя остается нефотолитованными. Материал этих красковоспринимающих участков образует за счет диазогрупп химические связи с гуммиарабиком, декстрином и др. Тем самым поверхность слоя гидрофилизуется, что ухудшает красковосприимчивость печатающих элементов особенно в начале работы новой формы. Поэтому в соответствии с рекомендациями пат. Великобритании 2056915 проявленный слой обрабатывают раствором в воде с определенным рН активного азокомпонента (ацетоацетанилида, *m*-фенилендиамина, 2,3-дигидроксинафталина), гуммиарабика, ПАВ и тем самым полностью убирают с поверхности печатающих элементов диазосоединение. Вместо азокомпонента рекомендуют также использовать восстановитель — аскорбиновую кислоту, гипофосфористую кислоту. В результате печатная форма при первых оборотах вала полностью воспринимает печатную краску.

Упрочняющую олеофильную смолу (например, эпоксистолу из бифенола А и эпихлоргидрина) можно вводить в эмульсионный проявитель, где она находится в органическом растворителе, в другой фазе — водорастворимый полимер [пат. США 2754279]. Однако работа с такими проявителями также весьма сложна, требует осторожности и высокой квалификации работников.

Ларсон предложил использовать двухслойные, предварительно очувствленные формы, в которых нижний слой создавался диазосмолой, а верхний — окрашенным прочным полимером (поливинилформалем, полиамидом, ПВА, силиконом, эпоксидной смолой и др.) [пат. США 3136637; пат. Великобритании 944276]. При проявлении водно-органической системой полимер удаляется вместе с нижним слоем; такая офсетная форма позволяет получать высокие тиражи отпечатков. В случае эпоксидной смолы для полноты проявления наружный слой должен обладать низкой ММ, что, однако, не позволяет достичь высокой износостойкости форм. Поэтому рекомендуется эпоксидный слой после проявления дополнительно отверждать; он полимеризуется под действием комплекса  $\text{BF}_3 \cdot \text{этанол-амин}$ , который наносят в водно-этиленгликолевом (8:2) растворе; после испарения растворителя форму временно выдерживают при 120—250 °С [пат. США 4292396].

Наконец, было предложено упрочняющий слой отверждать действием света, что привело к двухслойным системам со светочувствительным компонентом в каждом слое. Нижний гидрофильный слой диазосмолы обеспечивает хорошую адгезию к подложке и главное — высокую светочувствительность и возможность проявления водным раствором или эмульсией, верхний печатающий — высокие качественные и количественные характеристики печатной формы или фоторезистного слоя.

Согласно пат. США 3808004, 4133685, 4330611 на диазосмолу наносят фотополимер (циннамоилированную алкидную смолу [см. также пример 69 из пат. США 3849392]; полученный слой требует в несколько раз меньшей продолжительности экспонирования, чем собственно диазосмола, и почти в сто раз меньшей, чем проявляемый эмульсией фотополимер. Его проявление, в отличие от многих фотополимеров, достигается водной эмульсией, образующийся рельеф аналогично фотополимерам весьма механически прочен. Такая форма обеспечивает высокие тиражи отпечатков; рельеф устойчив к действию травителей, что делает возможным его применение как резиста в микроэлектронике. Чтобы сразу визуализировать экспонированные участки, в верхний фотополимерный слой можно вводить прозрачный в длинноволновом УФ-свете фотохромный спиропиран, например 1', 3', 3'-триметил-6-нитроспиро[2Н-1-бензопиран-2,2-индолин] [пат. США 4225661]. Если до 99 % светочувствительного компонента экстрагировать с пластины, покрытой диазосмолой и еще одним слоем фотополимера, например циннамоилированной смолой, то ничтожно тонкий, почти мономолекулярный слой диазония обеспечивает сверхсветочувствительность пластины, пригодной для рельефообразующего экспонирования лазером. Композиция рекомендуется и для создания форм высокотиражной печати на низкосортной бумаге [пат. США 4263392, 4334003].

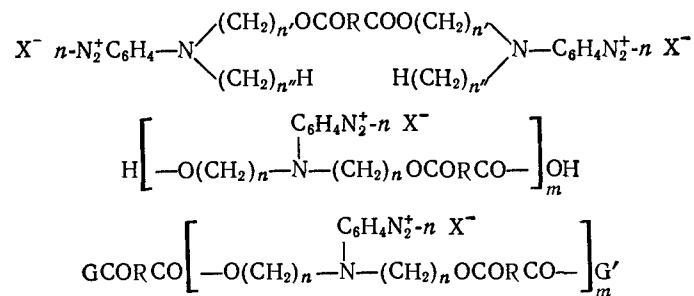
На слой диазосмолы можно наносить компоненты фотополимера из ненасыщенного полиуретана, ацетата-фталата целлюлозы, сенсибилизаторов — кетонов, натриевой соли *n*-фенолсульфокислоты. Обработки включают рельефообразующее экспонирование, которое вследствие кратковременности достаточно лишь для фотолитиза диазосмолы, проявление, интенсивное сплошное экспонирование или нагрев до 200—250 °С с целью отверждения фотополимерного слоя рельефа. Так полученная на алюминии печатная форма позволяет сделать до 400 тыс. хороших отпечатков [пат. США 4233390, 4326018].

Предложено несколько систем, в которых на специально подготовленную алюминиевую подложку наносят упрочняющий адгезионно активный слой, а затем на него светочувствительный. Например, по данным патентов США 4272604, 4272605, первый слой создается акриловым латексом, а верхний — диазосмолой. Предполагается, что диазосмола проникает в нижний слой, что обуславливает при фотолитизе прочное сшивание всей системы и обеспечивает хорошую адгезию к подложке прочных печатающих элементов офсетной формы. Нижний слой на силикатированном алюми-

нии в пат. Великобритании 1588620 формируют из ПВХ или ПВС, ПВП, гидроксиэтилцеллюлозы, иногда с добавкой ПАВ, а верхний — из смеси диазосмолы А и эпоксисмолы, эпоксисмолы и полиуретана. Авторы считают, что светочувствительный слой изначально проницаем для воды, тогда как через поверхность фотолизованной части вода не проникает. Поэтому защищенные от света шаблоном участки, в отличие от экспонированных, удается снять при проявлении водой. В результате получают высокотиражную печатную офсетную форму, обрабатываемую в типографии водопроводной водой.

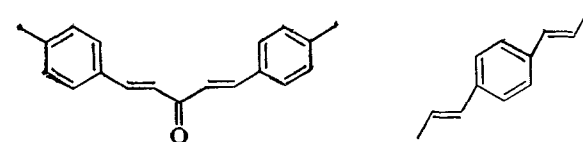
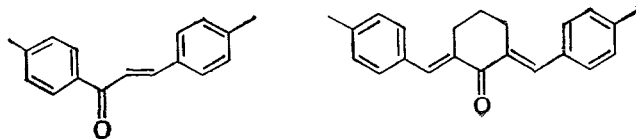
В трехслойной системе на бумагу наносят ПВХ в смеси с  $\text{TiO}_2$  (рутилом), затем на него гидрофильную композицию из  $\text{TiO}_2$  (анатаза), метилол- и эпоксимодифицированного найлона-6, модифицированных диэтаноломином и этиленгликолем мочевино-формальдегидных смол и  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ; третий слой состоит из диазосмолы, полиакриловой смолы с добавкой полиэтиленгликоля. После экспонирования и проявления мыльной водой получают хорошую печатную форму на бумажной основе [пат. США 4232105].

Фирмой Kodak (США) разработан синтез олигомерных бисдиазосоединений, из которых также формируются поверхностные олеофильные элементы светочувствительного слоя, в основе имеющего гидрофильный полимер, например ПВС [пат. США 4215041, 4284705; франц. пат. 2400221]:



где  $\text{G} \neq \text{G}' = \text{OH}$  или  $\text{-O(CH}_2\text{)}_n\text{-N} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{-n X}^- \\ \text{(CH}_2\text{)}_n\text{H} \end{array}$ ;  $m = 2 \div 5$ ;  $n \neq n' \neq n'' = 1 \div 4$ , предпочтительно 2;  $\text{R} = \text{Alkylen C}_1\text{—C}_{12}$ , предпочтительно  $\text{C}_2\text{—C}_6$ , феилен, нафтилен.

Центральной группой в молекулах таких солей диазония может быть также алкенилен или остаток ненасыщенного кетона, способный дополнительно давать димеры при фотолизе:



Для получения офсетной печатной формы бумажную основу, покрытую пленкой терефталата, подвергают действию электрического разряда. Затем на нее наносят последовательно несколько дисперсий:  $\text{TiO}_2$  и воды; ПВС и воды; гидролизованного тетраэтоксисилана (тетраэтоксисилан + вода + 2 %-ный раствор  $\text{HCl}$ ); в заключение покрывают 4,5 %-ным водным раствором соли диазония, сушат, экспонируют, слой с неэкспонированных участков смывают в течение 10 с водой, сушат.

### III.1.2.2. Однослойные композиции, дающие негативное изображение

В большинстве разработок полимерные добавки смешивают в растворителе с диазосмолой [см., например, пат. США 3396019; пат. Великобритании 1280885; пат. ПНР 61695] и эти многокомпонентные системы используют в производстве однослойных предварительно очувствленных печатных форм. На основе гидрофильных новолачных и резольных смол, ПВС и других полимеров удается получать менее устойчивые офсетные формы с пониженной восприимчивостью к гидрофобным печатным краскам [пат. США 2826501]; слои на основе таких полимеров разрушаются под действием влаги как при хранении, так и в процессе применения. Чтобы повысить стойкость слоев, в них вводят стабилизаторы — кислоты, например лимонную, и другие добавки [пат. ПНР 117024] или вместо гидрофильных полимеров используют олеофильные: эпоксидные [пат. США 4093465, 4171974, 4299905; пат. ФРГ 2019426, 2821776], меламино-формальдегидные [пат. ФРГ 1447952; пат. США 4301234], фенольные [пат. Великобритании 1074392], акрилатные [пат. США 4275138, 4282301], амидные [пат. США 3660097, 3751257], стирольные, винилхлоридные, винилацетатные, эфирные, уретановые [франц. пат. 2364488; пат. США 3660097, 4289838; пат. ФРГ 2948555; пат. Великобритании 1463818], карбонатные полимеры, различные сополимеры [пат. Великобритании 1074392], поливинилкетали, полинитрилы, полисульфоны [например, пат. США 4039465, 4299907] и др.

Композицию чаще всего наносят на подложку из органического растворителя; в пат. США 4224398 и пат. ФРГ 2903454 как пленкообразующий состав для диазосмолы используют водный латекс — карбоксилированный бутадиен-акрилонитрильный сополимер или полидиметилсилоксан, карбоксилированный ПВС, полифункциональные акрилаты, полифункциональные эпоксиды. Однако для проявления в условиях типографий применяют водные системы, чтобы исключить воздействие на работников токсичных раствори-

телей; одновременно часто применяют водно-органические смеси. На примере слоя гидрофобизованных арилсульфонатов диазосмолы А показана возможность использования для проявления системы с рН 6—11, состоящей из неионного ПАВ, соли алкил(алкен)карбоновой кислоты ( $C \leq 9$ ), соли ароматической карбоновой кислоты и воды [пат. Великобритании 2068136].

Для обеспечения водного проявления олеофильные полимеры приходится специально модифицировать. Это в известной мере объясняет и интерес к слоям на основе ПВС и других гидрофильных полимеров, которые стремятся упрочнить и устранить их другие недостатки, сохранив при этом их гидрофильность. Например, в пат. ФРГ 2245433 в качестве полимерной основы слоя со смолой А используют специально синтезированные эфиры ароматических кислот и ацетали ароматических альдегидов карбоксилированного ПВС.

Нерастворимые в воде олеофильные смолы гидрофилизуют, вводя группы  $OH$ ,  $COOH$ ,  $HSO$ ,  $-O-$ . Однако это ухудшает красковосприимчивость в фотолизированных участках — печатающих элементах офсетной формы. Поэтому для конкретных полимеров или композиций разнообразными приемами стараются найти «золотую середину».

В качестве мономеров для полиакрилатных полимеров патентуются гидроксиалкиловые эфиры замещенных акриловых кислот; хорошо известен как основа для создания печатной формы сополимер 2-гидроксэтилакрилата, акрилонитрила, метилметакрила и метакриловой кислоты в соотношении 50:20:26, 5:3,5 (по массе) [пат. США 4123276]. Акрилонитрил как компонент сополимера повышает стойкость печатающих элементов к истиранию и царапанию, в 2—3 раза увеличивает тиражность форм. Важно сохранять оптимальные количества акрилонитрила, иначе ухудшаются другие параметры композиции [пат. Великобритании 1548344 и пат. США 4172729]. В этих патентах отмечается, что предварительно очувствленные алюминиевые пластины на подобном полимере и диазосмоле после нескольких месяцев хранения при проявлении дают вуаль; она не появляется, если в слой ввести предварительно от 0,1 до 5 % шавелевой кислоты; другие кислоты такого эффекта не дают [см. также европ. пат. 0066452]. В пат. США 4304832 и заявке Великобритании 2057704 [ср. пат. США 4123276] диазосмолу (10—20 %) в смеси метилцеллозольва и метанола совмещают с сополимером метилметакрилата (40—70 % от массы смолы), акрилонитрила (20—50 %) и метакриловой кислоты (или 2-гидроксиметилметакрилата) (8—15 %) с  $MM \approx 70\,000$ . Комплекс свойств печатной формы на подготовленном алюминии зависит от соотношения компонентов в сополимере: увеличение количества метилметакрилата повышает красковосприимчивость, но понижает механические свойства слоя; увеличение количества акрилонитрила упрочняет слой, но ухудшает его растворимость в смеси метилцеллозольва и метанола при создании композиции; третий мономер определяет кислотное число полимера, которое должно быть в интервале 30—130 — если меньше 30, то проявление затрудняется, если больше 130 — нет дифференциации фотолизованного и нефотолизованного участков при проявлении. Проявляют раствором 1 г метасиликата натрия и 6 г метилцеллозольва в 84 г воды с добавкой 4 г лаурилсульфата натрия. При тираже 100 тыс. отпечатков только первые 5 некачественные. Аналогичные композиции защищались рядом патентов [например, пат. Великобритании 1505739; пат. США 4123276, 4275138].

Фирма Fuji (Япония) использует в композиции с диазосмолой, взятой в виде соли 2-гидрокси-4-метоксибензофенонсульфокислоты, гомо- и сополимеры  $\beta$ -гидроксиалкиловых эфиров акриловой и мет-

акриловой кислот с  $MM$  от 30000 до 70000; в композицию вводят немного полиуретана, который существенно повышает тиражность. Проявление проводят водой с добавкой 5 % бензилового спирта, 1 % силиката натрия, 0,5 % лимонной кислоты и 3 % ПАВ; при проявлении полимер не растворяется, а набухает [пат. США 4275138; пат. Великобритании 1460978]. В пат. ФРГ 2924294 для создания печатных форм рекомендуются смеси той же диазосмолы и частично этерифицированного спиртами ( $C_6$  и более) стирольно-малеинатного сополимера; проявление проводят водным раствором небольших количеств этаноламинов, бензилового спирта, сульфита и анионного ПАВ. Чтобы проявление можно было осуществлять водой без каких-либо добавок, в светочувствительный слой, составленный из диазосмолы и нерастворимых в воде феноло-формальдегидной смолы, ПВХ, ПВА и эпокисмолы, вводят ПАВ, например лаурилсульфат натрия [пат. Великобритании 1523762, пат. США 4092170].

Светочувствительную композицию можно наносить на алюминиевую подложку из водного раствора и проявлять водой, если сополимер гидроксипропилметакрилата и метакриловой кислоты использовать в виде соли, например триэтиламмониевой; сополимер дополнительно циннамонилируют по гидроксильным группам с целью повышения эффективности фотоструктурирования. Диазосмолу для такой композиции переводят реакцией с сульфитом в устойчивый при высоких рН диазосульфонат для того, чтобы соль диазона не разлагалась в щелочной среде [пат. Великобритании 1600871].

Предложено [пат. Великобритании 1488864, 1590125] использовать негативные светочувствительные слои на основе сополимеров моно- и дикарбоновых кислот с алкилвиниловыми эфирами, частично этерифицированных спиртами (например, 2-метоксиэтанолом, 2-этоксэтанолом) и растворимой в органических растворителях диазосмолы А; проявление проводят водой.

Диазосмолу А комбинируют в слое с двумя полимерами, плохо совместимыми друг с другом. Первый (например, сополимер стирола с малеиновым ангидридом) обеспечивает большую олеофильность, располагаясь на наружной поверхности слоя; за счет боковых групп он адсорбируется основным полимером, — например, 2-гидроксизтилметакрилатным сополимером. Такой материал дает высокотиражную офсетную печатную форму [пат. США 4294905].

Сополимеры стирола с кислыми эфирами малеиновой кислоты, имеющими температуру размягчения выше  $150^\circ C$ , хорошо совмещаются с диазосмолами В. Такую композицию применяют для получения светочувствительных слоев высококачественных форм для офсетной печати [пат. ФРГ 3130987].

Разработана полиграфическая форма, у которой вместо алюминиевой подложки роль гидрофильного субстрата выполняет специальный полимер, нанесенный на бумагу. Красковоспринимающие элементы формы состоят из диазосмолы и акрилового сополимера, содержащего карбоксильные группы. Диазосмолу получают,

конденсируя в  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при  $40^\circ\text{C}$  4-дiazодифениламин сначала с формальдегидом, а затем с фенолом и формальдегидом; конечный продукт окрашен в желтый цвет, хорошо хранится в сухом виде. Композиция обладает повышенной светочувствительностью, что объясняют взаимодействием между акриловым полимером и диазосмолой.

Патентуются композиции на основе эпокисмол и диазосмолы в виде соли 2-гидрокси-4-метоксибензофенон-5-сульфокислоты [пат. США 4171974; пат. ФРГ 2903270, франц. пат. 2417794]. В этих патентах рекомендуется использовать для изготовления офсетной печатной формы стирольный раствор 3-метакрилатного или акрилатного эфира алкилированного 2,3-дигидроксипропанолом бисфенола А. Проявление осуществляют водой с добавками этаноламинов и анионного ПАВ. Тиражность таких форм достигает 250 тыс. хороших отпечатков.

В пат. США 4299905 и 4315065 критически анализируются ранее разработанные композиции негативных печатных форм на основе твердых эпокисмол, отмечают их плохая воспроизводимость [пат. США 3396019] и трудность проявления даже с добавками в проявитель ПАВ [пат. США 4104072]. Поэтому предлагается использовать композиции на основе жидких диглицидилового эфира бисфенола А или эпоксиноволачной смолы с эпоксидным числом 200 и толуолсульфоната диазосмолы А [франц. пат. 2452731], взятых примерно в равных количествах; слой проявляется струей воды. В европ. пат. 0068902 показано, что водное проявление оказывается возможным, если полимерная добавка к диазосмоле обладает способностью адсорбировать от 5 до 20 % воды при 80 %-ной относительной влажности. Эти полимерные добавки включают эфиры целлюлозы и ПВС, полимеры акриловой метакриловой кислот, акриламида, метакриламида, алкилакрилатов и алкилметакрилатов с гидроксильными группами в алкильной цепи.

Для печатных форм, полученных в результате отверждения полиуретанов диазосмолой, отмечается простота и надежность получения, возможность использования водного проявления [пат. США 4289838; пат. Великобритании 1463818]. В группе патентов [пат. ФРГ 2948555; европ. пат. 0048876; пат. США 4316949] низкомолекулярные (ММ около 2000) полиуретаны получают конденсацией изоцианатов с полигидроксисоединениями, в том числе и с полигидроксисоединениями, способными к сополимеризации с акрилатами. Их совмещают с диазосмолами различного строения, взятыми в виде солей арилсульфокислот. Проявляют водой с добавками, например, ПВС, бензилового спирта, ПАВ, желатины, сульфата натрия. Для повышения тиражеустойчивости готовую форму прогревают несколько минут при  $200\text{--}240^\circ\text{C}$  [пат. ФРГ 2948555]. В европ. пат. 0048876 в качестве укрепляющего диазосмолу полимера используют конденсаты поливинилбутираля (содержащего до 27 % гидроксильных групп) с алкилсульфонилоизоцианатами. Формы, изготовленные на основе сульфированных полимеров и их

солей с диазосмолами, например полиэфиров сульфоизофталевой кислоты с поликапролактондиолом, обработанных толуолизоцианатом, проявляют водой без всяких добавок, но с механической обработкой [европ. пат. 0040470].

На примере системы из диазосмолы и полиуретана показана возможность почти десятикратного уменьшения продолжительности экспонирования в условиях проекционной печати в результате предварительного нагревания, лазерного или УФ-облучения композиции. При такой обработке растет оптическая плотность в области 650 нм. Вероятно, это связано с образованием полиазокрасителя, обуславливающего рост интегральной светочувствительности [заявка Великобритании 2080964].

### III.1.2.3. Композиции, дающие позитивное изображение

Большинство композиций на основе диазосмол дает негативное изображение шаблона из-за того, что при фотоллизе растворимость полимеров ухудшается. Однако получают позитивные слои с использованием диазосмол. В некоторых работах удавалось достичь улучшения растворимости фотолитованных участков слоя (собственно позитивный процесс), в других работах создавались «обратные» печатные формы, отличающиеся трудоемкостью в изготовлении. Первоначально их получали на основе очувствленных бихромом природных коллоидов (гуммиарабика, рыбьего или костного клея и др.) рядом последовательных операций: фотолиза слоя композиции на подложке через позитив с образованием негативного изображения, удаления незасвеченных участков проявителем, глубокого травления незащищенных рельефом участков подложки, сплошного покрытия пластины лаком, а затем защитной краской, удаления негативного рельефа с лаком и краской специальным раствором, гидрофиллизации фосфорной кислотой незащищенных лаком и краской участков подложки. В результате негативного процесса получали позитивную печатную форму.

В разработке 1977 г. фирмы Höchst (ФРГ) [пат. США 4179292; пат. Великобритании 1594259] многие недостатки изготовления таких форм устранены: плохо хранящийся слой хромированного коллоида заменен стабильной смесью акрилового полимера, водорастворимого метакрилатного сополимера и диазосмолы; проявление и снятие рельефа осуществляется водным щелочным раствором; исключено глубокое травление подложки — алюминия со слоем оксида или цинка. В случае создания формы на металле, например на  $\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Al}$ , после проявления и травления хрома до слоя меди поверхность меди олеофиллизуют, снимают рельеф и эти участки гидрофиллизуют, например, фосфорной кислотой. Печатная форма позволяет получать до 150 тыс. тоновых отпечатков. Та же светочувствительная композиция может применяться и как фоторезистивная в микроэлектронике. Аналогичная композиция на основе смолы типа В с добавкой ПВП приведена в пат. США 3867147 (примеры 51, 79).

Известны старые работы, в которых негативное изображение избирательно гидрофиллизуется и тем самым не воспринимает краску, в отличие от остальной поверхности пластины. Очевидно, и в этом случае негативный процесс дает позитивную форму. Слой низкомолекулярной соли диазония, диазосульфата, диазоаминосоединения или предпочтительно диазосмолы покрывают слоем гидрофильного полимера (протенина, декстрина, ПВС с декстрином, фитовой кислотой\*, ее солей или кислых эфиров); при экспонировании через шаблон он прочно связывается с диазосмолой в местах действия света, что создает нерастворимое в воде гидрофильное негативное изображение. При использовании фитовой кислоты или ее производных слой обрабатывают раствором азосоставляющей для дезактивации диазония и повышения гидрофобности печатающих элементов слоя [пат. США 3373021]. В пат. США 3867147 (пример 82) смесь

\* Фитовая кислота — гексафосфат инозитола  $\text{C}_6\text{H}_6[\text{OPO}(\text{OH})_2]_6$ .

гидрофильного полимера и диазосмолы наносят на олеофильную поверхность печатной формы, экспонируют через позитивный шаблон, проявителем освобождают от неэкспонированных участков слоя олеофильную подложку и тем самым получают позитивную печатную форму, образованную также в результате негативного процесса.

В пат. США 4326020 (см. также пат. США 4104072) описана композиция, дающая в зависимости от режима экспонирования негативное или позитивное изображение. На алюминиевую подложку наносят два слоя: нижний, водорастворимый, состоит из диазосмолы, ПВС или ПВП, или полиакриламида, его наносят из 50 %-ного водно-органического раствора; верхний, нерастворимый в воде, состоит из диазосмолы и эпокисмолы или полиуретана, полнэтиленоксида, кнслоого поливинилфталата и др. При полном фотолизе в обычных обработках получают высокопрочное олеофильное негативное изображение; при использовании только от 3 до 15 % света, минимально необходимого для создания негатива, получают позитивное изображение, которое фиксируется дополнительно сплошным фотолизом после проявления. Механизм позитивного процесса автору пат. США 4326020 не ясен, однако он считает, что при негативном процессе водно-органический проявитель эмульгирует нижний гидрофильный слой, что обеспечивает элиминирование и верхнего слоя. Для успеха проявления существенна водопроницаемость неэкспонированного верхнего слоя и резкое ее снижение после фотоструктурирования. Форма может быть легко освоена промышленностью.

Одна из ранних разработок предварительно очувствленных собственно позитивных печатных форм на основе диазосмол относится к 1964 г. [пат. США 3211553; пат. Великобритании 1010203, 1041463]. Диазосмолы в виде солей с анионами гетерополикислот элементов побочных подгрупп V и VI групп, особенно фосфоровольфрамовой кислоты, при экспонировании разлагаются и переходят в растворимые формы, что при проявлении дает позитивное изображение шаблона. Олеофильная диазосмола в неэкспонированных участках десенсибилизируется в результате дополнительного сплошного экспонирования всей формы. Позитивная печатная форма может быть получена с использованием одной диазосмолы, смеси диазосмолы с другими полимерами (например, кислым фталатом ПВС), а также двухслойной композиции из фосфоровольфрамата диазосмолы и верхнего полимерного слоя, например, поливинилформала. Такая форма дает до 50 тыс. хороших полутоновых отпечатков, предварительно очувствленная пластина может храниться несколько месяцев.

Если слой диазосмолы обрабатывают ферроцианидом калия, натрия или кальция, то после экспонирования она становится растворимой в щелочном растворе. Обработка такого слоя щелочным  $\beta$ -нафтолом или другой азосоевляющей дает позитивную форму в результате растворения экспонированных участков и олеофилизации неэкспонированных из-за образования на их поверхности азокрасителя [пат. США 3113023].

В пат. США 3219447 тщательно смешивали НС с арнлсульфонатами индвидуальных солей диазония (производных 4-амино-дифениламина, -дифенилового эфира, -дифенилсульфида, -дифенила, 3-аминокарбазола, 4-аминозамещенных 1-диазовых ряда бензола) и из раствора в органическом растворителе, содержащем 1 % диазония и 5 % НС, формировали на алюминиевой или цинковой подложке светочувствительный слой. При фотолизе и щелочном проявлении (5 %  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  в воде с добавкой этилцеллозольва) создавали позитивное рельефное изображение оригинала, пригодное для использования в качестве печатной формы. Авторы пат. ПНР 100571 в аналогичную композицию вводили дополнительно гексаметиленetetрамин. Позитивное изображение оригинала было получено на цинке в результате экспонирования и щелочного проявления светочувствительного слоя из 3 ч. диазосмолы типа В [конденсат 4,4'-дн(ацетоксиметил)дифенилового эфира и 3-метокси-4-диазодифениламина] и 10 ч. НС [пат. США 3867147, примеры 54, 55, 61]. Однако слой из смеси НС и неочищенной смолы типа А, полученной в фосфорной кислоте, давал негативное изображение оригинала при проявлении водой [пат. США 3396019; пат. Великобритании 1280885; пат. ФРГ 1447957]. Очевидно, диазосмолы и соли диазония, аналогично хинондиазидам, препятствуют растворению НС в щелочных растворах; если же диазоний разрушен, то даже структурированная под действием света

смола лучше растворяется в основаниях, чем смешанная с диазосоединением. Этот тип позитивного процесса отличается от обратных форм и собственно позитивного тем, что используется избирательная растворимость в щелочах полимера, не связанная с химическими превращениями за счет его ковалентных связей (см. гл. II).

В пат. США 3544317 использовались малые различия в набухаемости экспонированных и неэкспонированных участков слоя полимера с карбоксильными группами для создания позитивной предварительно очувствленной печатной формы. Смесь диазосмолы типа А и сополимеров ненасыщенных карбоновых кислот (акриловой, метакриловой, акрилоилгидроксикариловой, итаконовой и др.) с алкенами, карбоксилсодержащих конденсационных полимеров или карбоксиметилцеллюлозы (ММ полимеров находится в пределах от 10 000 до 100 000) выбирается с учетом адгезии к подложке, вязкости, скорости проявления, требований ктиражестойкости печатной формы. Полимер должен растворяться в воде, однако его пригодность определяется отношением к смеси изопропилового спирта и воды (1:1): он не должен растворяться в ней, а только слегка набухать, при этом слой полимера не должен разрушаться. Механизм образования позитивного изображения автору пат. США 3544317 не ясен, однако он предполагает, что высокомолекулярные части слоя при фотолизе разрушаются, идет трехмерное сшивание мелких фрагментов, которые имеют существенно меньшую адгезию к подложке, чем неэкспонированные.

Известно несколько разработок позитивных резистов с использованием относительно простых солей диазония или бисдиазония, когда после экспонирования их в полимерной матрице и проявлении слоя в основаниях нерастворимый рельеф образуется в нефотолитзованных участках, а не в местах действия света. Однако выбор подобных систем достаточно сложен.

Как показано в пат. США 4296193, такое позитивное изображение дает среди большинства гидрофильных полимеров только сополимер акриламида с диациетонакриламидом. Соотношение звеньев в полимере от 8:2 до 5:5, степень полимеризации от 300 до 1500; при большем содержании звеньев акриламида и степени полимеризации менее 300 труднее идет отверждение в щелочах, если же степень полимеризации приближается к 1500, то композиция хуже растворяется в воде. При степени полимеризации более 1500 полимер очень вязок и с ним трудно работать, в частности, при проявлении фотолизированной пластины. В разработке используются хлоридкаты или фторбораты замещенного фенилдиазония, содержащего в ядре алкокси-, 4-арилмеркапто- или 4-арил-амидные группы, атомы хлора; соль диазония вводят в количестве от 5 до 20 % от массы полимера, используют также стабилизирующие добавки. Композицию наносят на подложку, например, на пленку ПЭТФ из водного раствора, и сушат при температуре не выше 100 °С; толщина светочувствительного слоя до 10 мкм. После экспонирования проявляют парами аммиака или водной щелочью с рН 12,5—12,95. При проявлении неэкспонированные участки твердеют и окрашиваются, например, в голубовато-фиолетовый цвет с  $n-(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot (\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \cdot \text{ZnCl}_3^-$ , в проявитель можно добавить активные азосоединения (2,3-дигидроксинафталин, фтороглюцин, фенилметилпиразолон и др.), которые в результате азосочетания придают интенсивную окраску слою. Проявляемый слой может прокрашиваться и прямыми красителями. Получают окрашенный хорошо разрешенный рельеф, пригодный для использования в качестве шаблона при изготовлении форм цветной печати.

В пат. Великобритании 100182 описываются фоторезистные слои позитивного типа для создания печатных форм для полиграфии, являющиеся смесью гидрофобных смолообразующих компонентов с ММ не более 1000 (ПВА; ацетоксусный эфир гидроксиэтилцеллюлозы; ПВА, содержащий ацетоацетатные группы; продукт конденсации сополимера винилметилового эфира и ангидрида малеиновой кислоты с амидами ароматических гидроксикарбоновых кислот) и бисдиазосоединений, содержащих простые эфирные и сульфонамидные группы. После фотолиза материал обрабатывается влажными парами аммиака; в неэкспонированных участках протекает структурирование полимерной основы и образуется нерастворимый в проявителе позитивный рельеф, используемый как печатная форма.

Фирмой Dupont (США) патентуется позитивный пленочный резист на основе бисдiazосоединений типа



где  $\text{Y} = \text{COO}$  или  $\text{OSO}_2$ ;  $n = 4$ ;  $\text{R}, \text{R}' =$  остаток ароматического или гетероароматического соединения — бензола, нафталина, пиридина;  $\text{Ar} =$  остаток фенантрена, флуорена, аценафтена, акридина, бифенила, *n*-терфенна, азобензола;  $\text{Z} = \text{ZnCl}_2, \text{BF}_4$ . Полимерной основой композиции служат гидроксипропицеллюлоза, полнамнистрол, ПВС, сополимер метилметакрилата с гидроксэтилметакрилатом со средней ММ 30 000, другие полимеры с гидрокс- и амно-группами. Например, 0,5 г (*n*- $\text{ZnCl}_2\text{N}_2^+\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{CH}_2$ )<sub>2</sub> растворяют в 25 мл ацетона, содержащего 2,5 г сополимера метилметакрилата с гидроксэтилметакрилата с ММ 30 000, 0,5 г *n*-толуолсульфокислоты, 1,0 г дицетата триэтилглицероля, 2 мл этанола и 1 мл воды. Смесь наносят на пленку ПЭТФ толщиной 25 мкм с целью получения слоя толщиной 13 мкм. Сушат при комнатной температуре, пленку ламинируют с помощью нагретых до 120 °С вальцов на омедненную пластину стеклотекстолита. Терифталатную пленку удаляют, резист на меди экспонируют мощной УФ-лампой, обрабатывают парами аммиака (в другом примере метиламина), проявляют 1,1,1-трихлорэтиленом, затем травят раствором хлорида железа(III) и получают позитивный рельеф на меди [пат. США 3778270; пат. ФРГ 2059431].

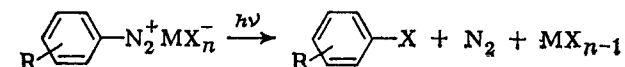
Авторы этих работ не обсуждают путей образования позитивных изображений. Можно предположить, что соли диазония в неэкспонированных участках под действием оснований образуют диазогидраты или диазоаминсоединения, которые термически распадаются в щелочной среде, инициируют сшивание за счет взаимодействия с полимером. Еще в 40-х годах Долгопосек установил, что  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{NHC}_6\text{H}_5$ , распадаясь на радикалы при  $\text{pH} = 10$ , инициирует радикальную полимеризацию водных эмульсий алкенов и алкадиенов [6]. Остаток — хромофор  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-$  входит в состав полимера как концевая группа, благодаря чему полимер окрашивается. На пропорциональности интенсивности окраски числу групп  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-$  основан колориметрический метод определения ММ полимеров, полученных таким способом. По-видимому, те же причины обуславливают и появление окраски в неэкспонированных участках слоя при проявлении его в щелочи [пат. США 4296193]. Очевидно, в подобранной системе гидрофильный полимер — низкомолекулярный диазоний термоотверждение эффективнее, чем структурное полимеризация при фотолитографии, что и объясняет лучшую растворимость полимера.

Луч лазера используется для создания печатных форм (в частности, газетных) на пластинах, предварительно очувствленных диазосмолами [пат. США 3664737; пат. ФРГ 2725308]. В этом случае сочетается современная форма записи и хранения информации (ЭВМ) с достоинствами матернала. Согласно пат. Великобритании 1586573, 1586574 и пат. США 4248959, на алюминиевую подложку наносят композицию из сополимера стирола и малеинового ангидрида (или поливинилацетата), высокосветочувствительной диазосмолы В, небольших добавок сульф- или фосфоновой кислоты, индикаторного красителя (например, Метилового оранжевого), а главное — красителя-сенсбилизатора из группы азо-, триарилметановых, ксантеновых, полиметинных красителей [см. также пат. ФРГ 2725307]. Они сдвигают область спектральной чувствительности диазосмолы до 550 нм. Проявляют негативное изображение шаблона 20 %-ным водным пропанолом с добавкой ПАВ, лакируют 10 %-ным раствором гидролизата крахмала с добавкой  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . В пат. Великобритании 1583330 в композиции наряду с красителями используют водорастворимые соли  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Co(III)}$ ,  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Mn(II)}$  и др. Композиция не содержит упрочняющих полимеров, печатающие элементы формы фиксируют водно-органической эмульсией гуммиарабика, крезольного новоласа, ПАВ.

## III.2. ОНИЕВЫЕ СОЛИ КАК ИСТОЧНИКИ КИСЛОТ ЛЬЮИСА ИЛИ БРЕНСТЕДА

### III.2.1. Соли диазония

Еще в пат. США 3205157 1965 г. было найдено, что фтороборат диазония, разлагаясь под действием УФ-света, выделяет  $\text{BF}_3$ , который катализирует полимеризацию в слое эпоксисмолы. В 1973 г. Шлезингер установил [пат. США 3708296], что кислоты Льюиса  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{AsCl}_5$ ,  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{PF}_5$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{SbF}_5$ , образующиеся при фоторазложении соответствующих солей диазония, могут инициировать катионную полимеризацию различных эпоксисоединений (см. также [7, 8]; пат. США 3826650); область максимального поглощения этих солей простирается часто за 400 нм, что отвечает эмиссии ртутных ламп высокого давления



где  $\text{R} = 4\text{-Cl}, 2,4\text{-Cl}_2, 2,5\text{-Cl}_2, 2,4,6\text{-Cl}_3, 2\text{-NO}_2, 4\text{-NO}_2, 2\text{-CH}_3, 4\text{-NO}_2, 2,6\text{-(CH}_3)_2, 4\text{-NO}_2, 2,5\text{-(C}_2\text{H}_5\text{O)}_2, 4\text{-C}_6\text{H}_5\text{S}, 4\text{-морфолино}, 2,5\text{-Cl}_2\text{-4-морфолино}, 2,5\text{-(CH}_3\text{O)}_2\text{-4-морфолино}, 4\text{-(CH}_3)_2\text{N-1-нафтил}$  и др.;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$ .

Аналогичное исследование выполнено Ваттом [пат. США 3794576].

Тем самым было показано, что в процессе структурирования полимеров, олигомеров и инициирования полимеризации могут использоваться продукты фоторазпада не только катионной части солей диазония — арильные радикалы, но и анионной части [9].

Эффективность полимеризации эпоксидов зависит от природы аниона соли диазония:  $\text{SbF}_6^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^-$ , что отвечает представлениям о роли именно анионов соли в процессе полимеризации; в качестве катализатора полимеризации могут выступать и кислоты, например  $\text{HBF}_4$ ,  $\text{HPF}_6$ , а также  $\text{H}^+[\text{BF}_3\text{OH}]^-$ ,  $\text{H}^+[\text{PF}_5\text{OH}]^-$ , они образуются в средах, содержащих воду (сокатализатор) [10]. Таким образом, за счет эпоксидов был расширен круг мономеров и олигомеров, на основе которых могут быть получены высокопрочные эластичные, адгезионноактивные, воспринимающие краску и выдерживающие травление слои, пригодные для записи информации, включая создание печатных форм, резистных слоев и голограмм.

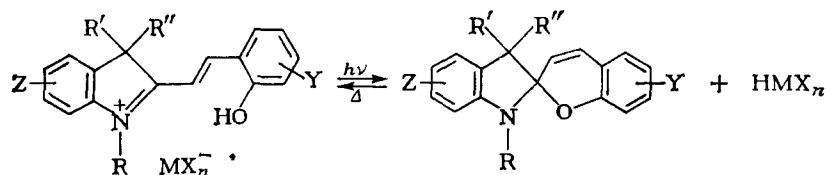
Кислоты Льюиса образуются в слое отверждаемого эпоксида при разложении под действием света дифторфосфатов, фосфоромолибдатов, фосфоровольфраматов, вольфрамогерманатов, силик-вольфраматов, молибдосиликатов диазониев, содержащих в фенильном ядре алкокси-, 4-арилмеркапто- или 4-ариламиногруппы [пат. США 3930856, пат. ФРГ 2339085]. Среди последних оптимальным сочетанием стабильности и светочувствительности обладают соли 2,5-диалкокси-4-морфолино- и 2,5-диалкокси-4-тиотилфенил-диазониев.

В пат. США 3997344 и 4210449 катализирующее действие кислот Льюиса, образованных при фотолизе солей диазония, распространено на сополимеры глицидилакрилата и аллилглицидилового эфира с эпоксидным числом 0,65 %. При этом удалось получить высокочувствительные, прочные и адгезионно-активные слои. Для их образования смесь указанных сополимеров примерно с 5 % соли диазония в растворителе наносят на подложку, удаляют растворитель, кратковременно прогревают при температуре не выше 100 °С [пат. США 3997344], экспонируют ртутной, угольной лампой, лазером He—Co, потоком электронов. Нефотолитизованные и, следовательно, неструктурированные участки слоя обладают повышенным сродством к тонкодисперсным порошкам и после обработки всего слоя порошком образуют изображенное позитива шаблона на поверхности. Это изображение может быть многократно перенесено на другую подложку (бумагу, ткань). Создать рельеф на подложке можно, вымывая неэкспонированные участки смесями органических растворителей.

Заховал, Калал и Мистр фотоотверждали по шаблону слой из смеси эпоксидной смолы и другого полимера (ПС, поливинилметилового эфира, сополимера стирола и бутадиена) кислотой Льюиса  $PF_5$ , выделяющийся при фотолизе соли арилдиазония; получался контрастный высокоразрешенный рельеф, пригодный для фотомеханического репродуцирования [пат. СССР 166629]. В пат. Франции 2382709 в результате фотораспада солей диазония с комплексными анионами полимеризуют слои олигомеров с тирановым циклом.

### III.2.2. Соли мероцианиновых красителей

Вместо солей диазония как источников кислот Льюиса в пат. США 3933509 используются соли мероцианиновых красителей с различными анионами, в том числе с  $BF_4^-$ ,  $FeCl_4^-$ ,  $TiCl_4^-$ ,  $SnCl_5^-$ , полученные из соответствующих спиропиранов в растворителях:



где  $R = \text{Alk } C_1 - C_5$ ;  $R', R'' = \text{Alk}, C_6H_5, (CH_2)_n$ ;  $Z = NO_2, \text{Hal}, COOH, COOAlk, C_2 - C_6, \text{Alk } C_1 - C_5, OAlk, C_1 - C_5$ ;  $Y = NO_2, \text{Hal}, CHO, OAlk, C_1 - C_5$ .

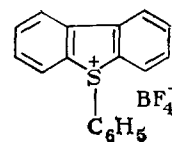
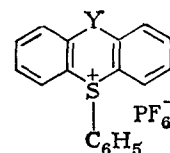
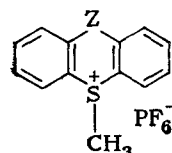
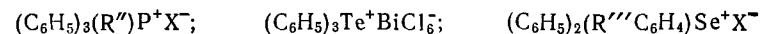
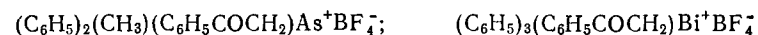
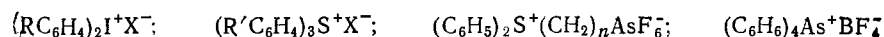
Под действием света падает основность мероцианинового красителя, замыкается бесцветная спиропирановая форма и выделяется кислота  $HMX_n$ , которая и инициирует полимеризацию. Обратное термическое солеобразование спиропираном в зависимости от избранной системы идет от нескольких минут до десятков часов; это позволяет наблюдать полимеризацию при смешении мономера и предварительно фотолитизованного инициатора. Соли мероцианиновых красителей в отличие от бесцветных спиропиранов имеют желтый или оранжевый цвет, поэтому после фотолиза окрашенного слоя происходит полное обесцвечивание. Такое изменение цвета облегчает контроль совмещения шаблонов при последовательном экспонировании различных частей пластины со слоем светочувстви-

тельной композиции. С помощью кислотных катализаторов удается эффективно полимеризовать различные С-, О-, N-, S-виниловые мономеры, имеющие в цепи от 3 до 12 атомов углерода. В композицию вводят от 0,001 до 5 % (от массы мономера) инициатора, а также красители-сенсibilizаторы.

### III.2.3. Ониеые соли элементов V, VI, VII групп с комплексными анионами

#### III.2.3.1. Пути фоторазложения

Фотокатализируемая катионная полимеризация различных олефинов и насыщенных кислородсодержащих гетероциклических соединений, протекающая с раскрытием цикла, приобрела новое развитие после работ Кривелло, Смита и др. [11—14, 17] [пат. США 4081276, 4136102, 4161478]. Они нашли, что синтетически доступные соли диарилиодония [15; франц. пат. 2269553, 2382709, 2459265, 2480762; пат. США 398197, 4026705, 4238394, 4239300, 4256828, 4264703], диалкиларилсульфония [пат. США 4273668], алкилдиарилсульфония и триарилсульфония [16—18; франц. пат. 2269538, 2269551, 2459265, 2480762; пат. США 4058401, 4058400, 4069054, 4154872, 4238619, 4256828, 4273668; бельг. пат. 845746, европ. пат. 0085024], триарилселенония [19; пат. США 4238619], а также аналогичные соли фосфония, висмутония, теллурония, арсенония [франц. пат. 2269553; пат. США 4069055, 4069056, 4175973] с трудноокисляющимися малонуклеофильными анионами  $PF_6^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $SbF_6^-$ ,  $BF_4^-$  под действием света необратимо разлагаются с участием среды, выделяя кислоты Бренстеда  $HPF_6$ ,  $HAsF_6$ ,  $HSbF_6$ ,  $HBF_4$ , которые катализируют полимеризацию. Ниже приведены примеры таких соединений:



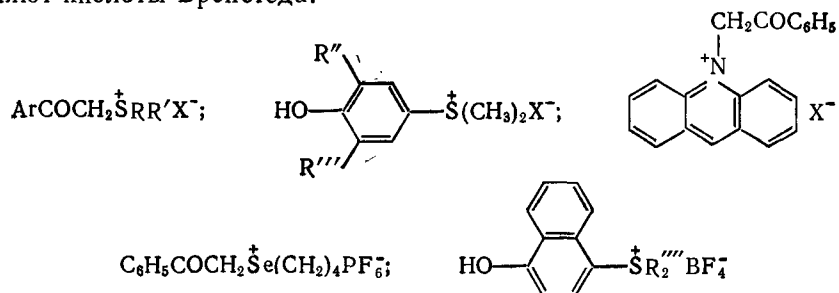
где  $R = H, 4\text{-Alk}, 4\text{-Cl}, 4\text{-NHCOCH}_3, 3\text{-NO}$  и др.;  $R' = H, 4\text{-CH}_3O, 4\text{-CH}_3, 4\text{-HO}, 3,5\text{-(CH}_3)_2$  и др.;  $n = 4,5$ ;  $R'' = C_6H_5, CH_3, CH_2COC_6H_5, CH_2COOC_2H_5, 9\text{-флуоренил}, 2,5\text{-(HO)}_2C_6H_3$ ;  $R''' = 4\text{-трет-C}_4H_9, 4\text{-CH}_3, 3,4\text{-(CH}_3)_2$  и др.;  $X = PF_6^-, AsF_6^-, SbF_6^-, BF_4^-$ ;  $Y = CH_2, C(CH_3)_2, CO, Z = O, S, SO, SO_2$ .

Недавно показано, что соли с аналогичными анионами диарил-иодозила [европ. пат. 0104143], а также ареновых и диенильных катионных комплексов трикарбониллов железа и марганца эффек-

тивно отверждают под действием света эпокисы [европ. пат. 0094914].

Еще в 1967 г. предложено использовать различные ониевые соли, в том числе диариллиодония и арилдиазония, для фотоотверждения полимеров [пат. США 3567453]; в качестве противоиона вводился тетрафенилборат. Был рекомендован также большой набор красителей-сенситизаторов разных классов. Проведена полимеризация под действием света эпокисов при введении в них иодоформа и трифенилвисмута [пат. США 3977874]. Мономеры, полимеризующиеся по ионному механизму, отверждают путем фотолиза, а затем термолита в присутствии галогенорганических соединений. Вероятно, первично образующийся радикал  $\text{Hal}\cdot$  отрывает от вещества среды  $\text{H}\cdot$ , и  $\text{HNaI}$  катализирует ионную полимеризацию [пат. США 3515552].

Соли *n*-оксифенилдиалкилсульфония [20], диалкилфенацилсульфония [21, 22], диалкилфенацилселенония [франц. пат. 2269538, 2269551; пат. США 4058400, 4069054] и *N*-фенацилпиридиния, -хинолиния, -изохинолиния, -акридиния [франц. пат. 2269553; пат. США 4069055, 4069056, 4175973] под действием света также отщепляют кислоты Бренстеда:

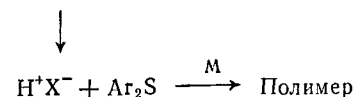
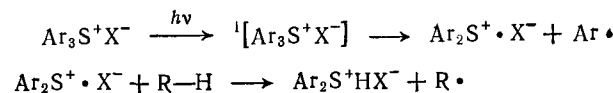


где  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\beta$ -нафтил,  $4\text{-C}_6\text{H}_4$ ,  $4\text{-BrC}_6\text{H}_4$ ,  $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ;  $\text{R}, \text{R}' = (\text{CH}_3)_2$ ,  $(\text{CH}_2)_4$ ;  $\text{R}'' = \text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R}''' = \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R}_2 = (\text{CH}_3)_2$ ,  $(\text{CH}_2)_4$ ;  $\text{X} = \text{RF}_6, \text{AsF}_6, \text{SbF}_6, \text{BF}_4$ .

По сравнению с солями диазония большинство указанных ониевых солей несравненно более термически стабильны (например, соли триарилсульфония устойчивы до  $300^\circ\text{C}$ ), что позволяет дольше хранить готовые композиции и предварительно очувствленные пластины, не вводя стабилизаторов; при фотолизе они не дают пузырьков газа и тем самым проколов в слое; наконец, кислоты Бренстеда более активны в качестве катализаторов, чем кислоты Льюиса  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{AsF}_5$ , образующиеся из соответствующих солей диазония. Поэтому удается фотополимеризовать в слоях и в объеме ранее трудно структурируемые лактоны, эпокисы, циклические эфиры, сульфиды, виниловые и другие соединения, что открывает перспективы создания новых высокопрочных полимерных рельефов для полиграфии и радиоэлектроники.

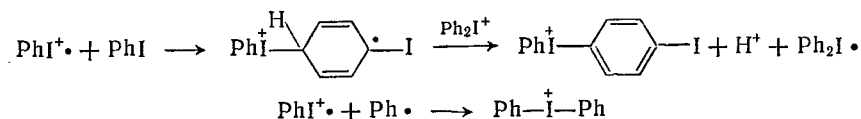
Соли диариллиодония, триарилсульфония и триарилселенония интенсивно поглощают свет в области до 300 нм. Предполагалось, что их фотораспад идет по однократной редокс-схеме, приведенной здесь для солей сульфония [15, 16, 23, 24]; реагирует синглетное

возбужденное состояние [25]:



где  $\text{R}-\text{H}$  — растворитель или мономер  $\text{M}$ ;  $\text{X} = \text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{SbF}_6, \text{AsF}_6$  и т. д.

Квантовый выход распада фрасп составляет для ди(*n*-алкиларил)иодониев в 0,20 при 313 и 365 нм; для  $(n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{S}^+\text{AsF}_6^-$  0,17 при 313 нм и 0,19 при 365 нм; для солей триарилселенония 0,14. Фрасп практически не зависит от природы аниона соли, что отвечает предложенной схеме фотолиза [16, 26]. Однако квантовые выходы образования  $\phi_{\text{обр}}$  кислоты при фотолизе солей диариллиодония или трифенилсульфония существенно выше, чем  $\phi_{\text{обр}}$  иодбензола или дифенилсульфида, что не соответствует вышеприведенной схеме [27]; кроме того, значения  $\phi_{\text{обр}}$  зависят от интенсивности света. Поэтому предложен ряд термических реакций, описывающих превращения фотохимически генерированного катон-радикала иодбензола. Они объясняют образование большого количества кислоты и зависимость от интенсивности света [28]. Например:



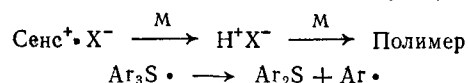
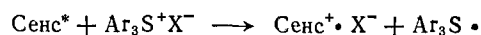
Найдено также, что природа аниона у солей диариллиодония влияет на  $\phi_{\text{обр}} \text{H}^+$ : например, 0,9 для  $\text{Cl}^-$  и 0,4 для  $\text{BF}_4^-$  при 254 нм [28]. Промежуточный  $\text{PhI}^+ \cdot$  может непосредственно инициировать катонную полимеризацию, как показывают опыты с окисью циклогексена [27].

Для того чтобы сдвинуть область активничного света к более длинным волнам, для солей диариллиодония рекомендованы [пат. США 4058401] в качестве сенситизаторов Акридиновый оранжевый (C.I.46005), Акридиновый желтый (C.I.46025), Фосфин (C.I.46045), Бензофлавин (C.I.46065), Сетофлавин Т (C.I.49005), а также Гематопорфин, 4,4'-бис[диметил(или диэтил)амино]бензофенон [29; пат. Великобритания 2065124]. Эти красители не сенситизируют фотолиз  $\text{Ar}_3\text{S}^+\text{I}^-$ . Только небольшая концентрация красителя отвечает оптимально сенситизации; для наиболее эффективного использования эмиссии ламп накаливания или солнечного спектра, вероятно, целесообразно брать смеси красителей, поглощающих в разных областях спектра.

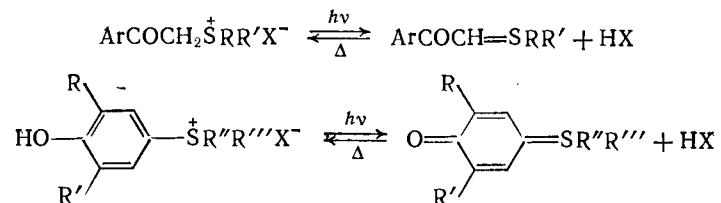
Как установили Паппас и Илек [30] из данных по люминесценции, энергии возбужденных состояний  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I}^+\text{AsF}_6^-$  и  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{S}^+\text{AsF}_6^-$  составляют соответственно  $E_S$  385 и 398,  $E_T$  309 и 318 кДж/моль.

Однако их фотораспад удается сенсibilизировать веществами с гораздо меньшими энергиями возбуждения; при этом фотолиз  $(C_6H_5)_2I^+AsF_6^-$  сенсibilизирует бензофенон, тиоксантон, антрацен, перилен, фенотиазин; полиарилены, 1,3-диарилпиразолины, изобензофураны, замещенные кумарины [франц. пат. 2457511], а  $(C_6H_5)_3S^+AsF_6^-$  — все эти соединения, кроме бензофенона и тиоксантона. Угледород-сенсibilизатор должен иметь энергию ионизации менее 7,5 эВ; сенсibilизировать распад ионов триарилсульфония могут также арилированные амины, трифениламин, 9-(дифениламино)антрацен, N,N,N',N'-тетрафенил-*n*-фенилендиамин, N,N,N',N'-тетрафенилбензидин, N-фенилфенотиазин и др. [пат. США 4069054, 4256828; заявка Великобритании 2020297].

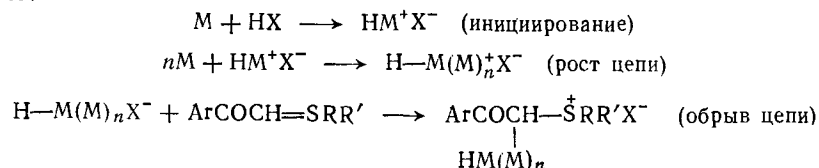
Особенно подробно в качестве сенсibilизатора изучен перилен ( $E_S = 275,4$ ;  $E_T = 146,5$  кДж/моль), сенсibilизация которым наблюдалась для солей ряда замещенных в ядре трифенилсульфония [31]. Из чисто энергетических соображений исключается механизм переноса энергии при сенсibilизации, мало вероятен гомолитический распад связей в эксиплексе красителя и ониевой соли. Кривелло считает, что при сенсibilизации осуществляется перенос электрона, который может иметь место и в эксиплексе [12]:



Фотодиссоциация солей диалкилфенацил- и диалкил(4-гидроксифенил)сульфония с образованием НХ идет аналогично солям мероцианинов и обусловлена понижением основности соответствующих илидов в возбужденном состоянии; эта реакция обратима

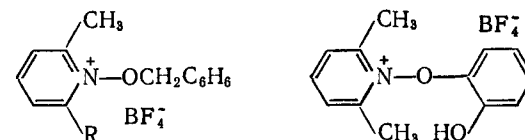


Образующаяся кислота катализирует катионную полимеризацию:



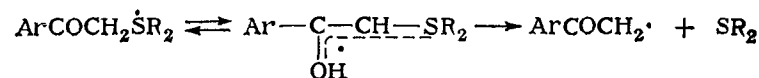
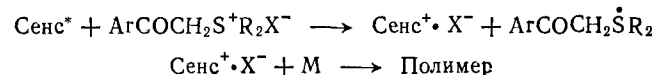
Эфиры N-оксидов при фотолизе необратимо дают азотистое основание, альдегид(хинон), кислоту НХ; для предотвращения образования нереакционноспособной соли основания и кислоты

НХ в *орто*-, *орто*-положения к азоту вводят алкилы [франц. пат. 2269553; пат. США 4069055, 4175973]:



где R = H, CH<sub>3</sub>.

На примере солей фенациттетраметилсульфония показано, что катионная полимеризация с этой группой инициаторов аналогично  $\text{Ar}_2\text{I}^+\text{X}^-$  и  $\text{Ar}_3\text{S}^+\text{X}^-$  сенсibilизируется периленом > пиреном > фенотиозином > антраценом < короненом > 1,2-бензантраценом > тетраценом; вводится в систему в 10 раз больше инициатора, чем сенсibilизатора [32]. Поскольку для  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{S}^+(\text{CH}_2)_4\text{AsF}_4^-$   $E_S = 345$  и  $E_T = 299,3$  кДж/моль, то перенос энергии от Сенс к Акц и в этом случае невозможен, гомолиз же связей в эксиплексе [Сенс·Акц]\* представляется авторам работы [32] маловероятным. Восстановительный потенциал углеводов при возбуждении сильно повышается, поэтому наиболее подходящей для данного случая сенсibilизации аналогично вышеприведенному для  $\text{Ar}_2\text{I}^+\text{X}^-$  и  $\text{Ar}_3\text{S}^+\text{X}^-$  является схема редокс-процесса:

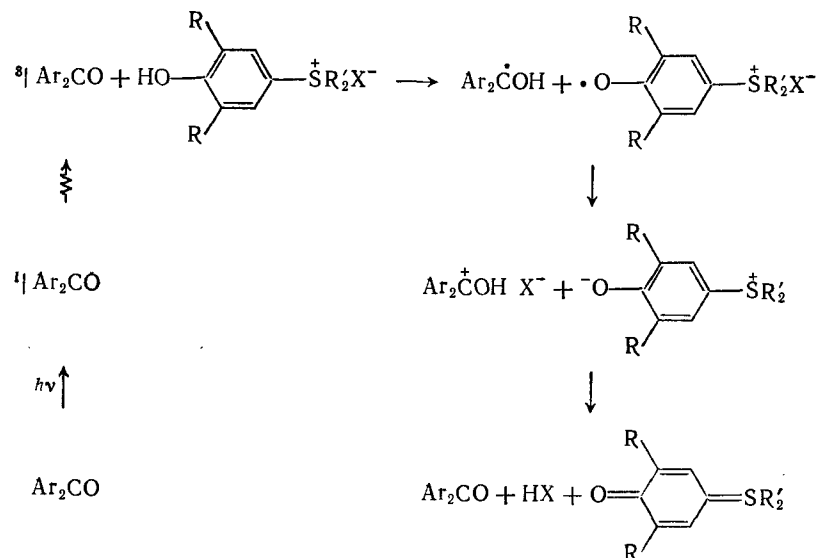


В соответствии с этой схемой при использовании перилена спектроскопически идентифицирован в фотолизате катион-радикал перилена; именно соль катион-радикала сенсibilизатора-углеводорода инициирует полимеризацию, поскольку перилен входит в качестве концевой группы в полимерную цепь. Эти представления подтверждены в работе [33], где также показано, что при сенсibilизации возможен и перенос электрона от фотогенерированного радикала.

Соли катион-радикалов многоядерных углеводов довольно стабильны и их образование в рассмотренном случае необратимо, поэтому при таком сенсibilизированном фотолизе оказывается возможным осуществить предварительную засветку пары соль фенацитсульфония — углеводород и наблюдать затем темновое инициирование полимеризации при введении мономера, например окиси стирола. Очевидно, в рассмотренных случаях активные частицы при прямом и сенсibilизированном фотолизе различны, что оказывает влияние на течение и результат полимеризации.

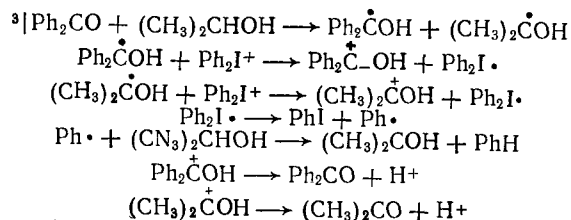
Полимеризация в присутствии солей диалкил-4-гидроксифенилсульфония не сенсibilизируется углеводородами, а только кето-

нами: тиоксантон > хлортиоксантон > бензофенон > 9-флуоренон > антрахинон; при этом на примере тиоксантона показано, что тушится и фосфоресценция сенсibilизатора. Поскольку для гексафторарсената диметил(4-гидрокси-3,5-диметоксифенил)сульфония  $E_S = 334$  и  $E_T = 293$  кДж/моль, то перенос энергии от триплета кетона на вакантные уровни сульфониевой соли невозможен. Предлагается схема фотовосстановления триплета кетона ониевой солью\*. Очевидно, при таком пути сенсibilизации, как и при прямом фотолизе этих веществ, образование НХ термически обратимо, и катализ катионной полимеризации оказывается возможным только во время действия света:



В соответствии с этим в системе  $3,9 \cdot 10^{-3}$  моль/л тиоксантона,  $2,6 \cdot 10^{-2}$  моль/л гексафторарсената диметил(3,5-диметокси-4-гидроксифенил)сульфония в метиленхлориде удается наблюдать полимеризацию окиси стирола только при засветке, а предварительный фотолиз с последующим темновым введением окиси стирола не приводит к изменениям в системе.

\* Аналогичная схема предложена для фотосенсibilизации бензофеноном фотолиза соли дифенилиодония в изопропиловом спирте [33]:



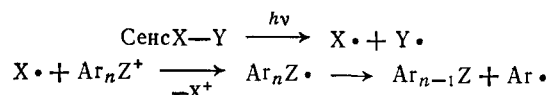
### III.2.3.2. Композиция светочувствительных слоев

Наибольшего внимания как фотоинициаторы заслуживают соли триарилсульфония, диалкиларилсульфония, диарилиодония. В условиях прямого (несенсibilизированного) фотолиза по активности анионов X (или соответствующих кислот) соли  $\text{Ar}_2\text{I}^+\text{X}^-$ ,  $\text{Ar}_3\text{S}^+\text{X}^-$  и  $\text{Ar}_3\text{Se}^+\text{X}^-$  располагаются в следующий ряд:  $\text{SbF}_6^- > \text{AsF}_6^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^-$  [пат. США 4058400, 4058401, 4102687, 4136102]. Это отвечает ряду разделенности ионных пар [11]. Соли с анионами  $\text{Cl}^-$  [пат. США 4101513, 4245029],  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{FSO}_3^-$  [пат. США 4108747] и другими не нуклеофильными анионами  $\text{ClO}_4^-$ ,  $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ ,  $\text{FPO}_2^-$  гораздо менее активны, чем вышеуказанные. Близкой к оптимальной является 3—5 %-ная концентрация соли иодония или сульфония к массе эпоксида (мономера).

С помощью фотоинициаторов — ониевых солей удается полимеризовать в слоях циклические эфиры, формали, ацетали, лактоны, разнообразные моно- и полифункциональные эпоксиды [пат. США 4307177], в том числе эпоксигомомеры [пат. США 4138255], серные аналоги эпоксисоединений — тираны [франц. пат. 2382709, 2441634; европ. пат. 00033043 A2], кремнийорганические мономеры [пат. США 4101513], алкоксилированный меланин, мочевино-формальдегидные и феноло-формальдегидные смолы [пат. США 4102687], виниловые мономеры [пат. США 4139385]; сополимеризовать пропилен с этиленкарбонатом [пат. США 4273668], диаллилкарбонат с тритиогликолатом триметилолпропана [европ. пат. 0014785], эпоксиды с алкенами, полиалкенолами, акрилатами [пат. США 4090936, 4218531, 4324679] [11—14, 34, 35]. В композиции фоторезистов рекомендуется вводить твердые полифункциональные эпоксиноволачные смолы. Полиалкенолы в композициях повышают эластичность слоя, адгезию к подложке, снижают его усадку при структурировании. В слоях фоторезистов конденсацию фенольных, меламиновых, мочевино-формальдегидных смол завершают после фотолиза обязательной термообработкой, резко улучшающей качество рельефа.

При фотолизе солей триарилсульфония и диарилиодония образуются радикалы [12, 15], поэтому возможно инициирование и радикальной полимеризации [пат. франц. 2457511]. В пат. США 4245029 предлагается полимеризовать с помощью фотолиза солей триарилсульфония эпоксиды, содержащие ненасыщенные группировки, например глицидилакрилат, а также более сложные композиции из ненасыщенных и эпоксидированных соединений. При этом сокращается время отверждения, а полимеры приобретают более широкий комплекс ценных свойств по сравнению с теми, которые были получены только в результате радикальной полимеризации без участия эпоксидов к композиции. С другой стороны, патентуются композиции, которые содержат кроме солей триарилсульфония и фотосенсibilизаторы радикальной полимеризации [пат. США 4227978]. Вероятно, оба инициатора действуют независимо. Недавно найдено, что разнообразные гомологи и кетали бензоина,

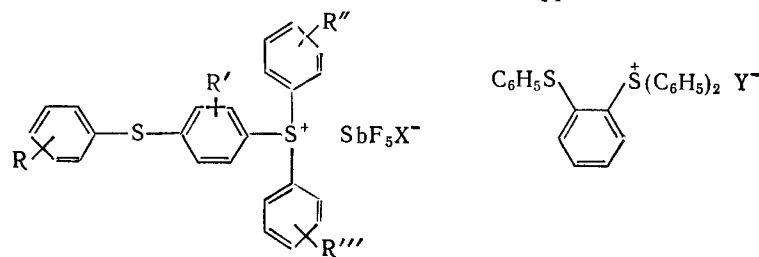
ароматические кетоны типа бензофенона и хиноны в присутствии доноров водорода и некоторые комплексы с лигандом-оксалатом действуют как химические сенсibilизаторы в соответствии со схемой:



Сенсibilизатор поглощает свет, давая радикалы. При термопереносе электрона к ониевым солям снова возникают катион и радикал, которые в результате вторичных реакций инициируют радикальную и катионную полимеризацию, — «бивалентные фотоинициаторы» [9, 36].

Многие факторы влияют на относительную реакционную способность мономеров; оказалось, например, что эпоксидированные диолефины более активны, чем аналоги, содержащие, кроме того, ацетальные и эфирные связи, а последние активнее диглицидиловых эфиров [11]. Системы на основе эпоксиомономеров с аминогруппами для инициирования полимеризации, кроме фотолиза, надо еще и нагревать, так как амин связывает кислоту  $\text{HX}$  — продукт фотолиза инициатора.

Для фотоотверждения толстых (до 1,3 см) слоев эпоксидов или смесей эпоксидов с алканоллами или их эфирами применяют [пат. США 4173476] специально полученные соли триарилсульфония с арилмеркаптогруппой в одном ядре; позднее синтез этих солей усовершенствован [12; пат. США 4247472, франц. пат. 2476078]:



где  $X = \text{F}$  или  $\text{OH}$ ;  $R-R'' = \text{H}$ ,  $\text{Alk C}_1-\text{C}_4$ ,  $\text{Alkoxy C}_1-\text{C}_4$ ,  $\text{Hal}$ ;  $Y^- =$  комплексный анион.

В композицию вводят до 1,25 % (от массы мономера) новой соли сульфония; такие соли можно применять и для отверждения тонких слоев. Наблюдается при этом инверсная корреляция между толщиной отверждаемого слоя и концентрацией инициатора.

Рекомендуются как фотоинициаторы катионной полимеризации соли тиapiрилия [34], но они менее активны, чем соли триарилсульфония; соли ксантилия мало стабильны. Очевидно, в ряду солей гетерокарбониевых ионов может быть получено и изучено много различных новых соединений, часть из которых, по-видимому, могла бы представить и практический интерес.

Рекомендуемые композиции кроме мономера (олигомера), фотоинициатора и сенсibilизатора могут содержать раствори-

тели, наполнители, влияющие на вязкость добавки и т. д. [пат. США 4247472]. При использовании солей триарилсульфония вводят специальные добавки, снимающие неприятный запах сераорганических соединений — алкилциннаматы, кумарин, 2-бутен-1,4-диол, *транс*-4-фенил-3-бутен-2-он и др. [пат. США 4218531, 4324679]. Совмещение компонентов может осуществляться с помощью растворителя; если олигомер или смола твердые, введение ониевой соли в полимер проводят путем сухого размалывания или при плавлении смолы. Наносить композиции можно на любые подложки.

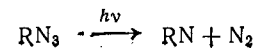
Скорость полимеризации при фотоинициировании растет с ростом температуры, однако достаточно быстро полимеризация протекает и при отрицательных температурах. Варьируя режим фотолиза, температуру можно несколько регулировать скорость полимеризации [пат. США 4058401]. После прекращения засветки полимеризация еще некоторое время продолжается; например, с солями триарилсульфония и тетрагидрофураном при комнатной температуре еще в течение нескольких часов; ММ полученных полимеров превышает 1 000 000. На основе эпоксидов и солей диарилиодония можно создать активный адгезив, если композицию с красителем-сенсibilизатором осторожно фотолизовать на поверхности; прочная связь с накладываемым поверх фотолизата слоем образуется в темноте за несколько часов благодаря медленно протекающей вслед за фотолизом темновой полимеризации [заявка Великобритания 2065124].

Для получения фоторезистивных масок для радиоэлектроники, микрорельефов, печатных форм на подложку для последующего фотолиза наносится композиция из фотоинициатора, мономера (олигомера), растворителя и других добавок. При этом вместо готового гексафторарсената, -стибата, -фосфата ониевого иона можно вводить синтетически доступную соль с более простым анионом и гексафторфосфат, -стибат, -арсенат натрия, аммония, калия и т. д. [пат. США 4154872]. Составы конкретных композиций приведены в пат. США 4264703, 4175973, 4069055, 4081276. Интересна разработка, в которой на слое соли сульфония конденсируют пары мономера и полимеризация протекает на фотолизированных участках слоя. Описаны пленочные резистивные композиции [пат. США 4193799], в частности, на основе ПВС и сшивающего компонента типа триметилолмеламина, диметилолмочевины и т. д. [пат. США 4341859].

#### Глава IV

#### НЕГАТИВНЫЕ АЗИДСОДЕРЖАЩИЕ ФОТОРЕЗИСТЫ

При поглощении света молекулами органических азидов основным химическим процессом является образование нитренов и выделение молекулярного азота:



Эта реакция эффективно протекает как для алифатических, так и для ароматических азидов, квантовые выходы их фоторазложения достигают 0,7—1,0 [1,2].

Высокая реакционная способность фотогенерируемых нитренов обуславливает их взаимодействие с различными химическими связями органических соединений как в растворах, так и твердых полимерных средах. Облучение азидосодержащих полимерных слоев чаще всего приводит к структурированию полимерных матриц, что сопровождается резкой дифференциацией растворимости облученных и необлученных участков, последнее определяет возможность получения дискретного рельефа на разных подложках [3—5].

Азидосодержащие светочувствительные составы создаются на основе ароматических или гетероароматических азидов, полимеров или олигомеров и растворителей различной полярности. Среди структур арилазидов, применяемых в фотолитографической практике, можно выделить соединения, поглощающие в области 250—300 нм и используемые в фоторезистах коротковолнового УФ-света; соединения с развитой системой сопряжения, чаще других бис(азидобензильденные) производные кетонов, поглощающие в области максимальной эмиссии ртутных ламп среднего и высокого давления 310—440 нм; диазиды, включающие систему конденсированных ядер с поглощением до 600 нм, пригодные для проекционной фотолитографии. Введением сульфо-, гидроксид- или карбоксильных групп в ароматические ядра светочувствительным азидам придается водорастворимость.

В полифункциональных фоторезистах, например использующих полученный фоторельеф для создания контактных площадок или последующей высокотемпературной диффузии, описано применение в качестве светочувствительных компонентов элементоорганических арилазидов, их поглощение может лежать в области 250—400 нм. В качестве полимерной основы слоев могут быть использованы бутадиен-стирольный, хлоропреновый и натуральный каучуки; циклокаучуки, полученные циклизацией полиизопрена, полибутадиена, полигексадиена в присутствии различных катализаторов; поли-4-метилизопропенилкетон; феноло- и крезоло-формальдегидные смолы. В водорастворимых слоях используют смеси ПВП и ПВС; сополимеры акриламида, диацетонакриламида и различных виниловых мономеров; поли-4-винилфенол, полиакриламид, желатину, гуммиарабик, камеди. Для придания слоям повышенной термостойкости добавляют полиамидокислоты с последующей имидризацией или вводят, например, в циклокаучуки трифторметильные группы. Растворителями служат толуол, ксилол, циклогексанон, их смеси; часто используют такие «сильные» растворители как ДМАА, ДМФА, дихлорэтан; для композиций, содержащих водорастворимые азиды, применяют различные спирты, водный метилэтилкетон.

Особенностью азидосодержащих систем является их способность сохранять или улучшать основные фототехнические характеристики резиста (пороговая и рабочая светочувствительность, контрастность,

разрешающая способность) при целенаправленном введении в композицию различных добавок, иногда в значительных количествах, изменяющих те или иные эксплуатационные параметры слоев. Круг дополнительных компонентов для фоторезистов азидного типа значительно шире, чем для других систем; он включает сенсибилизаторы, красители, адгезионные, флуоресцентные, противоореольные добавки, кислотостойкие или стабилизирующие добавки, вещества, увеличивающие скорость проявления. Кроме них могут быть введены в резист несветочувствительные соединения, имеющие поглощение в полосе азидов с целью поддержания экстинкции до и после экспонирования на одном уровне. В зависимости от назначения фоторельефа ряд добавок может быть введен в проявитель; например, для создания полимерных масок высокой оптической плотности проявитель может быть специально подкрашен. После проявления иногда вводится дополнительная обработка растворителем для того, чтобы убрать вуаль. В то же время известны и нашли промышленное применение однокомпонентные (по реагирующему компоненту) материалы, в которых арилазид химически связан с полимером; для них нехарактерно введение добавок.

Азидосодержащие светочувствительные композиции находят применение почти во всех производствах, использующих фоторельефы — от флексографических форм до сверхбольших интегральных полупроводниковых схем субмикронного разрешения. Их включают в некоторые резисты сухого плазменного проявления. На основе азидов разработан ряд промышленных марок фоторезистов, например: ФН-11, ФН-11к, ПЦГД (СССР), VUP-I, VUP-II, VUP-III, SCR-1, SCR-2, SCR-3 (ЧССР), KMER, KTRF, Kodak-747 (Kodak, США), Waycoat-IC, -HR, -CR (Hunt, США), OMR-83, OMR-85, ONNR-20, ONNR-22, ОДИР-110Р, ОДИР-120, CIR-707, MRS (TOK, Hitachi, JSR и др., Япония) [4], Photozid (Upjohn, США) и др.

#### IV. 1. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АРИЛАЗИДОВ

Основная наиболее интенсивная полоса в электронных спектрах арилазидов соотносится с  $\pi-\pi^*$ -переходом ( $\lg \epsilon \geq 4$ ) в исходных углеводородах. Несмотря на то что замещение азидогруппой в арильном ядре изменяет симметрию молекулы, общие черты спектров исходных углеводородов сохраняются [5, 6]. В арилазидах на длинноволновом участке полос  $n-\pi^*$  имеется низкоинтенсивное плечо  $n-\pi^*$ -перехода, иногда оформляющееся и в слабую полосу, например, при 285—300 нм в спектрах 3-азидобифенила или три(м-азидофенил)фосфиноксида.

Азидогруппа относительно слабо взаимодействует с арильным хромофором. В основном состоянии в арилазидах азидогруппа одновременно  $\pi$ -донор и  $\sigma$ -акцептор, сила которых мало изменяется в зависимости от природы заместителя в *пара*-положении [7]. Изучались и спектры арилнитренов [8], отнесение полос в них сделано аналогично спектром арилазидов. В низкотемпературных

спектрах (4 К) полосы арилазидов узкие и хорошо разрешены, при повышении температуры до комнатной в спектре наблюдается заметное уширение этих полос, что отвечает термическому заселению плоскостных колебаний азидогруппы [5]. Для всех арилазидов положение максимумов полос поглощения и их интенсивность мало зависят от природы и полярности растворителя.

У азидобензилиденовых производных кетонов, например 2,6-бис(4-азидобензилиден)-4-метилциклогексанона, спектральная кривая имеет полосы поглощения при 210, 240—270 и 320—370 нм, первые из которых соотносятся с электронными переходами в ароматическом кольце, вторая — во всей системе сопряжения молекулы в

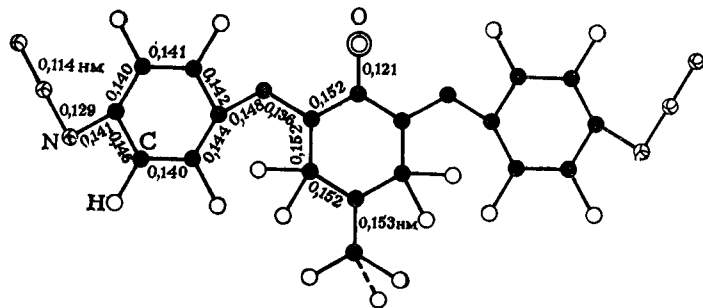


Рис. IV.1. Молекулярная диаграмма диазида I — 2,6-бис(4-азидобензилиден)-4-метилциклогексанона [14].

целом, она отвечает переносу заряда. Азидогруппа в этих соединениях имеет акцепторный характер [7, 9, 10].

Увеличение цепи сопряжения, например у бисазидоциннамаленпроизводных кетонов [11] или 1,6-бис(4-азидофенил)-1,6-диен-3,6-дионов, сопровождается bathochromным сдвигом интенсивной длинноволновой полосы в область 400—450 нм при сохранении ее формы.

Фотохимическим превращением органических азидов посвящена обширная литература [1, 3, 11—26]. Установлено, что в результате фотолиза азидов возникают нитрены в синглетном и триплетном электронном состоянии, получены экспериментальные данные о времени их жизни [12]. Проведенный на примере фенилазида квантово-химический расчет показал пути образования нитренов при фотолизе азидов и дал обстоятельное объяснение эффективного элиминирования азота при поглощении фотона фенилазидом благодаря общему участию в этом процессе (вследствие сближения энергетических уровней) низшего возбужденного синглетного состояния и  $^1(\pi-\pi^*)$  и второго синглетного состояния  $^1(\pi-\pi^*)$  [17].

Квантово-химическим расчетом структуры 2,6-бис(4-азидобензилиден)-4-метилциклогексанона (диазида I) (рис. IV.1) показано, что ее  $\pi$ -электронная система планарна, данные теоретического расчета силы осцилляторов для каждой полосы хорошо согласуются с экспериментальным электронным спектром [14]. При

анализе природы электронно-возбужденных состояний для полос 210, 260, 365 нм установлено, что вклад энергий, локализованных на азидогруппе, для каждого осциллятора примерно одинаков. Это близкое подобие природы полос поглощения диазида I в различных областях УФ-спектра отвечает эффективному фотолизу при облучении диазида I как коротковолновым, так и средневолновым УФ-светом [14, 15].

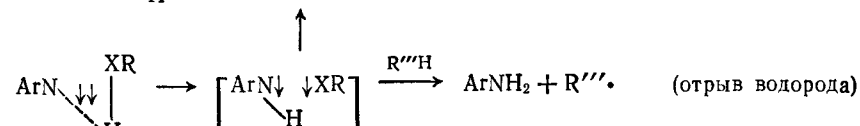
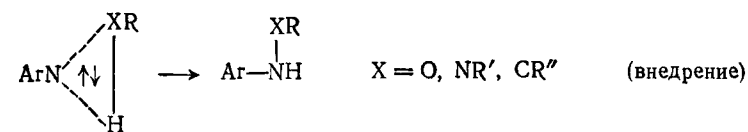
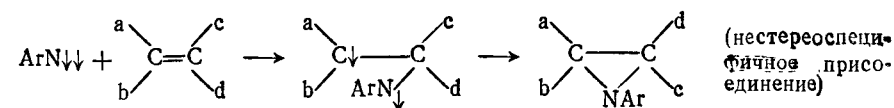
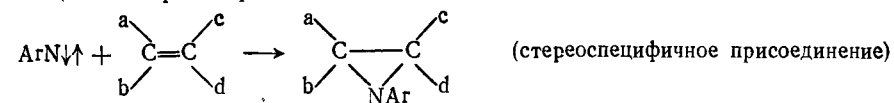
Для бисазидоарильных производных фотолиз азидогрупп происходит с последовательным поглощением двух квантов, приводя в конечном итоге к динитренам [21]:



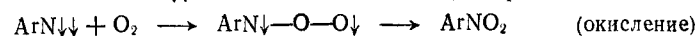
Правомочность этой схемы обсуждается в работах [25, 26] с позиций стадийности процесса.

Нитрены являются сильными электрофилами: они присоединяются по кратным связям  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{N}\equiv\text{C}$ , ароматическим связям, внедряются в простые связи  $\text{C}-\text{H}$ ,  $\text{N}-\text{H}$ ,  $\text{O}-\text{H}$ , димеризуются, взаимодействуют с группировками, имеющими атом с неподеленной парой электронов — нитро, карбонильной, сульфоксидной, легко вступают в реакцию с кислородом [1, 2, 13, 22, 27—30].

Результаты реакций триплетных и синглетных нитренов могут различаться, поскольку триплетные нитрены на первом этапе взаимодействия дают промежуточные радикальные частицы, рекомбинация которых приводит к стабильным продуктам:



псевдовнедрение



Указанные реакции кроме отрыва водорода и взаимодействия с кислородом могут приводить к изменению растворимости полимерных матриц, содержащих азиды. Процесс становится более результативным, если в полимерный слой вводятся диазиды, обра-

зующие после фотолиза мостиковые связи между полимерными цепями.

Непределенные полимеры реагируют с нитренами прежде всего по двойным связям, взаимодействие насыщенных или малой степени непределенности карбоцепных полимеров осуществляется, вероятно, в результате «псевдовнедрения» нитренов в С—Н-связи. Для арилнитренов в растворах соотношение продуктов взаимодействия по первичной, вторичной и третичной связям С—Н оценивается как 1 : 10 : 100 [31], судя по спектрам модельных соединений и полимерного фотолиза все подобные продукты присутствуют в полимерной матрице [25]. Диаминовые мостиковые связи ведут к образованию пространственно-сшитого полимера, менее растворимого в растворителях и воде. Последнее и позволяет после экспонирования и проявления азидсодержащих слоев получать дискретный фоторельеф.

Окисление нитренов кислородом воздуха конкурирует с взаимодействием по полимерным цепям, именно поэтому его стараются избежать, часто проводя экспонирование азидсодержащих фоторезистов в инертных средах (азот; аргон). Многообразие взаимодействий нитренов, их высокая химическая активность объясняют тот факт, что обычно фотолиз азидов приводит к сложным реакционным смесям, строение компонентов которых зависит от природы среды, условий эксперимента, в частности, от концентрации реагентов и температуры.

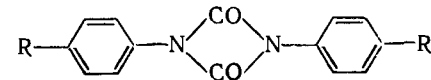
Длительный фотолиз диазида I в этаноле или гексане сопровождается однотипным превращением хромофора молекулы, что констатируется по падению поглощения в области 360 нм. Образование аминокхалконов, поглощающих при 400—450 нм, если и имеет место, то в очень незначительной степени.

В электронных спектрах полимерных фотолизатов наблюдается более сложная картина: в зависимости от природы полимерной матрицы и энергии монохроматического света идет не только падение интенсивности полосы поглощения, но и уширение полосы и сдвиг положения максимума поглощения [9, 14, 15, 32]. Смещение становится еще более сильным в бескислородной среде [33]. Батохромный сдвиг полосы свидетельствует об алкилировании полимером халкона по атомам азота нитрена. Именно образование N-алкильных производных азота и считается наиболее вероятной причиной фотоструктурирования полимеров. При фотолизе в широкой полосе спектра вначале наблюдается батохромный сдвиг полосы поглощения (сшивание полимера за счет алкилирования по азоту), а затем резкое падение интенсивности полосы и сглаживание структуры спектра, свидетельствующее о распаде хромофора. Этим может быть объяснена известная фотодеструкция в местах сшивания первоначально структурированного полимера при длительном фотолизе [9]. Аналогичная картина наблюдалась и для фотолиза диазида I в пленках полиметилизопренилкетона [15]; материал разрабатывался для фоторезиста сухого проявления [14, 15].

Поскольку при фотолизе диазида I резкие изменения в электронных спектрах наблюдаются только при длительной экспозиции, когда изменяются и другие фрагменты молекулы помимо азидогруппы, то для определения квантового выхода фотораспада азидогруппы использовали падение оптической плотности длинноволновой полосы в электронном спектре в первые моменты облучения. Результаты, полученные по этому методу сравнивали с данными, основанными на определении изменений интенсивности полосы азидогруппы халкона в ИК-спектре. Известно, что азиды дают характеристическую интенсивную полосу валентных колебаний в области  $2100 \text{ см}^{-1} \nu_{\text{N}=\text{N}}$ . Эта полоса перекрывается валентными колебаниями ОН ассоциатов молекул этанола в растворе. Поэтому измерения квантовых выходов с целью получения сравнительных данных проводили в хлороформе.

Эффективность фотораспада диазида I в полимерах обычно выше, чем в растворах. Высокий квантовый выход фотолиза в полимерной матрице циклополиизопрена, составляющий 0,11—0,38 [10], 0,43 [25] (в зависимости от длины волны возбуждающего света), а также ряд других практически ценных свойств диазида объясняют использование его с 1960 г. [4] и до настоящего времени для фотоструктурирования самых разнообразных полимеров [34]. Структурные изменения в молекуле заметно влияют как на квантовый выход фоторазложения, так и на реакционную способность нитренов в полимере, что продемонстрировано на примере структурирования циклополиизопрена.

Чем менее активен нитренофил, тем выше должна быть для обеспечения сшивания полимера электрофильность нитренов [36]. Хотя в фоторезистных композициях чаще всего применяют производные арилазидов, описано использование сульфонилазидов: так, сульфозидогруппы являются фотоактивными центрами промышленного светочувствительного состава Photozid [36]. Запатентованы слои, содержащие карбонилазиды [франц. пат. 1411746; бельг. пат. 650367; а.с. СССР 574695]. Сопоставление реакционной способности этих типов азидов было проведено [37] на производных 1,3-дифенил-1,3-диазетидин-2,4-диона:



где  $R = \text{N}_3, \text{CON}_3, \text{SO}_2\text{N}_3$ .

При этом использовались различные полимеры: ПУ, ПВП, циклополиизопрен, акрилонитрил-бутадиеновые и  $\beta$ -цианметил-метакрилатные сополимеры, феноло-формальдегидные смолы, арилатсилоксановые сополимеры. Оказалось, что реакционная способность, оцененная по фотоструктурированию полимеров, увеличивается в ряду: арил- < карбонил- < сульфонилнитренов. С учетом этих результатов перспективен поиск активных, практически ценных фотоструктурирующих агентов для сшивания различных полимеров среди сульфонил- и карбонилнитренов [38].

Реакционная способность (электрофильность) уменьшается в ряду: сульфонил- > карбонил- > арилнитренов; у арилнитренов электронный пробел азота компенсируется арильным ядром, для сульфонил- и карбонилнитренов такая компенсация невозможна из-за разобщения азота нитрена и арильного ядра группами SO<sub>2</sub> и CO.

Кислород заметно ингибирует структурирование полимеров нитренами [39, 40, 41], резко снижая интенсивность фотохимического сшивания азидсодержащих слоев. Так, при облучении водорастворимых азидсодержащих слоев в атмосфере кислорода взаимодействие фотогенерируемых нитренов с полимером полностью подавляется и пленка при проявлении целиком смывается с подложки [40]. При таком же облучении слоя в атмосфере азота получается прочный рельеф. Вероятно, благодаря защите от кислорода общий выход качественных структур при использовании некоторых промышленных азидсодержащих фоторезистов может быть повышен почти вдвое (с 38 до 75 %) при нанесении на слой фоторезиста перед экспонированием водорастворимой пленки, например, на основе ПВС, содержащего комбинацию ПАВ со смачивающими и пластифицирующими свойствами [пат. США 4200463]. Взаимодействием нитренов с кислородом объясняют неподчинение азидсодержащих слоев закону взаимозаместимости [см. уравнение (I.19)]. Изменение содержания кислорода в слое зависит от начальной его концентрации и толщины пленки, нанесенной на подложку.

Предложено уравнение, связывающее изменение концентрации кислорода в слое при фотолизе, обусловленное реакцией с нитренами:

$$\frac{d^2C}{dx^2} = AS^{-x} \frac{SC}{SC+1} \quad (IV.1)$$

где  $C$  — концентрация кислорода в слое;  $x$  — глубина от поверхности слоя;  $S$  — соотношение вероятностей реакции нитренов с O<sub>2</sub> и другими реагентами;  $A$  — параметр, прямо пропорциональный интенсивности света и обратно пропорциональный константе, диффузии кислорода.

Подбором параметров в этом уравнении удастся получить выражения, хорошо описывающие наблюдаемые кривые невязанности [40].

Учитывая неподчинение азидсодержащих слоев закону взаимозаместимости, ряд патентов [например, пат. Великобритании 1481162; пат. США 4191571] специально оговаривают в композициях значение показателя Шварцшильда  $0 < p < 0,76$  [см. уравнение (I.19)].

Сенсибилизация азидов посвящено значительное число научных исследований. Для азидов возможна как синглетная, так и триплетная сенсибилизация, отмечено, что нередко в азидсах сенсибилизация наблюдается при уровнях энергии более низких, чем определенный акцепторный уровень азидов [18—20]. Причем триплетная сенсибилизация, начинаясь при более низких уровнях, чем синглетная, оказывается, однако, менее эффективной [7]. При

изучении сенсибилизации арилазидов кривая сенсибилизации отвечает кривой электронного спектра. Состояние, достигаемое при сенсибилизации, таким образом, может быть заселено при поглощении света. С другой стороны, наблюдается четкая корреляция скорости тушения флуоресценции углеводородов модельными нафтил- и фенилазидами и изменения энергии Гиббса переноса заряда в системе. Отсюда представляются возможными два различных механизма сенсибилизации азидов: 1) разрешенный по спине перенос энергии, включающий переход на термически заселяемую нелинейную конфигурацию основного состояния азидов и 2) перенос электрона с основного состояния азидов на возбужденное состояние сенсибилизатора. Первый механизм характерен, вероятно, для всех азидов, а второй распространяется на ароматические азиды. Оба механизма в органических азидсах действуют конкурентно, но один или другой в каждом конкретном случае может оказаться преобладающим.

Квантово-химическим расчетом подтвержден вертикальный перенос энергии от сенсибилизатора к азиду. Однако следует учитывать особенность строения молекулы азидов — угол поворота, образуемый терминальным азотом азидогруппы, который молекулы арилазидов, по-видимому, сохраняют даже в твердых матрицах [17]. Благодаря изогнутой структуре азидогруппы при поворотах связи C—N, уровень энергии низшего триплетного состояния азидогруппы в фенилазиде снижается на 91,9 кДж/моль, в то время как уровень основного состояния увеличивается очень мало (14,6 кДж/моль). Это значит, что энергия низшего триплетного состояния фенилазида может изменяться, являясь функцией угла поворота, что и объясняет возможность неперпендикулярного переноса энергии (фантом — триплетную сенсибилизацию).

Введение триплетных сенсибилизаторов обычно повышает общую светочувствительность азидсодержащей композиции, сокращая время экспонирования на 30—50 %. Обычно применяются такие сенсибилизаторы, как бензофенон, 2-(бензоилметил)-3-метил-β-нафтоксиазолин, кетон или тиокетон Михлера, соли пирилия или тиопирилия в соотношении от 0,005 до 5 % в расчете на массу арилазида. Несмотря на то что нитрены реагируют с различными полимерами, для сшивания определенных групп матриц стараются использовать наиболее подходящие азиды.

## IV.2. ОЛЕОФИЛЬНЫЕ АРИЛАЗИДЫ В ФОТОРЕЗИСТАХ

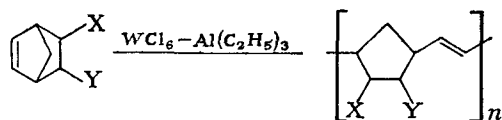
Диазидобензилиденовые производные циклокетонов применяются в композициях с полимерными связующими, содержащими ненасыщенные связи в главной цепи. Так, разработана светочувствительная композиция [пат. Великобритании 1470059], содержащая диазид I (от 0,01 до 20 %), а в качестве полимерного связующего — сополимер метилметакрилата и этил-N-акрилоилглицина; композиция может включать триплетные сенсибилизаторы. В качестве растворителей применяются ксилол, циклогексанол, ДМФА,

дихлорэтан или их смеси. Иногда в проявитель вводят добавки красителя или пигмента, ПАВ, адгезивов. Используется водно-щелочное проявление (10 %-ный раствор  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ). Эта композиция может применяться на различных полимерных и металлических подложках, тканях, стекле.

Высокой светочувствительностью, стабильностью при хранении, разрешающей способностью и возможностью водного проявления характеризуется азидсодержащая композиция на основе сополимеров с большим содержанием непереломных связей [пат. США 4275142]. Соплимер включает компоненты А, В и С, где А — конъюгированный диолефин  $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CR}'=\text{CHR}''$  ( $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{Alk}$   $\text{C}_1-\text{C}_4$ ,  $\text{Hal}$ ;  $\text{R}'$ ,  $\text{R}''=\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{Cl}$ ), например, 1,3-бутадиен, хлорпрен; В — ненасыщенная карбоновая кислота  $\text{CHR}=\text{CR}'-\text{COOH}$  ( $\text{R}$ ,  $\text{R}'=\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{Cl}$ ), например, акриловая, метакриловая, малеиновая, фумаровая; С — ненасыщенный мономер  $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{COOR}'$  ( $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ;  $\text{R}'=\text{Alk}$   $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ ). Слой, содержащий 2,6-бис(4-азидобензилиден)циклогексанон (диазид II) может быть получен толщиной 11 мкм, экспонирован ртутной лампой сверхвысокого давления (250 Вт, 10 с, расстояние 60 см); после проявления водой он выдерживает травление подложки раствором  $\text{CuSO}_4$  в 10 %-ной водной  $\text{HCl}$  на глубину 0,17 мм. Резист обеспечивает великолепную воспроизводимость элементов и точек. Эти слои могут быть использованы в производстве печатных форм, печатных плат, флексографических пластин.

Промышленность выпускает ряд составов на основе диазида I и полиметилизопропенилкетона. Их проявляют смесью циклогексана и 2-нитропропана. Они обеспечивают высокое разрешение и термическую стойкость рельефа, который выдерживает плазменное травление, например  $\text{CF}_4-\text{O}_2$  (96:4). Разрешение и светочувствительность таких составов (например, ONNR-20) аналогичны параметрам, получаемым для позитивных фоторезистов [15].

Другой тип пленкообразующего компонента для азидсодержащих фоторезистов создан на основе мономерных норборненов. Полимеризацию их ведут с раскрытием норборненового бицикла тетрацикла (в этилхлориде при 25°C в течение 4 ч) [пат. США 4106943]:



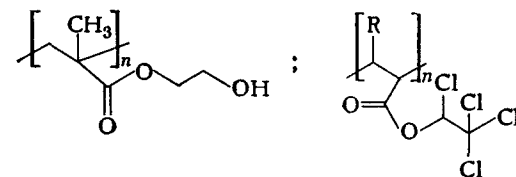
X, Y = H,  $(\text{CH}_2)_n\text{COOR}$ ,  $(\text{CH}_2)_n\text{OCOR}'$ ,  $(\text{CH}_2)_n\text{CN}$ ,  $(\text{CH}_2)_n\text{Z}$  или X и Y вместе образуют следующий цикл:



R, R', R'' = H, Alk или Alkylen до  $\text{C}_{20}$ ,  $n = 0 \div 10$ , чаще 0, 1; Z = OH, Hal.

Эти полимеры термопластичны, их пленки обладают низким поверхностным натяжением, они хорошо растворимы в органических растворителях. Для придания водорастворимости слоям в полимер вводятся гидроксильные или карбоксильные группы. В качестве светочувствительных компонентов предлагается использовать, например, диазид I, 4,4'-диазидостильбен, *n*-фенилендиазид, 4,4'-диазидостильбен- $\alpha$ -карбоновую кислоту, 2,7-диазидофлуорен и пр. Таким образом, на основе полимеров с терпеновым циклом можно создать композиции фоторезистов как водного, так и органического проявления.

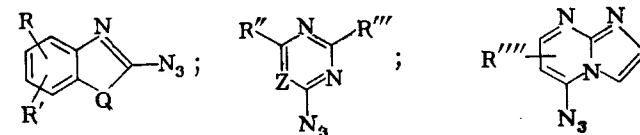
Повышение механической прочности слоев и их адгезии к подложкам достигается введением в слои сополимеров метакрилатов, например:



$n = 1000 \div 2500$ .

Композиции очувствляются диазидом I и 4,4'-диазидостильбен-2,2'-дисульфокислотой (диазидом III) [пат. СССР 186630, 144618].

Для предварительного очувствленных печатных плат разработаны составы [пат. США 4139390], включающие карбонил- и сульфонилазиды:  $\text{ArCON}_3$ ;  $\text{ArCH}=\text{CHArCON}_3$ ;  $\text{BC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}_3$

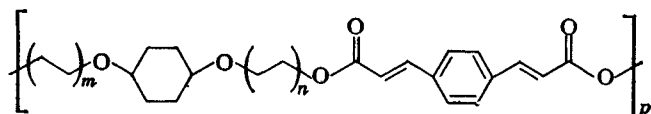


Ar = фенил, фенилен,  $\alpha$ - или  $\beta$ -нафтил с различными заместителями; Q = O, S, Se, Na (A = H, Alk  $\text{C}_1-\text{C}_6$ , Ar  $\text{C}_6-\text{C}_{10}$ , карбалкоксил или карбамил); R, R' = H, Alk, ArAlk, ArAlkoxy, Hal; R'', R''' =  $\text{N}_3$  или Alk; Z = CH или N; R'''' = H, Alk, ArAlk, Ac; B = Ac  $\text{C}_2-\text{C}_5$ .

Они поглощают в области 280—360 нм.

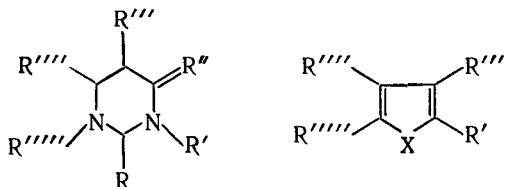
Целесообразно визуализировать элементы изображения непосредственно после экспонирования. По цвету видимого изображения точнее выбирается экспозиция, облегчается проявление фоторельефа. Наибольшую сложность представляет введение красителей, не приводящее к уменьшению скорости фотосшивания. Поскольку этого трудно достичь, то технологичными считаются уже те фоторезистные композиции, в которых скорость структурирования слоя уменьшается не более, чем на порядок. Исходя из этих соображений, предлагается введение в слои лейкооснований трифенилметановых красителей, а также производных ксантена, тиоксантена или диметилантрацена. При экспонировании происходит фотоокисление лейкооснования красителя с окрашиванием освещенной области.

ценных участков слоя. В качестве полимерной основы этих слоев обычно используют полиэфиры, поликарбонаты или полисульфонаты, содержащие в главной цепи халконовую группировку  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$ . Например, предлагается для широкого применения полимер формулы:

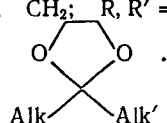


где  $m$  и  $n$  равны 1, 2 или 3, одинаковы либо различны.

Триpletные сенсibilизаторы ускоряют сшивание азидсодержащих полимерных матриц; кроме того, в композицию вводятся стабилизаторы, например:



где  $X = \text{O}, \text{CH}_2$ ;  $R, R' = \text{H}, \text{Alk}$ ;  $R'' = \text{O}, \text{NH}$ ;  $R''', R'''' = \text{OH}, \text{NH}_2$ ;  $R''''' = \text{Ar}$ .



Эти соединения препятствуют появлению окраски при хранении композиций, содержащих лейкооснований красителя.

Азидсодержащие фоторезисты могут быть использованы для создания контрастных фотосаблонов, защищающих от УФ-излучения при экспонировании светом 340—450 нм [яп. заявка 51—40452; пат. Великобритании 1475579]. При этом пленка имеет прозрачную подложку, и водо- или спирторастворимый светочувствительный слой, содержащий диазид I или II, диазидобензилиден- или диазидоциннамалиденацетон. Содержание арилазида в композиции должно быть достаточно высоким, чтобы после экспонирования продукты его фотолиза в слое обеспечивали оптическую плотность не менее 1 в области 340—450 нм. Для достижения оптической однородности проэкспонированного слоя возможно использование комбинации арилазидов, области поглощения которых перекрываются. В качестве полимерного связующего используется азидсодержащий полимер или смесь полимеров, например: модифицированный производными дикарбоновой кислоты сополимер бутилметакрилата, 2-гидроксиэтилгексилакрилата и 2-гидроксиэтилметакрилата (60:10:30). Кроме того добавляется Жирорастворимый розовый, 4-гидроксибензальазин. Проявляют водой с добавлением в нее моноэтаноламина и красителя, например Турецкого красного. Иногда в проявитель могут быть добавлены

ПАВ, например лаурилсульфат. После проявления слой ополаскивают водой, покрывают защитным слоем (раствор ПВС) и измеряют оптическую плотность. Удастся, например, получить шаблон со следующей спектральной характеристикой:

|                      |          |          |     |          |     |     |
|----------------------|----------|----------|-----|----------|-----|-----|
| Длина волны, нм      | 300      | 320      | 340 | 360—450  | 460 | 500 |
| Оптическая плотность | $\geq 2$ | $\geq 2$ | 1,9 | $\geq 2$ | 1,9 | 1,2 |

В 1981 г. предложено использовать в фотомаскирующем элементе два слоя [яп. заявка 56—44415]: светочувствительный слой состоит из диазидобензилиден- или диазидоциннамалиденкетон с высокой оптической плотностью, а сверху его покрывают клейким твердым защитным слоем, прозрачным к УФ-свету. Защитный слой практически не пропускает кислород, что способствует усилению взаимодействия арилнитренов с полимерами.

В композиции, чувствительные к излучению с длинами волн до 600 нм, рекомендуется [яп. заявка 57—59954] вводить 1,5- или 1,8-бис( $n$ -азидобензоилокси)антрахиноны; они содержат циклокаучук или стирол-бутадиеновый каучук, растворителем служит смесь толуола, хлорбензола, тетрагидрофурана (50:30:20). Такие фоторезисты можно использовать в проекционной фотолитографии.

Среди композиций азидсодержащих фоторезистов более 20 последних лет разрабатываются составы [пат. США 2940853], включающие диазидобензилиденные производные кетон, чаще других диазида I и диазида II. Использование этих слоев обусловлено их спектральной чувствительностью ( $\lambda_{\text{макс}}$  350—360 нм) в области максимальной эмиссии ртутных ламп, высоким квантовым выходом фоторазложения, в том числе и в полимерных матрицах, легкой совместимостью с полимерными матрицами. Полиизопреновый циклокаучук был первым пленкообразующим веществом, предложенным для слоев; содержащих диазида I и II. Широкое распространение этих составов вызвано универсальностью их применения: они используются в полупроводниковом приборостроении, производстве интегральных схем (ИС, БИС, СБИС), при создании печатных плат и офсетных печатных форм. Именно эти составы легли в основу ряда промышленных марок фоторезистов: ФН-11, ФН-11к, КМЕР, КТЕР, SCR-2, FSR, OMR-83 и т. д.

При прочих равных условиях эффективность сшивания полимера очень сильно зависит от небольших изменений в его цепях. Так, с помощью методов золь-гель-фракционирования и равновесного набухания установлено, что при сшивании диазидом I эпоксициклополиизопрена частота возникновения поперечных мостиковых связей в 2—3 раза больше, чем у аналогичных составов на основе циклополиизопрена [42].

В ряде патентных разработок последних лет по-прежнему основой азидсодержащих фоторезистов являются диазид I и циклокаучук. В то же время предлагаются различные способы совершенствования качества фоторезистного слоя. Эксплуатационные характеристики рекомендуется улучшать, применяя строгие критерии отбора циклокаучуков (по содержанию двойных связей,

степени циклизации и пр.), используя другие типы циклизированных полидиенов или вводя добавки, регулирующие свойства полимера в процессе циклизации. Другой путь улучшения фоторезиста — дополнительное включение в него соединений, способных повышать, например, контрастность слоя или нейтрализовать эффекты стоячих волн в фоторельефе. Наконец, для фоторезистов, содержащих тот же диазид I, предлагаются другие типы полимеров, позволяющие перейти либо к водно-щелочному проявлению, либо к высокой гидрофобности рельефа, либо даже к дифференциации свойств слоев после фотолитографии диазида, т. е. к сухому переносу изображения. В большинстве предлагаемых композиций соотношение диазид : циклокаучук : растворитель лежит в пределах  $3 \div 5 : 100 : 700 \div 1000$ .

В 1972 г. проанализированы свойства фоторезистов с учетом соотношения в циклизированном *цис*-1,4-полиизопрене со средними размерами молекул 400—550 нм циклизированных и нециклизованных звеньев, двойных связей, входящих в цикл и в открытую цепь, а также предложена зависимость этих соотношений в полимере от содержания диазида I в слое [пат. ФРГ 2153781], дающая оптимальный состав. При использовании найденного оптимального состава фоторезиста обеспечивается надежное получение высокоразрешенного фоторельефа на различных подложках. Фирмой Nippon (США) для азидсодержащих композиций разрабатываются циклокаучуки с узким ММР, полидисперсностью менее 1,865 и ненасыщенностью 6,0—8,2 ммоль/г [европ. пат. 0063043].

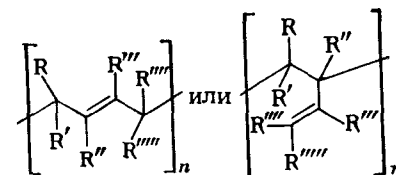
Сочетание высокой разрешающей способности, адгезии к подложке, кислотостойкости (практически последние два свойства и определяют резистивность состава) отмечены в фоторезисте на основе эпоксициклизированного циклополиизопрена и диазида I [а. с. СССР 398916]. Кроме того, этот состав после фотолитографии обладает высокими диэлектрическими свойствами, что позволяет использовать фоторельеф в качестве межслойной изоляции многослойного печатного монтажа. Электрофизические параметры слоя и резистивность фоторезиста в значительной мере обусловлены высокой плотностью пространственной сетки, возникающей на фото- и термозадубливаемых участках слоя.

Использование в качестве полимерной основы фоторезистов циклизированных полимеров представляется чрезвычайно перспективным — в них эффективен фотолит азидов и темновые реакции нитренов, структурирующих циклокаучуки, таким образом, интегральная светочувствительность фоторезистов достаточно высока. Циклокаучуки, обладая малой ММ, дают твердые и плотные пленки, они позволяют после экспонирования создать высокоразрешенные рельефы. В азидсодержащих фоторезистах для коротковолнового УФ-света (WR-резистов), полученных на основе циклокаучуков, разрешение достигает субмикронных размеров. Кроме того, именно фоторезисты на основе циклокаучуков и диазидов в настоящее время являются одними из наиболее плазмостойких (например, состав OMR-83, Япония). В циклокаучуки легко вводить раз-

личные функциональные группы. Включение в молекулу циклоизопрена атомов хлора, карбоксильных групп и других реакционно-способных центров придает фоторезистному слою ряд дополнительных ценных эксплуатационных свойств: повышает его светочувствительность, термостойкость, адгезию к подложке и т. д. С целью повышения светочувствительности были специально синтезированы различные циклокаучуки. Так, *цис*-1,4-циклополибутадиен, полученный циклизацией полибутадиена при 20 °С в присутствии системы дихлорид этилалюминия — трихлоруксусная кислота в разбавленном растворе ( $6 \cdot 10^{-3}$  моль/л), оказался весьма подходящим для создания фоторезистов; композиция включает диазид II. Эти слои обладают прекрасной адгезией к различным субстратам, их светочувствительность втрое превосходит светочувствительность слоев на основе циклополиизопрена; разрешение фоторельефа достигает 1,6 мкм.

Циклополибутадиеновые композиции более термостабильны, чем циклополиизопреновые: пленка фоторельефа выдерживает термообработку при 250 °С. Термогравиметрическим анализом было показано, что циклизированный полибутадиен разлагается при температурах, на 80 °С превышающих температуру разложения циклополиизопрена [43].

Для повышения термостойкости слоев разработана композиция, состоящая из диазида I, циклокаучука и конъюгированного диена, содержащего карбонил (или потенциальный карбоксил) [заявка Японии 59—13237]. Композиции, включающие циклокаучуки, устойчивы продолжительное время только до 180 °С. Предлагается [заявка Великобритании 2049211; франц. пат. 2455304; пат. ФРГ 3014261; пат. США 4294908] в обычные композиции негативных азидсодержащих фоторезистов, содержащих, например, диазид I или II, 4,4'-диазидостильбен, 4,4'-диазидобензофенон, включать в качестве основы слоя модифицированные циклокаучуки, полученные циклизацией в присутствии фторсодержащих производных сульфокислот  $CF_nH_{3-n}SO_3X$  или  $CF_nH_{3-n}SO_2Y$  (где  $X = H$ ,  $Alk$  или  $CF_nH_{3-n}SO_2$ ;  $Y = Hal$ ,  $n = 1, 2, 3$ ) полимеров с основной цепью следующей общей формулы:



$R - R'''' = Alk C_1 - C_4, Ar, H$ .

Для циклизации могут быть использованы, например, полимеры и сополимеры *цис*- и *транс*-1,4-бутадиена, 1,2-пентадиена, *цис*- и *транс*-1,4-изопрена, 2-фенил-1,4-бутадиена. Дополнительно в светочувствительные композиции вводят триплетные сенсibilizаторы. По сравнению с фоторезистами на основе циклополиизопренов

эти композиции выдерживают термообработку после экспонирования при 250 °С, причем после травления заметно уменьшается число проколов в слое.

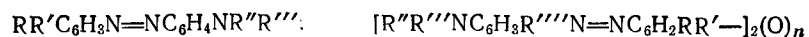
В 1981 г. была предложена арилазидная композиция [пат. США 4287294; пат. ФРГ 2919841] специально для получения термостойких рельефных структур на полупроводниковых материалах, при этом в качестве светочувствительного агента используется азидосульфенилмаленимид, а термостойким пленкообразующим компонентом слоя являются полиамиды карбоновых кислот; растворителем служит смесь диметилацетамид — диоксан (1:1). Этот фоторезист образует на алюминиевой фольге сшивающийся слой толщиной 6 мкм, после проявления [проявитель — смесь  $\gamma$ -бутиролактон — толуол (1:1), 16 с] разрешение 10 мкм, структура полученного рельефа полностью сохраняет размеры изображения и абрис углов после термообработки при 340 °С в течение 1 ч. Слой обладает хорошими электроизоляционными свойствами и может быть использован в качестве межслойной изоляции.

Термостойкие фоторезисты с такими же электроизолирующими свойствами созданы при введении в композицию, приготовленную на основе соли алкенилированного амина полиамидокислоты европ. пат. 0065353], диазидобензилиденовых или диазидоциннамалиденовых производных циклокетон. После экспонирования слой проявляют смесью N-метил-2-пирролидон — этанол (5:1). Получены элементы с размером 2 мкм. Полимер имидизируют при дальнейшей термообработке.

Композиции, содержащие диазид I, помимо циклополиизопренов или циклополибутадиенов могут включать и полициклогексациен при обычном соотношении компонентов [а. с. СССР 651298], а также циклизированные производные гомо- и сополимеров конъюгированных диенов [европ. пат. 0068808].

Широко используемый путь улучшения качества азидсодержащих фоторезистивных композиций — введение в слои различных мономерных добавок.

Сохранение размеров изображения, задаваемого фотошаблоном, в большой степени зависит от того, насколько уменьшен эффект стоячих волн, возникающих в слое фоторезиста при отражении света от подложки. Считается, что для точного воспроизведения размеров изображения, заданного фотошаблоном, важно сохранить значения поглощения света композиций во все время экспонирования, несмотря на падение по мере облучения оптической плотности собственно диазидного компонента. С этой целью в фоторезисты вводят соединения, повышающие экстинкцию всей системы в целом. Предлагается [пат. США 4287289, 4268603; заявка Японии 53—151842] в обычные композиции резистов вводить моно- и бисазокрасители, обладающие высокими коэффициентами экстинкции в области 330—430 нм, следующих формул:



R, R' = H, OH, Alk, Alkoxy; R'', R''' = Alk, Azalk, Alkoxy; n = 0, 1.

Так, в фоторезист OMR-83, содержащий циклокаучук и диазид I, вводят 1-этокси-4-(4-N,N-диэтиламинофенилазо)бензол. Эта композиция, нанесенная на кремниевую подложку толщиной слоя 1 мкм, выдерживает 20-минутный нагрев перед экспонированием (60 или 80 °С) без заметного снижения поглощения слоя. После проявления слой обеспечивает разрешение 2,5 мкм и точно воспроизводит рисунок элементов шаблона.

В качестве противоореольных добавок предлагается включать в слой из циклокаучука и диазида I флюоресцирующий компонент, например, N,N-замещенные азометинов на основе фенилендиаминов или гидразинов:



A = фенилен; R = Ar или 2-арилэтилен; R' = H, Alk, Ar; R'' = Ar; n = 0 или 1.

Уменьшая светорассеяние в слое, эти добавки способствуют более полному структурированию экспонируемых участков [заявка Японии 55—34931]. Обычно при проявлении азидсодержащих фоторезистов уменьшение исходной толщины слоя может составлять до 50 %. В результате введения добавок замещенных азометинов толщина слоя уменьшается не более, чем на 10 %, что в свою очередь улучшает кислотостойкость рельефа при травлении.

Разрешение, достигаемое в позитивных фоторезистах на основе феноло-формальдегидных смол, выше, чем в составах на основе каучуков и циклокаучуков. Кроме того, при проявлении этих составов водными растворами снижается токсичность материалов и пожароопасность производства. НС в ряде случаев является основной азидсодержащих фоторезистов. Именно с НС были использованы в качестве светочувствительных компонентов азидопирены [44]. Фотолиз азидопирена в феноло-формальдегидной смоле наряду с резким снижением растворимости смолы дает сине-зеленое окрашивание. Увеличение гидрофобности засвеченного слоя и изменение окраски обусловлены появлением хиноидных структур при реакциях нитренов с фенольными группами смолы [45]. Хинонимы были идентифицированы в экспериментах на модельных мономерных фенолах.

Разработаны светочувствительные составы водно-щелочного проявления на основе поли-4-винилфенола и 3,3'-диазидодифенилсульфона (MRS) [4, 22]. Азидофенольные смолы используются в фоторезистах (например, MRL), высокая чувствительность которых сравнима со светочувствительностью позитивных составов. Эти фоторезисты отличаются и значительной разрешающей способностью, более высокой, чем у составов на основе циклокаучука [22].

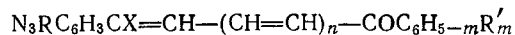
При разработке щелочерастворимых композиций [пат. США 4148655; пат. Великобритании 1594030; заявка Японии 56—23144] основное внимание уделяли совершенствованию состава смол. Пленкообразующим компонентом служат НС, получаемые кислотной конденсацией формальдегида с замещенными фенолами, причем

при синтезе используется не менее двух фенолов. НС позволяет получить фоторельеф, удобный как для применения в полиграфических формах в качестве печатающих элементов, так и для защиты при глубинном травлении подложки. Светочувствительными компонентами, помимо обычно применяемых диазидов, служат азиды на основе гетероциклов, например 2-(4-азидофенил)-6-метилбензотиазол, 2-(4-азидофенил)нафто[1,2-*d*]оксазол-4,5. Содержание светочувствительного компонента и композиции определяется назначением фоторезиста, чаще всего оно составляет от 10 до 30 % к массе полимера, т. е. значительно выше, чем в слоях на основе циклокаучуков. Эти композиции отличаются высокой светочувствительностью и стабильностью свойств: после 6 мес хранения не изменилась ни светочувствительность, ни длительность проявления слоев. Для фоторезистов же, содержащих нафтохинондиазиды, это предельный срок хранения.

Составы, содержащие эпоксициклические НС, поли-*n*-винилфенол и 3,3'-диазидодифенил, применяют в качестве верхнего несущего изображения слоя, в трехслойных фоторезистивных системах (см. гл. VIII) [39].

Диазобензилиденовые производные кетонов и циклокетонных используются в композициях на основе НС, полиамидов в ряде других полимеров. Так, состав, содержащий диазид I и НС в смеси метилэтилкетон — толуол (1:1) [пат. США 4287297], разработан для нанесения на пленку из ПЭТФ. Материал используется для приготовления печатных схем и печатных плат. В качестве резистов для коротковолнового УФ-света с поглощением в области 250—300 нм предложено использовать композиции крезоло-формальдегидных смол (ММ 500—6000) с 1,2-ди(*n*-азидофенил)этаном или ди(*n*-азидофенил)метаном [пат. ФРГ 3125572]. Достигнуты размеры элементов порядка 0,85—0,9 мкм (см. также раздел VI.1).

Сдвиг поглощения светочувствительной композиции в область максимальной эмиссии металло-галогенидных ламп достигается использованием в них арилазидов, имеющих цепи сопряжения различной длины (халконовых, азометиновых, стирильных производных арилазидов). Так, предложенная в пат. ФРГ 1597614, композиция содержит азидохалконы общей формулы:

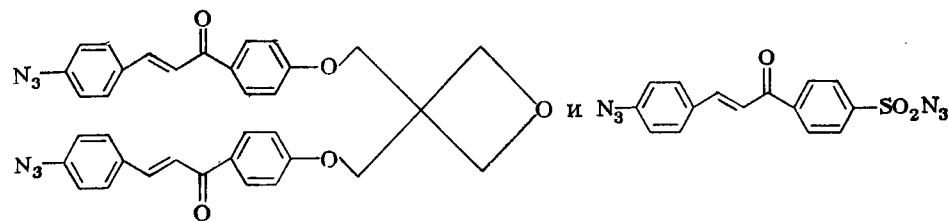


R = H, Hal, Alkoxy, R' = OH, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>N<sub>3</sub>; X = H, Hal, m = 1, 2; n = 0, 1.

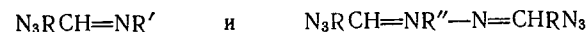
Азидная группа находится в 3- или 4-положении бензольного цикла. В зависимости от используемых заместителей максимум поглощения этих соединений лежит в области 314—394 нм. В качестве пленкообразующей основы используют сополимеры стирола с малеиновым ангидридом или винилацетата с кротоновой кислотой, НС или продукты конденсации фенола и формальдегида с производными целлюлозы, например этилцеллюлозой. Все эти композиции растворимы в эфирах гликолей, в ДМФА при 20 °C и в 3 %-ном водном растворе NaOH. Необходимо отметить очень вы-

сокое массовое содержание светочувствительного соединения в составе; предпочтительно от 1:1 до 1:5. Возможно, такое соотношение обусловлено рекомендацией преимущественно использовать в слоях моноазиды.

Из диазидопроизводных предложены соединения, типа

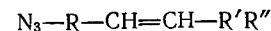


Аналогичные пленкообразователи, красители и растворители и их соотношения предлагаются [пат. ФРГ 1572067] для светочувствительного материала, содержащего азидазометины следующих общих формул:



где R, R''-фенилен, нафтилен, пиридинил; R' — фенил; нафтил или пиридил.

Используются также [пат. ФРГ 1572070] и азидостирильные производные общей формулы:



где R = фенилен; R' = фенилен, нафтилен или замещенный фенилен; R'' = H или CH = CHRN<sub>3</sub>.

Максимум полос поглощения в спектрах этих соединений лежит в области 290—400 нм. Соотношение азид:полимер предпочтительно от 1:1 до 1:5. Композиции применяются при изготовлении офсетных форм. Слои настолько прочны, что их проявление осуществляют тампоном, смоченным органическим или лучше водным раствором щелочи. Для водного проявления рекомендованы растворы солей щелочеземельных металлов или четвертичных аммониевых оснований.

#### IV. 3. ВОДОРАСТВОРИМЫЕ АРИЛАЗИДЫ В ФОТОРЕЗИСТАХ

Композиции, содержащие водорастворимые азиды, начали разрабатывать еще в 1930-х годах. Достоинства этих составов — стабильность свойств, сохранение исходной светочувствительности при хранении в темноте при низкой температуре — выгодно отличало их от тогда наиболее известных водорастворимых фотокопируемых составов, содержащих бихроматы. К первым разработанным композициям относятся содержащие 5-азидо-2-гидроксibenзойную кислоту, 4,4'-диазидостильбен-2,2'-дисульфокислоту; в 50-х годах предложено использовать сульфопроизводные азидостирилкетонных [пат. Германии 514057; пат. ФРГ 752852]. В качестве пленкообразующих

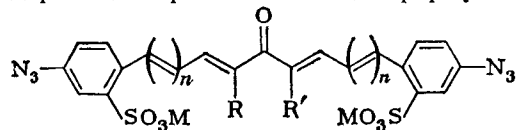
использовали гидрофильные природные полимеры агар-агар, пептизированный шеллак, желатину, декстрин и др.

Растворимость ароматических азидов в воде достигается введением в молекулу сульфо- или карбоксильных групп. Наиболее часто используют 4,4'-диазидостильбен-2,2'-дисульфокислоту (диазид III) или ее динатриевую соль. Это соединение привлекает удачными спектральными характеристиками ( $\lambda_{\text{макс}}=340$  нм,  $\lg \epsilon=3,5 \cdot 10^4$ ), синтетической доступностью, способностью фотоструктурировать различные водорастворимые полимеры. Использование диазида III в слоях на основе смеси ПАА и ПВП оказалось, несмотря на влияние «кислородного эффекта», достаточно эффективным при изготовлении масок для цветных экранов, им было отдано предпочтение по сравнению со слоями на основе тех же полимеров и бихроматов [40, 41].

Интересно отметить и обращение к слоям на основе желатины, традиционно «сшивавшейся» с помощью бихроматов. Для ее структурирования [пат. СССР 193805; пат. Великобритании 1478036] также предложено использовать диазид III или 4-азидо-2-сульфобензилиденацетон. Составы наносят из 10 %-ного водного раствора на подложки trimetalла сталь — медь — хром с целью изготовления офсетных форм [пат. СССР 193805]; в композицию включают краситель Сатурн бордо. Кроме желатины в слоях может быть использована смесь ПВС и ПВП в соотношении 4:1. Диазид III в виде натриевой соли был использован в слоях на основе ПВП и гидроксипропилцеллюлозы [пат. Великобритании 1495831], растворителем служила смесь циклогексана с ДМФА (1:4), что обеспечивало формирование ровных плотных пленок.

В ряде композиций [пат. США 4086090, 4191571; пат. Великобритании 1481162] диазид III применяется в слоях на основе сополимеров акриламида с диацетонакриламидом или еще с третьим виниловым мономером, содержащим сульфогруппы, при соотношениях акриламид:диацетонакриламид = 1:3 и виниловый мономер:диацетонакриламид = 0,01:0,4. Характерны широкие пределы содержания диазида III в слое — от 1 до 50 % к массе полимера. При этом возможно глубинное травление пластин, например, анодированного алюминия с разрешением до 300 лин/см [пат. Великобритании 1481162].

Сополимеры акриламида с диацетонакриламидом оказались удачной пленкообразующей основой водорастворимых композиций [пат. США 4332874; заявка Японии 52—39288, 52—39289, 53—325, 54—18933], содержащих арилазиды общей формулы:



где  $R, R' = H, Alk$  или вместе образуют цикл;  $M, M' = H, Na, K, Al$ ;  $n=0 \div 1$ .

Композиции предназначены для экспонирования через растровый фотошаблон.

Использование в водорастворимых азидсодержащих композициях с акриловыми или виниловыми полимерами (например, ПАА, ПВП) 1—50 % многоатомных спиртов (эритрита, пентаэритрита и др.) [пат. США 4099973; пат. Великобритании 1479462] увеличивает скорость сшивания полимеров, сокращая тем самым время экспонирования слоя. Относительное время экспонирования слоя  $\tau$  при введении различного количества арабита  $\tau_{ар}$  или сорбита  $\tau_{сор}$  изменялось следующим образом:

|                               |   |      |      |     |
|-------------------------------|---|------|------|-----|
| Содержание спирта, ч. (масс.) | 0 | 0,1  | 0,25 | 0,5 |
| $\tau_{ар}$                   | 1 | 0,9  | 0,85 | 0,7 |
| $\tau_{сор}$                  | 1 | 0,85 | 0,7  | 0,5 |

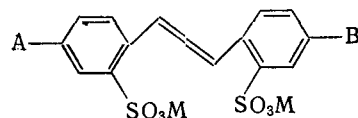
Помимо натриевой соли диазида III в слоях могут быть использованы натриевые соли 4,4'-диазидобензилиденбензофенон-2-сульфокислоты или 4,4'-диазидостильбен- $\alpha$ -карбоновой кислоты.

Улучшение условий формирования прочной пленки и ее растекаемости по поверхности, регулирование летучести растворителя и уменьшение вследствие этого неровностей, снижение поверхностного натяжения достигается введением в водорастворимую композицию высоковязких двух и трехатомных спиртов: этиленгликоля, глицерина и др. [пат. США 4254197, пат. ФРГ 2439433]. Их вводят в композицию в 5 раз меньше, чем растворимых твердых спиртов. В качестве полимеров можно использовать ПАА, его смеси с ПВП (1:1) или смеси ПВП с желатиной (1,5:1). Для улучшения адгезии к подложке в композицию добавляют 0,02 ч.  $\gamma$ -[N- $\beta$ -аминоэтиламино]пропилметилдиэтоксисилана.

Чаще всего арилазиды используются в негативных светочувствительных композициях. Однако существуют разработки, в которых предлагается использовать арилазиды, содержащие гидроксильные, карбоксильные или сульфогруппы, в композициях, образующих позитивное изображение [пат. Великобритании 1520466, заявка Японии 49—116907]. При этом позитивный материал включает полиамид типа капрона, растворяющийся в водном растворе щелочи. Например, гомо- или сополимеры капролактама или гексаметилендиаминовой соли адипиновой или себадиновой кислоты с  $MM\ 10\ 000—50\ 000$  [ $-N(CH_2OR)CO-$ ] $_n$  или [ $-N(CH_2O)_pRCO$ ] $_n$ , где  $R$ , например, N-метоксиметилполигексаметиленадипамид. Эти полиамиды спирторастворимы, эластичны и образуют механически прочные пленки. Содержание арилазида в слое до 30 %. Рекомендуются моно- и диазиды: 4-азидобензоилкарбоновая или сульфокислота, диазид III, 4-азидобензальацетофенон-2-сульфокислота, 1-(4-азидо-2-гидроксифенил)-5-(4-азидо-2-сульфофенил)-3-оксо-1,4-пентадиен. Все эти композиции характеризуются значительно большей растворимостью в щелочи после экспонирования. По мнению авторов [пат. Великобритании 1520466] диазид III не требует введения сенсibilизаторов в полиамидный слой, при использовании моноазидов композиция сенсibilизируется с помощью 2-бензоилметил-3-метил- $\beta$ -нафтотиазолина или пирена.

Кроме того, позитивная композиция может включать красители, например, Жирорастворимый синий (С.И. 74350). Если необходимо

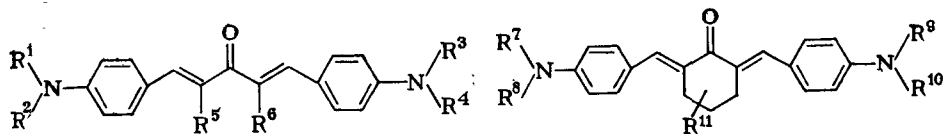
увеличить толщину элементов фоторельефа, состав может быть дополнен инертным наполнителем, например, поливинилбутиралем; растворителем является спирт, например смесь пропилового и метилового спиртов (1:1). Эта композиция может быть использована и в двухслойном варианте, причем нижним слоем может служить состав, содержащий *о*-нафтохинондиазид, который также становится щелочерастворимым после экспонирования. В качестве растворителей хинондиазидного слоя применяют эфиры (моноэтиловый или метиловый эфиры этиленгликоля, бутилацетат и др.), кетоны (метилизобутилкетон, циклогексанон), диоксан, пиридин, ДМФА. Фоторельеф может быть проявлен с помощью 7 %-ного водного раствора силиката натрия. При использовании в печатном процессе такого фоторельефа, полученного, например, при двухслойном нанесении на алюминиевую подложку, удается получить свыше 200 тыс. оттисков высокого качества, в то время как слой на основе *о*-нафтохинондиазидов позволяет получить их не более 100 тыс. При нанесении композиции на полиэтилентерефталатную подложку можно изготовить высококачественные позитивные фотошаблоны. Структуры диазидов на основе кетонов, циклокетонов или стильбендисульфокислоты оказались настолько удобными для очувствления полимерных слоев, что кроме их азидопроизводных было рекомендовано использовать в водорастворимых слоях их невзрывоопасные amino- или нитропроизводные. Так, в пат. США 4299910 предложено использовать



$M = K, Na; A, B = NH_2, NO_2$ .

В качестве пленкообразующей основы используется смесь ПВП и ПАА (41:53). В спектре поглощения соединения, в котором  $A = B = NH_2$ ,  $\lambda_{\text{макс}}$  355–360 нм; введение в слой 1,9 % от массы полимера этого соединения начальная оптическая плотность при  $\lambda_{\text{макс}}$  составляет 1,16, через 15 мин экспонирования — 0,75, а через 230 мин — 0,42. Водорастворимые композиции включают преимущественно гидроксил- или аминоксодержащие полимеры, что обуславливает их невысокую кислотостойкость. На скорость фотосшивания этих слоев оказывает влияние кислород.

Диаминобензильденные производные кетонов



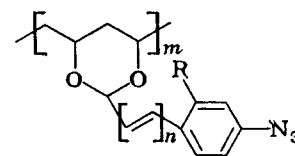
предложены [европ. пат. 0068808] в композициях на основе различных циклокаучуков и диазидов с добавлением обычных триплетных сенсibilизаторов.

#### IV. 4. ФОТОРЕЗИСТЫ НА ОСНОВЕ АЗИДОПОЛИМЕРОВ

Использование азидополимеров в светочувствительных композициях представляется перспективным благодаря гомогенности светочувствительных слоев, получаемых на их основе. Кроме того, наличие азидогрупп в самом полимере облегчает его структурирование при облучении. Композиции резистов состоят, кроме полимера, из растворителя, иногда из сенсibilизатора и красителя; возможны добавки других инертных полимеров. Светопоглощение применяемых азидополимеров лежит в основном в области 250–300 нм. В настоящее время такие композиции могли бы найти применение как материалы для коротковолнового УФ-света.

Первые азидополимеры появились еще в начале 1950-х годов. Одним из них был поли-4-азидостирол. В азидополимере азидогруппа химически связана через атом углерода с основной цепью или с боковой группой. Способность ПВС образовывать ровные жесткие пленки с твердой поверхностью, возможность использовать воду или водные растворы солей при формировании покрытия на поверхности, естественно, привлекали внимание к созданию светочувствительных композиций на основе ПВС. Однако ряд диазидов, в частности диазид III, плохо сшивают слои на основе ПВС. Поэтому вопросы его химической модификации, синтеза различных карбоцепных азидополимеров с гидроксильными в главной цепи являются весьма актуальными при создании азидсодержащих резистных составов. Азидополимерные фоторезисты аналогично рассмотренным в этой главе составам, содержащим мономерные азиды, характеризуются стабильностью как при хранении в растворе, так и в слое.

Среди полимерных производных арилазидов для создания фоторезистов используются ацетали ПВС



$R = H, SO_3M; n = 1 \div 6; M = H, Na, K, NH_4, Mg_{1/2}, Ca_{1/2}, Ba_{1/2}, Al_{1/3}$

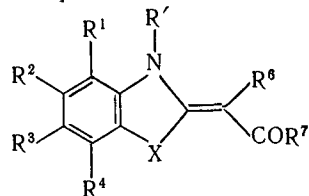
отличающиеся прекрасным пленкообразованием и хорошими механическими свойствами пленок. Применяют обычные триплетные сенсibilизаторы (например, 2-нитрофлуорен). В 1980 г. предложены [пат. США 4241162] водорастворимые светочувствительные полимеры для фоторезистов, содержащие ацетали полисопряженных азидсодержащих ароматических альдегидов, благодаря чему максимум полосы поглощения в УФ-спектре их лежит в пределах 275–390 нм ( $n = 1 \div 6$ ). Основной полимерной цепью может быть либо собственно ПВС (с ММ от 2000 до 100 000), либо его ацетаты со степенью этерификации гидроксильных 0,1–16 %. Их соотношения можно варьировать. Кроме ПВС можно включать в композиции

сополимеры винилового спирта с N-винилпирролидоном или акриламидом, а также желатину.

Светочувствительность фоторезистного материала возрастает как с увеличением ММ полимера, так и с ростом содержания в нем азидогрупп.

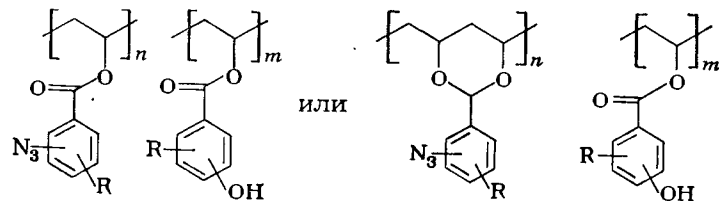
Эти композиции можно применять не только для создания гомогенного фоторельефа, но и для структурирования суспензии. Такие слои рекомендованы для использования в производстве кинескопов цветных телевизоров. В 3 %-ный водный раствор светочувствительного полимера добавляется кристаллофосфор европия, активированного сульфоксидом иттрия  $[Y_2O_2S:Eu]$  [пат. США 4241162]. Суспензией покрывают стеклянную панель кинескопа. В качестве адгезива вводят  $\gamma$ -[N-( $\beta$ -аминоэтил)-амино]пропилметилдиэтоксисилан, облучают, незасвеченные участки вымывают водой и рельеф выжигают на воздухе при 430°C до полного удаления органического материала. По сравнению со слоями на основе ПВС и бихромата аммония, время экспонирования сокращается в 8 раз.

Из азидополимеров могут быть использованы поливинилазидобензоаты, поливинилазидофталаты, а также гомо- и сополимеры, содержащие звенья остатков азидостиролов [пат. Великобритании 1584741]. Для сдвига полосы поглощения этих полимеров в область 340—360 нм используют красители типа



X = S, Se;  $R^1, R^2, R^3, R^4 = H, \text{Alkoxy}, C_1 - C_4$ ;  $R^5 = \text{Alk } C_1 - C_4$ ;  $R^6 = H$ ,  $COR^6$ ;  $R^7, R^8 = \text{фурил или тиенил}$ .

К недостаткам слоев на основе полимеров с остатками азидофталевого ангидрида относится их многоступенчатый синтез и необходимость строго выдерживать определенное содержание азидогрупп в полимере, так как увеличение его ведет к образованию трудно удаляемой вуали, а уменьшение — к смывке всего слоя при проявлении. Вместо них рекомендуют сополимеры [пат. ФРГ 2124047] типа



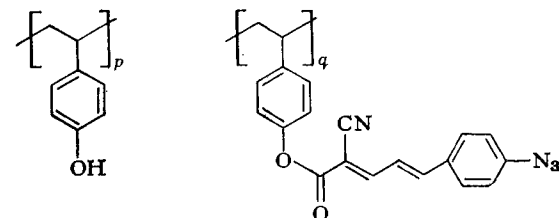
где  $R = H, OH, COOH, \text{Alk}, \text{Alkoxy}, \text{Ar}, NO_2, NH_2, \text{Hal}$ .

Ацетальные и эфирные звенья вводят в полимер в различных комбинациях. Для приготовления светочувствительной композиции

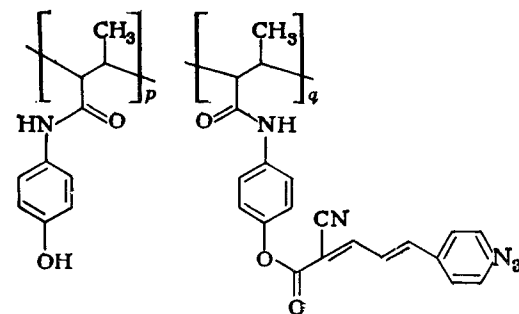
к 5 %-ному раствору азидополимера в моноэтиловом эфире этиленгликоля добавляют tripletный сенсibilизатор, например 1,2-бенз-антрахинон, в количестве до 10 %, к массе полимера. Для проявления этих водорастворимых слоев, применяемых в производстве печатных плат, рекомендуется 5 %-ный водный раствор три-натрийфосфата с добавлением 1 % ПАВ — нафталинсульфоната натрия.

Светочувствительность материалов можно повысить использованием в светочувствительных композициях ненасыщенных полиэфи-ров [пат. Великобритании 1584741]: поливинилциннаматов, циннаматов целлюлозы, гидроксилалкилцеллюлозы, полициннамоилсти-рола, полициннамоилвинилкетона; а также полимеров, содержащих ненасыщенные циклы, например диарилциклопропенильные. В отличие от полимеров, содержащих остаток *n*-азидокоричной кислоты [пат. США 3257664], которые способны к темновому сшиванию при хранении, фоточувствительные композиции, содержа-щие группы *n*-азидо- $\alpha$ -цианокоричной кислоты, стабильны во времени.

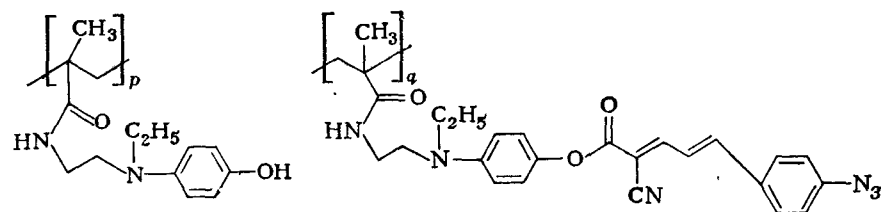
Основная структура полимера может быть усложнена за счет введения дополнительных ароматических колец в боковую цепь, что увеличивает светопоглощение [пат. ФРГ 2915154]. Так, были предложены полимерные производные азидоциннамалиден- $\alpha$ -циано-уксусной кислоты с определенными ММ и соотношением азидо- и гидроксилсодержащих звеньев ( $p:q$ ), например:



ММ = 10 000,  $p:q = 75:25$



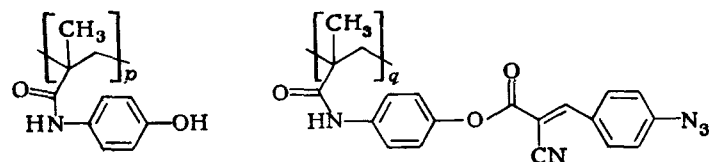
ММ = 30 000,  $p:q = 75:25$



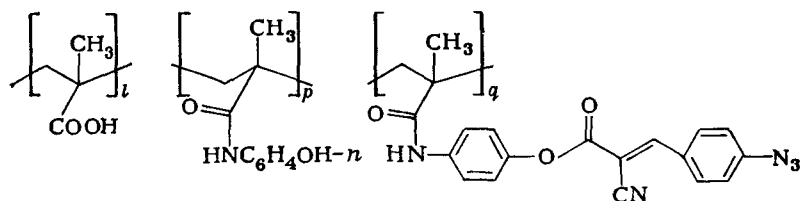
ММ = 8000,  $p : q = 40 : 60$

Инертным наполнителем служит НС, красителем, — например, Виктория синий. Эти типы азидополимеров в слоях толщиной до 25 мкм предназначены прежде всего для создания печатных форм в полиграфии на алюминиевой пластине или медной фольге. Возможно получение как штрихового, так и полутонного оригинала. Следует отметить, что надежность воспроизведения полутонного оригинала является довольно редкой особенностью для печатных форм, создаваемых на основе фоторезистов.

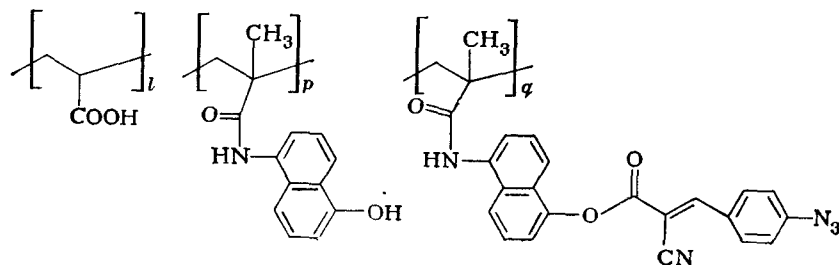
Предлагаются и другие варианты светочувствительных полимеров с остатками азидокоричной кислоты, имеющими и  $\alpha$ -цианогруппу [пат. ФРГ 2733005; пат. США 4229514]. Так, слои могут содержать следующие азидополимеры:



ММ = 29 000,  $p : q = 75 : 25$

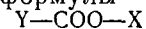


ММ = 63 000,  $l : p : q = 20 : 20 : 60$

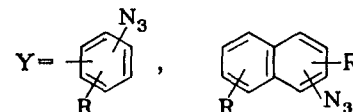


ММ = 25 000,  $l : p : q = 20 : 50 : 30$

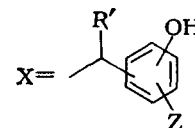
Описаны азидополимеры на основе НС, а также полимеров, полученных поликонденсацией замещенных циануразидов. В них азидогруппа может быть связана либо с ароматическим кольцом, либо с гетероциклом. В пат. ЧССР 182912 описаны светочувствительные композиции (с содержанием азота порядка 13 %), полученные на основе НС, модифицированных, например, хлорангидридом азидобензойной кислоты или азидопроизводными нафталин-карбоновой кислоты общей формулы



где



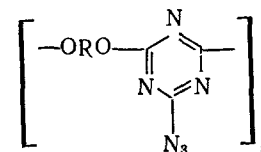
$R = \text{Alk } C_1 - C_4, \text{NO}_2, \text{Cl, Alkoxy, Acyl;}$



$Z = R', \text{OH, арилазогруппа; } R' = \text{H, Alk } C_1 - C_4.$

Фоторезисты используются для приготовления предварительно чувствительных офсетных печатных плат на различных подложках — алюминиевой фольге, цинке. Помимо собственно азидополимера светочувствительная композиция может дополнительно содержать ПММ, НС.

Среди полициануразидов находят применение [пат. США 4082556]:



$R = 1,3\text{-фенилеи, } 1,4\text{-феилеи, } 2,4\text{-фенилеи, } 2,7\text{-нафтилен, } 2,6\text{-нафтилен, } 2,4\text{-нафтилен; } n = 2 \div 120.$

Использование в качестве структурных единиц циануразидов обеспечивает еще большую по сравнению с ариламидами стабильность полимерного состава как при получении его, так и в процессе длительного хранения светочувствительной композиции. Эти композиции рекомендуются для создания масок на  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  или  $\text{Si}$ , при этом их экспонируют коротковолновым УФ-светом, травят плавиковой кислотой, достигая разрешение 0,5 мкм. Полимер используют на медной подложке, травят по рельефу раствором хлорида железа (III). Обычно для получения фоторельефа с помощью азидосодержащих композиций на медной подложке рекомендуется использовать светочувствительный промежуточный слой, например на основе поливинилциннамата, в рассматриваемой разработке удается обойтись без него.

$$\left[ \begin{array}{c} \text{COOR}'' \\ | \\ \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH} \text{---} \\ | \quad \quad | \\ \text{COOR}' \quad \text{OR} \end{array} \right]_n$$

Все эти полимеры поглощают в области 260—300 нм. Они растворимы в полярных растворителях, а при увеличении числа карбоксильных групп — в воде. Присутствие гидроксильных групп в боковых цепях обуславливает хорошую адгезию таких полимерных слоев к металлическим и стеклянным поверхностям. Рабочая толщина пленки рекомендуется 1 мкм.

$$\left[ \begin{array}{c} \text{COOH} \quad \text{OCH}_3 \\ | \quad | \\ \text{---} \text{C} \quad \text{C} \text{---} \\ | \quad | \\ \text{COOR}' \quad \text{COOR} \end{array} \right]_n$$

$R = \text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)=\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCOOCH}=\text{CH}_2$   
 $R' = \text{---OCONH---C}_6\text{H}_4\text{---SO}_2\text{N}_3$

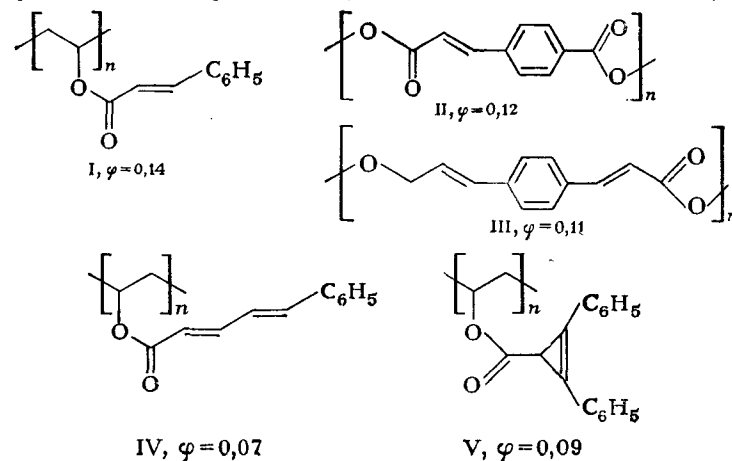
$$\begin{array}{c} \text{R}' \\ | \\ \text{R}-\text{Si}-\text{O}-\left[ \begin{array}{c} \text{R}'' \\ | \\ \text{Si}-\text{O} \\ | \\ \text{R}'' \end{array} \right]_m \\ | \\ \text{R}' \end{array} \quad \begin{array}{c} \left[ \begin{array}{c} \text{R}''' \\ | \\ \text{Si}-\text{O} \\ | \\ \text{R}''' \end{array} \right]_n \\ | \\ \text{R}''' \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{Si} \begin{array}{l} \nearrow \text{R}' \\ \searrow \text{R}' \end{array} \\ | \\ \text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N} \\ | \\ \text{V} \end{array}$$

Кремнийсодержащий азидополимер является основным компонентом светочувствительной композиции, предназначенной для создания офсетных печатных форм без увлажнения.

Одним из типов негативных фоторезистов, широко используемых в фотолитографической практике с начала 50-х годов, явились составы на основе поливинилциннаматов. Фотолиз  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных карбонильных соединений приводит к фотодимеризации с образованием циклобутанового кольца. Эта реакция обусловлена, как было показано МО-расчетами, увеличением в возбужденном состоянии электронной плотности на  $\alpha$ ,  $\beta$ -двойной связи [1—3]. Фоточиклодимеризация характеризуется образованием эксимера [4].

В литературе многократно обсуждались пути и стадии циклобутанового синтеза: реакционные состояния [4—7]; взаимодействия в растворах, а также в аморфном и кристаллическом твердом состоянии; стереохимия образующихся продуктов [8—10]. Была изучена зависимость циклообразования между двойной связью синглетного и триплетного возбужденного хромофора и этиленовой связью основного состояния другой молекулы от расстояния между реакционными центрами. Циклодимеризация эффективна, если циннамоильные группы расположены параллельно и расстояние между ними не более 0,43 нм [4, 11, 12].

Квантовые выходы циклодимеризаций  $\phi$  для различных производных полимерных эфиров коричной кислоты составляют 0,07—0,14 [3, 4]; ниже приведены их значения для поливинилциннамата (I), полиэфиров 4-карбоксикоричной (II) и *n*-фениленакриловой (III) кислот, поливинилциннамалиденациетата (IV), полиэфира 2,3-дифенил-1-циклопропенилкарбоновой кислоты и ПВС (V).



Образование эксимеров характерно для полиэфиров I, II, III и незначительно для IV и V [4], однако значения квантовых выходов их фотодимеризации не сильно различаются.

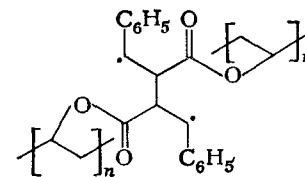
В полимерах весьма заметна роль стерических препятствий циклодимеризации; при облучении поли-*n*-винилфенилэтилциннамата скорость исчезновения в нем двойных связей значительно больше, чем в поливинилциннамате, выше и интегральная светочувствительность этого полимера [13]. Судя по спектрам фосфоресценции модельных соединений — этилциннамата и фенилэтилциннамата, — время жизни последнего в триплетном состоянии вдвое больше. Различия во временах жизни объясняются тем, что включение фенилэтильной группы между главной цепью полимера и циннамоильным фрагментом снимает нежелательные стерические препятствия в полимере, снижающие реакционную способность циннамоильных групп в поливинилциннамате [3].

Длительное облучение циклодимеризованных полимеров приводит к их деструкции [14], увеличивая растворимость облученных участков по сравнению с неэкспонированными и позволяя таким образом изменить тип фоторезиста на позитивный.

Благодаря циннамоильной группе поливинилциннамат поглощает в области 270—320 нм ( $\lambda_{\text{макс}} = 275$  нм) с длинноволновой границей 330 нм. Желательное в условиях практического применения смещение поглощения в область 360—440 и даже 500 нм, например в составах для проекционной печати, достигается введением сенсibilизаторов.

Циклоприсоединение в растворах ненасыщенных мономеров ускоряется в присутствии синглетных и триплетных сенсibilизаторов. Они же используются в слоях поливинилциннамата и других фотодимеризующихся систем такие типичные триплетные сенсibilизаторы, как кетон и тиокетон Михлера, 5-нитроаценафтен, *N*-ацетил-4-нитро-1-нафтиламин и Эозин [15, 16]. Следует отметить широкое использование производных бензотиазолина, например 2-бензоилметил-3-метил- $\beta$ -нафтотиазолина [17]; пат. Великобритании 743455, фоторезист KPR], а также галогензамещенных бензантронов [пат. США 4083725; пат. Великобритании 1450630]; ряд авторов [16—19] ссылаются на эффективное использование 9-метил-1,3-диаза-1,9-бензантрона, повышающего относительную светочувствительность поливинилциннаматной композиции почти в 500 раз по сравнению с несенсибилизированным составом. Описано включение индолинобензоспиропиранов [пат. ФРГ 2230936; пат. США 4225661].

В литературе существуют представления о том, что сшивание поливинилциннаматов может быть обусловлено взаимодействием свободных радикалов, возникающих в результате раскрытия этиленовой связи циннамоильной группы при УФ-облучении [20, 21]:



Подтверждение этого предположения видят в том, что радикальные инициаторы — пирилевые или тиapiрилевые соли [пат. Великобритании 249219, фоторезист KOR] повышают светочувствительность таких фоторезистов; например, минимальная интегральная светочувствительность  $E_g$  (в Дж/см<sup>2</sup>) таких составов на порядок выше, чем составов, содержащих другие типы сенсibilизаторов:

|                                         |                   |
|-----------------------------------------|-------------------|
| Несенсибилизированный поливинилциннамат | 7                 |
| KPR-II (с триплетным сенсibilизатором)  | $7 \cdot 10^{-2}$ |
| KOR                                     | $4 \cdot 10^{-3}$ |

Так как рассчитанное значение  $E_g$  при условии квантового выхода сшивания, равного примерно 2 и чисто радикального пути структурирования составляет только  $10^{-4}$  Дж/см<sup>2</sup> [22], можно считать, что если радикальный процесс в поливинилциннаматах и имеет место, то его эффективность очень невелика.

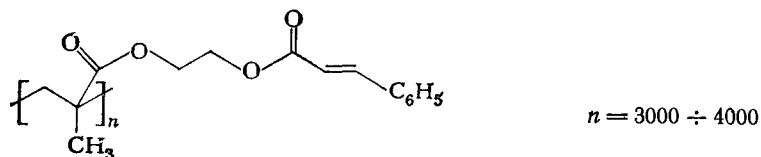
В СССР и других странах выпускаются серии фоторезистов ФН-5ТК, KPR, KPR-II, III, IV, KPL, Waycoat IC, FPR, TPR, OPR, ŠCR и проч., являющихся 10—20 %-ными растворами в органических растворителях поливинилциннаматов с ММ 100000—200000, включающими сенсibilизатор. Другие добавки, как правило, не вводятся. В самом полимере допускается присутствие ацетатных групп, степень этерификации спирта 60—100 %. Негативные поливинилциннаматные фоторезисты очень стойки в агрессивных средах, обладают адгезией практически к любым подложкам, отличаются малой чувствительностью к уровню освещенности при экспонировании. Их разрешающая способность после травления в пределах 200—600 линий мм [23].

Отличительная черта поливинилциннаматных фоторезистов, в большой степени определяющая внимание к ним эксплуатационников, это — стабильность свойств [24] при длительном (более года) хранении как растворов, так и слоев, получаемых, например, на алюминии и меди. Как указывалось ранее, азидсодержащие составы разрушаются при нанесении на медь, а диазосмолы реагируют с алюминием, поэтому хранение таких форм или печатных плат малоцелесообразно.

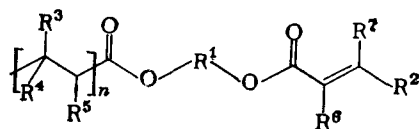
Фоторезисты на основе поливинилциннаматов, применявшиеся вначале в производстве полупроводниковых приборов поколения 50-х годов, перешли затем в производство печатных плат и полиграфических офсетных печатных форм. Трудности их удаления

с подложек, относительно невысокая разрешающая способность заметно ослабили интерес к ним в последующие годы. Однако возможность их эффективного применения в двухслойных композициях, развившиеся способы плазмохимического удаления «задублинного» фоторельефа, а также новые композиции на основе циклодимеризующихся систем, созданные в последние годы, обуславливают устойчивый интерес к их использованию в небольших по объему специальных технологических процессах для изготовления как печатных плат, так и полупроводниковых приборов.

До сих пор интенсивно проводятся работы по увеличению сроков надежности поливинилциннаматов. Так, в а.с. СССР 732786 для повышения стабильности высокочувствительных фотодимеризующихся составов рекомендуется использовать производные коричневых эфиров поли-β-гидроксиэтилметакрилата следующей общей формулы



Использование производных коричневой и фурилакриловой кислот [пат. ФРГ 2230936] также предполагает увеличение срока хранения растворов и слоев до года без изменения их эксплуатационных характеристик. Синтезированы полимеры, входящие в состав материала для изготовления высокотиражных офсетных пластин [пат. США 3993684]:

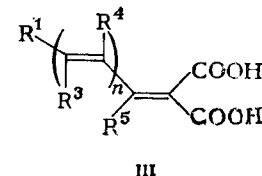
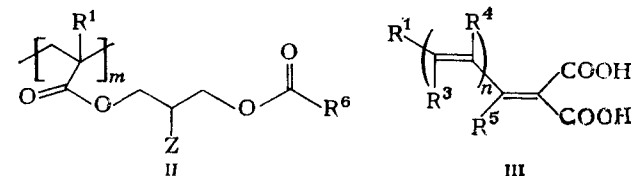
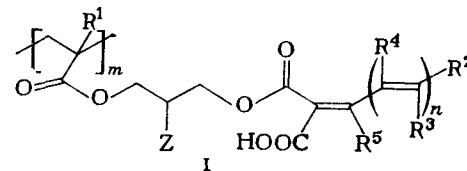


где  $R^1$  = замещенный или незамещенный алкилен, аралкилен, алкоксалкилен или арилоксалкилен;  $R^2$  = Ar или HetAr;  $R^3, R^4, R^5$  = H, Hal, низший Alk;  $R^6, R^7$  = H, Hal,  $NO_2$ , низший Alk, Ar или Alkoхyl.

Такие полимеры позволяют при сохранении надежности повысить адгезию составов к подложкам и получить предварительно очувствленные офсетные печатные формы. Они отличаются механической прочностью и стойкостью к истиранию, тираж составляет от 200 тыс. до 1 млн. оттисков хорошего качества.

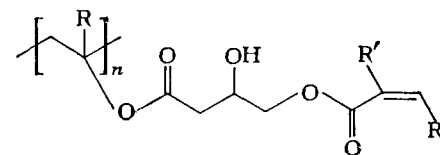
Механическая прочность полиграфических форм повышается при использовании в слое смеси полимера, способного к циклодимеризации (I), насыщенного полимера (II) и сополимера 2,3-эпоксипропилакрилата или метакрилата с дикарбоновой кислотой (III)

[франц. пат. 2336707]:



где  $R^1$  = H,  $CH_3$ ;  $R^2$  = H,  $CH_3$ , Ar,  $C_6H_5$ ,  $n$ , Heteryl;  $R^3, R^4, R^5$  = H, Hal, CN, Ar, AlkO, ArO, AlkOCO;  $R^6$  = Alk, Ar, HetAr; Z = OH, COOAlk;  $n \geq 1$ .

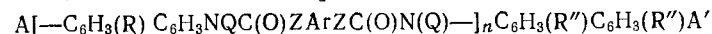
Было предложено включать гетероциклические фрагменты в фотодимеризующиеся полимеры для повышения кислотостойкости слоев фоторезистов. Так, разработан [пат. Великобритании 1363214] слой на основе полимера с ММ 5000—40000 (предпочтительно 10000—20000):



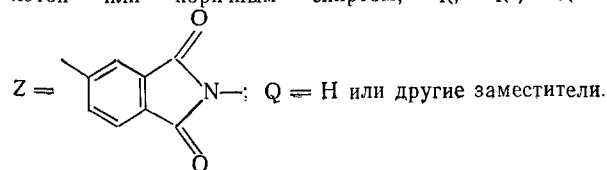
где R = H,  $CH_3$ ;  $R'$  = Ar, HetAr.

Толщина слоя может составлять до 10 мкм. После проявления рельефа толуолом слой выдерживает травление 40 %-ным раствором  $FeCl_3$  при 40 °C в течение 30 с, при этом протравливается слой электролитической меди толщиной 50 мкм до подложки из ПЭТФ.

Высокочувствительные фоторезисты, не содержащие неорганических ионов и поэтому рекомендуемые специально для полупроводникового производства, были разработаны [заявка Японии 52—137256; пат. США 4310641] на основе полидиимидов:

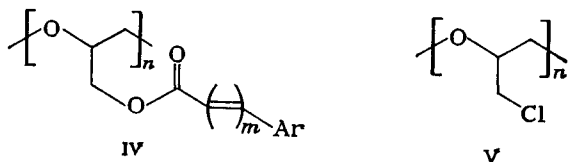


где A, A' = заместитель, полученный взаимодействием —NCO с коричневой кислотой или коричневым спиртом; R, R', R'' = H, Alk  $C_1-C_4$ , Hal;



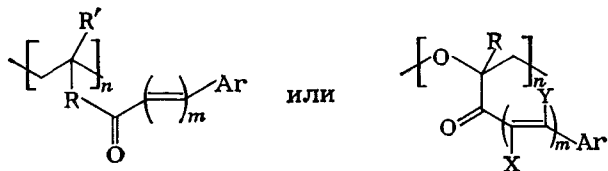
Полученный рельеф обладает высокой химической и термической стойкостью и хорошими электроизоляционными свойствами.

Наибольшая разрешающая способность фотоциклодимеризующихся составов была достигнута в слоях на основе смесей сополимеров IV и V при соотношении IV:V = 71:29, что позволяет использовать их в производстве ИС и БИС [пат. США 4063953]:



Полимеры растворяют в кетонах, например 4-этокси-4-метил-2-пентаноне. Это дает возможность получать однородные тонкие пленки на подложке. При нанесении этого состава на хром после литографии были получены элементы размером 1—2 мкм при точной передаче абриса изображения и хорошей воспроизводимости ширины линии.

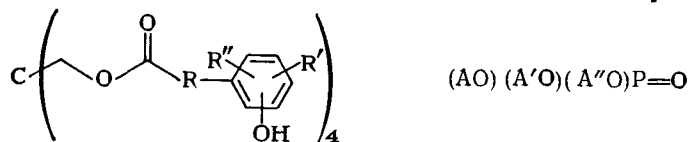
В фоторезистах, предназначенных для проекционной литографии ( $\lambda_{\text{макс}}$  экспонирования G-линии ртуте 435,8 нм) в производстве ИС и БИС, рекомендуются в качестве полимерной основы [пат. США 4083725; пат. Великобритании 1450630] светочувствительные полимеры общей формулы:



где R = O или углеводородная цепь, включающая O или S; R' = H, низший Alk; X, Y = H, Hal, CN, NO<sub>2</sub>; m = 1 ÷ 2.

В пат. США 4063953 приводится состав, отвечающий соотношению полимеров IV:V = 55:45. В такой состав можно вводить пигменты, стабилизаторы, пластификаторы.

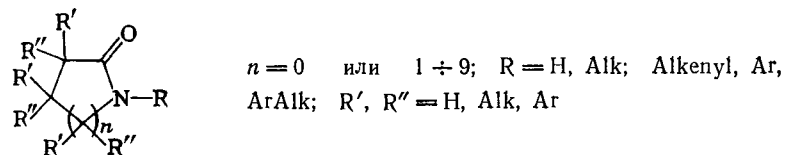
Для стабилизации поливинилциннаматных фоторезистов при хранении рекомендуется использовать синергическую композицию ингибиторов сшивания [пат. США 4101396], состоящую из пространственно-затрудненных фенолов и органических фосфатов



где R' = Alkenyl C<sub>1</sub>—C<sub>3</sub>, R', R'' = i-Alk C<sub>3</sub>—C<sub>20</sub>, i-ArAlk C<sub>7</sub>—C<sub>20</sub>, циклоалкил C<sub>6</sub>—C<sub>20</sub>; A, A', A'' = радикалы C<sub>6</sub>—8.

Молярное соотношение фосфат: фенол составляет 1:1,6; оба вещества должны быть термически стабильными и нелетучими при 250—300°C,

Для поливинилциннаматных композиций рекомендуют включать в составы обычных проявителей, содержащих неполярные или низкополярные растворители, тетрагидрофуриловый спирт или кетоспирт [заявка Японии 58—3538] либо лактамы [пат. Великобритании 1523877]:



Изменяя поверхностное натяжение проявителя, эти добавки помогают выявлять мелкие детали фоторельефа, повышая таким образом разрешающую способность слоя. Для облегчения визуального контроля в проявитель можно вводить краситель, например Жирорастворимый красный (С. I. 152038).

В пат. США 4225661, 4133685; пат. Великобритании 1600213; франц. пат. 23907760, 2442862 предлагается использовать поливинилциннаматы в двухслойных композициях, например, в качестве наружных слоев покрытий формных печатных пластин в полиграфии. Так, в пат. США 4225661 высокочувствительную предварительно сенсibilизированную литографскую пластину получают на материале, состоящем из подложки, светочувствительной диазосмолы и покрытия. Последнее является смесью поливинилциннамата или феноксициннамага, циннамоилзамещенного полиаллилового спирта, полигидроксиалкилакрилата и фотохромного соединения. Пластины гуммируют и получают низкотиражную форму, но с оптической плотностью фона, близкой к нулю.

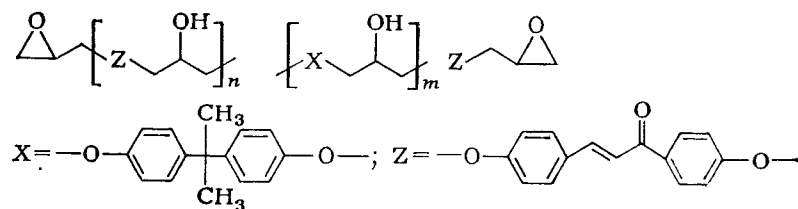
Значительно больший тираж (до 100 тыс. оттисков вместо 35 тыс.) по сравнению с формами без дополнительного слоя был получен [пат. США 4133685] на формах офсетной печати, содержащих диазосмолу и верхний слой поливинилциннамата. Отмечается влияние степени циннамоилирования ПВС на прочность получаемого фоторельефа, для достижения наибольшей прочности желательно 100 %-ное замещение. Другой вариант применения циннаматов в качестве верхних покровных слоев — нанесение их по несветочувствительному слою [пат. Великобритании 1600213; франц. пат. 2442862, 2390760].

Формы плоской печати с тиражестойкостью до 15 тыс. оттисков готовят на подложках из алюминия или биметалла. Первый наносимый слой — гидрофобный полиэфир (ацетат, ацетобутират целлюлозы или ПВС), верхний — поливинилциннамат, поливинилциннамалиденмалонат или их производные. После проявления фоторельефа на подложке сохраняется подслой, который гидролизуетсся обработкой водно-спиртовым раствором щелочи для придания ему гидрофильности. Специальная печатная краска в дальнейшем ложится на гидрофильные участки формы [пат. Великобритании 1600213]. Полученную печатную форму можно использовать даже

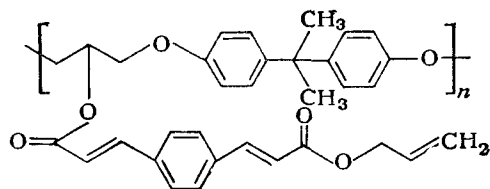
после истирания фоторельефа, так как подслой сохраняет гидрофобность.

Во франц. пат. 2442862 рекомендуется использовать в качестве верхнего слоя по аналогичному подслою 20 %-ные растворы промышленных марок фоторезистов KPR или TPR и таким образом, получать литографские пластины повышенного срока годности и прочности.

К середине 1970-х годов был разработан ряд составов, применяемых для печатных плат, в частности для многослойного печатного монтажа, отличающихся тем, что слой фоторезиста, имеющий повышенную адгезию к подложке, не удаляется, а сохраняется в готовых изделиях. В этих составах применяют [пат. ФРГ 2344407, 2553346, 2635929, 2649926, 1477016; пат. Великобритании 1311692, 921530, 794572, 913764], полимеры, содержащие эпоксидные группы и халконовую группировку, способную к фотодимеризации. Халконовая группировка может входить как в основную, так и в боковую полимерные цепи [25]. К полимерам с халконовой группировкой в основной цепи относится, например:



Сополимеры с боковой халконовой ветвью получены, например, [пат. Великобритании 1311692] на основе эпокси-2-(2-аллилокси-карбонилвинил)циннамата:

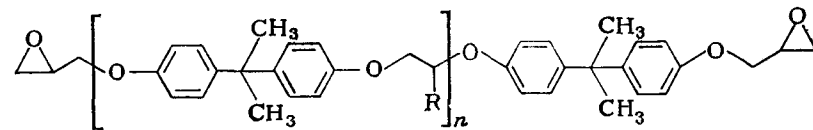


Структура боковой цепи может быть усложнена введением различных заместителей.

Слой этого сополимера благодаря содержанию двух этиленовых связей, сопряженных через арильное кольцо, отличается высокой интегральной светочувствительностью. Сополимеры легко наносятся на различные подложки: бумагу, стекло, полимеры, металлы, керамику. Полученный фоторельеф дополнительно упрочняется за счет размыкания оксирановых циклов в процессе постэкспозиционной термообработки [25]. При экспонировании эти слои не изменяют цвет, что затрудняет выбор экспозиции, резкое изменение цвета после засветки достигается введением в молекулы циннамоилированных полимеров арилазидогруппы или включением в

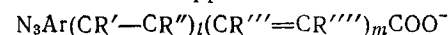
композицию мономерных азидов. Высокосветочувствительные материалы на основе азидоарилсодержащих циннамоилированных полимеров разработаны для производства печатных плат (пат. Великобритании 1377747).

В качестве основы используют промышленные эпоксидные смолы EPON типа:



где  $n = 9 \div 12$ ;  $R = \text{OH}, \text{CH}_2\text{OH}$

модифицируемые включением фрагментов:

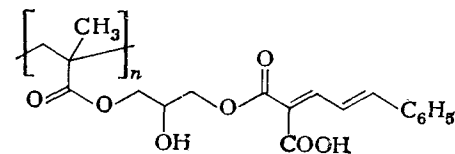


где  $l$  и  $m = 0$  или  $1$ ;  $l + m \geq 1$ ;  $\text{R}', \text{R}'', \text{R}''', \text{R}'''' = \text{H}, \text{Hal}, \text{CN}, \text{Alk}, \text{Ar}, \text{Alkoxy}, \text{ArAlkoxy}, \text{ArAlk}$ , одинаковые или различные.

Максимумы полос поглощения этих полимеров в зависимости от заместителей лежат в пределах 310—375 нм. Засвеченные участки слоя приобретают глубокую желто-коричневую окраску.

Подобные же полиэфирные смолы, полученные на основе НС и циннамоилхлорида (0,5 моль циннамоилхлорида на 1 моль НС) очувствляются мономерными диазидами [заявка Японии 56—120708]. Арилазиды не только изменяют окраску фотолизированных участков слоя, но еще более понижают растворимость участков рельефа за счет сшивания нитренами полимерных цепей.

Высококачественные водопрозрачные составы фоторезистов на основе фотодимеризующихся полимеров разработаны в последние годы на основе сополимеров, содержащих в боковых цепях фотодимеризующиеся щелочерастворимые группы. В этой роли часто используется благодаря синтетической доступности циннамалиден-малоновая кислота или ее производные, например:



Полученный поли-3-(циннамалиден- $\alpha$ -карбоксияцетилокси)-2-гидроксипропилметакрилат обладает, однако, относительно низкой светочувствительностью [26].

При получении глицидилметакрилатных сополимеров во взаимодействие можно вводить одну или несколько замещенных дикарбоновых кислот. Заместители в карбоновых кислотах влияют на свойства сополимера, например, 4-гидроксibenзоильная группа увеличивает растворимость его в щелочных растворах, а введение ацетильных или пропионильных заместителей заметно повышает гидрофобность слоя.

Для композиций на основе поли-3-(циннамалиден- $\alpha$ -карбоксиацетилокси)-2-гидроксипропилметакрилата предложен [26] ряд сенсibilизаторов, как значительно расширяющих область чувствительности слоев, так и в несколько раз повышающих их интегральную светочувствительность. Ниже приведены максимумы поглощения и относительная светочувствительность  $S$  слоев на основе поли-3-(циннамалиден- $\alpha$ -карбоксиацетилокси)-2-гидроксипропилметакрилата при содержании сенсibilизаторов 5 % к массе полимера:

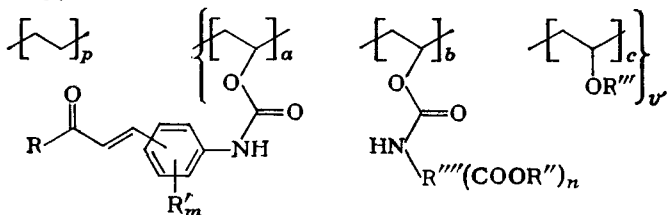
|                                       | $\lambda_{\text{макс}}$<br>нм | $S^*$ |
|---------------------------------------|-------------------------------|-------|
| Без сенсibilизатора                   | 430                           | 1     |
| 1,2-Бензантрахион **                  | 500                           | 6     |
| N-Метилбензотиазолин дитиоацетат      | 510                           | 6     |
| 2,4,6-Трифенилтиапирилия перхлорат    | 520                           | 8     |
| 4-Анизил-2,6-дифенилпирилия перхлорат | 530                           | 10    |
| 2,4,6-Трианизилпирилия перхлорат      | 540                           | 4     |
| Этилэозин **                          | 580                           | 4     |

\* Светочувствительность определялась по сшиванию полимерного слоя при экспонировании ксеноновой лампы.

\*\* Содержание сенсibilизатора 10% к массе полимера.

Полимерные слои, светочувствительность которых значительно выше, чем у поливинилциннаматных слоев, были созданы на основе сополимеров стирола с коричневым альдегидом, коричной кислотой или этилциннаматом [27].

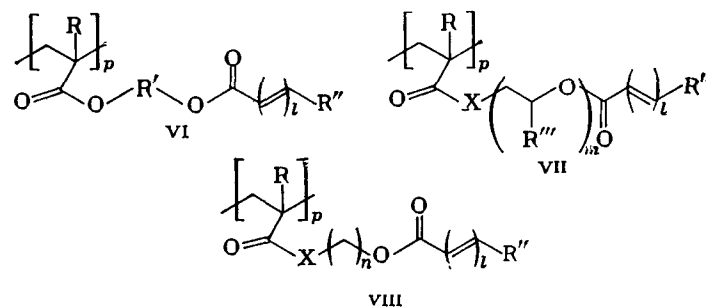
Для водно-щелочного проявления предлагаются слои [пат. ФРГ 2844902], обладающие значительной адгезией к различным металлам и стойкостью к кислотным травящим растворам. Пленкообразующей основой слоя служат сополимеры, содержащие циннамоильные группы, общей формулы:



где  $R = \text{OH}$ ,  $\text{Alk C}_1 - \text{C}_4$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Alkoxy C}_1 - \text{C}_4$ ;  $R' = \text{Hal}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{Alk C}_1 - \text{C}_4$ ,  $\text{Alkoxy C}_1 - \text{C}_4$ ;  $R'' = \text{H}$ ,  $\text{Alk C}_1 - \text{C}_4$ ;  $R''' = \text{H}$ , если  $p > 0$ , или  $\text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ , если  $p = 0$ ;  $m = 0 \div 3$ ;  $R'''' = \text{Alkenyl}$ ,  $\text{Arylen}$ ;  $n = 1 \div 3$ ;  $a = 2 \div 100$  (мол.);  $b = 0 \div 50$  (мол.);  $c = 0 \div 30$  (мол.);  $p = 0 \div 70$  (мол.);  $v = 30 \div 100$  (мол.).

Композиции обладают хорошей стабильностью при хранении, добавка 0,01—5 % стабилизатора (аминонафталина, о-метилгидрохинона, фенолтиазина и др.) увеличивает их стабильность. Для повышения кислотостойкости вводят соли с катионами  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  или  $\text{Fe}^{3+}$ . Проявителем служит 0,05%-ный раствор  $\text{NaOH}$ . При использовании этого фоторезиста легко достичь хорошей воспроизводимости растровых точек — высоколинейтурный растр воспроизводится практически полностью,

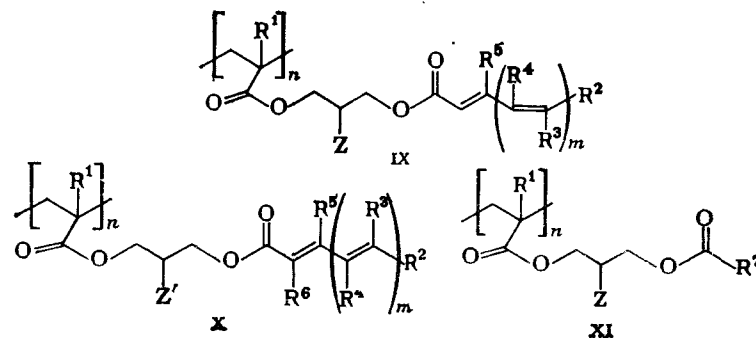
Проявляемые водой с добавкой ПАВ составы из смеси полимеров предложены для изготовления высокотиражных литографских печатных форм и качественных печатных плат [пат. ФРГ 2551222; пат. США 4264713]. Наносимая на подложку светочувствительная композиция содержит: А) конденсационный полиэфир двухосновной карбоновой кислоты ( $n$ -фенилендиакриловой, фумаровой, адипиновой, малеиновой и др.) или ее хлорангидрида с многоатомными спиртами (гликолями, глицерином, пентаэритритом, сорбитом, 1,4-циклогексанметанолом), ММ предпочтительно 1500—5000; эта часть состава фоторезиста характеризуется плохой способностью к проявлению как в органических растворителях, так и водно-щелочном растворе и обеспечивает малое набухание фоторельефа; Б) вторая же часть состава, напротив, легко растворима при проявлении — это полимеры с ММ от 2000 до 20 000, содержащие звено  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}$  в боковых цепях в количестве 1—30 ч. к массе полимера и имеющие следующие строения (VI—VIII)



где  $R = \text{H}$ ,  $\text{Hal}$ :  $\text{Alk C}_1 - \text{C}_6$ ;  $R' = (\text{CH}_2)_2$ ,  $(\text{CH}_2)_3$ ;  $R'' = \text{Ar}$  с различными заместителями;  $R''' = \text{H}$ ,  $\text{Alk C}_1 - \text{C}_6$ ;  $t = 1 \div 2$ ;  $m = 1 \div 4$ ;  $n = 1 \div 6$ .

Полимер Б присутствует в количестве 10—1000 ч. (масс.) на 100 ч. (масс.) полимера А.

Для экспонирования ксеноновыми лампами в производстве печатных плат или офсетных форм светочувствительный полимер, содержащий циннамоильные группы, может быть получен на основе трех следующих олигомеров [пат. Великобритании 1572441; пат. США 4263394].

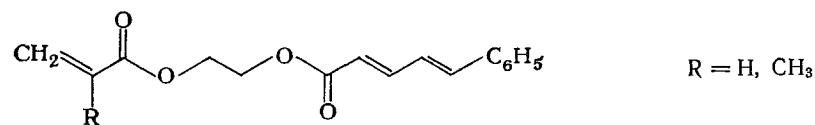


где  $R^1 = H, CN$ ;  $R^2 = H, Alk, Ar, Heteryl$ ,  $R^3 - R^6 = H, Hal, CN, Alk, Ar, Alkoxy, Aroxy, ArAlk$ ;  $R^7 = Alk, Ar$ , замещенный  $Heteryl$ ;  $Z, Z' = OH, Alkoxy$ ;  $m \geq 1$ .

## V. 2. ДРУГИЕ ЦИКЛОДИМЕРИЗУЮЩИЕСЯ ПОЛИМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ

По типу фотохимической реакции поливинилциннамалиденацетат аналогичен поливинилциннамату, однако его хромофорная группировка значительно более реакционноспособна, если судить по скорости  $[2 + 2]$ -циклодимеризации. Фотохимические свойства циннамалиденацетатной группы исследовались на примерах таких модельных соединений, как 1,4-бутандиолциннамалиденацетат (I) и циннамалиденуксусная кислота (II) [27]. При облучении I в растворе и пленке образуются циклобутановые кольца [28]. Квантовый выход, определенный по исчезновению двойных связей, оказался выше для реакции в твердом состоянии, чем в растворе; так, для II в таблетках КВг  $\Phi = 1,2$ , для пленки поливинилциннамалиденацетата  $\Phi = 0,48$ , поливинилциннамата (образец сравнения)  $\Phi = 0,33$ ; для I в растворах  $\Phi = 0,073$ , для поливинилциннамалиденацетата  $\Phi = 0,091$  [27]. Эффективно использование триплетных sensibilizаторов с  $E_T \geq 175$  кДж/моль, в частности Эозина и Эритрозина ( $E_T = 175,5$  кДж/моль); содержание sensibilizаторов от 0,01 до 20 % к массе полимера, предпочтительно 0,3—10 %.

Полимеры, производные циннамалиденуксусной кислоты, не находили долгое время широкого распространения из-за технологических трудностей их синтеза: плохой воспроизводимости при использовании гетерогенной среды, токсичности фосгенирования при получении промежуточных изоцианатов [пат. США 3257664, 3761280]. Это препятствие было устранено [пат. США 4065430] разработкой способа полимеризации мономерных эфиров, например

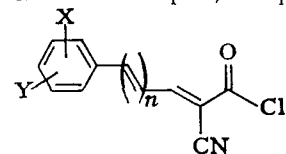


Это сделало легкодоступной большую серию полимеров.

Составы поливинилциннамалиденацетатных фоторезистов рекомендованы для производства печатных плат на различных подложках. Образование рельефа возможно при варьировании толщины слоев от 0,2 до 8 мкм, что является технологическим достоинством этого типа фоторезистов. Проявителем может служить ДМФА. В композиции этих фоторезистов включают антиоксиданты (полиалкилфенолы, нафтолы, эфиры гидрохинона), пластификаторы и инертные несветочувствительные полимеры (феноло-формальдегидные смолы, целлюлозу, ПВП и т. д.) [пат. США 4065430]. Такие полимеры могут разносторонне влиять на эксплуатационные характеристики слоев: ускорять проявление, повышать стойкость к действию травителей, механическую прочность слоев.

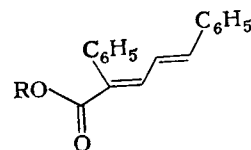
Недостатком циннамалиденацетатных фоторезистов является невозможность их длительного хранения: в растворах и слоях происходят темновые реакции структурирования, сопровождающиеся образованием гелей.

Слои такой же высокой светочувствительности, но стабильные при хранении, разработаны [пат. ФРГ 1722003] на основе продуктов этерификации многоосновных спиртов бензилиден- или циннамалиденуксусной кислотой; в этих полимерах наиболее реакционноспособный водород у  $\alpha$ -углерода карбонильной группы замещен нитрильной группой благодаря использованию цианированных мономеров, например:



$X, Y = H, Alk, C_1-C_6, Hal, N(Alk)_2, C_1-C_4$ ;  $n = 0$  или 1

Кроме ПВС или продуктов его сополимеризации для этерификации могут быть использованы частично гидролизированный поливинилбутираль, смешанные алифатическо-ароматические эфиры полиолов, частично ацетилованная целлюлоза, продукты конденсации  $HC$  с глицеринами или бисфенола А с эпихлоргидрином (ММ от 7000 до 190 000). Растворителями этих композиций служат ТГФ, бутиролактон, ДМФА, циклогексанон или их смеси. Возможно введение в композицию красителей и пластификаторов. Для проявления слоев используются те же растворители, но с неполярными добавками (толуол, ксилол), замедляющими проявление. Слои могут быть рекомендованы для изготовления печатных форм, в частности для автотипии в глубокой печати. Введением фенильных групп к  $\alpha$ -углероду карбонильной группы в молекулы производных циннамалиденуксусной кислоты

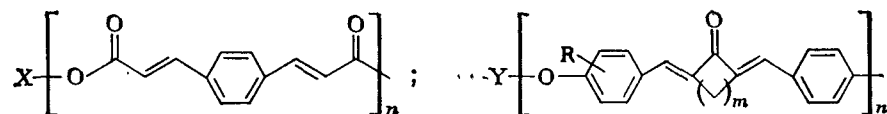


$R$  — высокомолекулярный полимер.

удаётся получать циклодимеризующиеся соединения, термостойкие и стабильные при хранении [пат. Великобритании 1338020].

Полимеры с халконовыми группировками, связанными через фенил, используются в фотодимеризующихся композициях с 1960-х годов, одним из первых был предложен поливинилбензилиденацетофенон [30]. Светочувствительность фоторезиста на его основе возрастает с увеличением содержания халконовых групп в полимере [31]. Включение циннаматных или халконовых групп в основную полимерную цепь позволяет получать материалы с высокой стойкостью к действию щелочей и кислот [32]. Синтезируются полиэфиры на основе халконовых спиртов, а также поликарбонаты, фосфонаты, сульфонаты, тиофосфонаты следующих общих

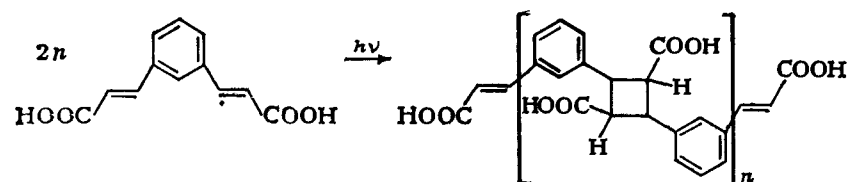
формул:



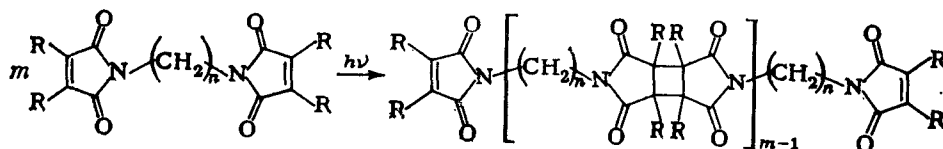
где X = бифункциональный спирт; Y = например, CO, SO<sub>2</sub>; R = H, OCH<sub>3</sub>; m = 2, 3.

Они образуют твердые пленки с хорошей адгезией к подложкам и растворимые в органических растворителях.

К подобным системам примыкают светочувствительные материалы, основанные на применении фотодимеризации бифункциональных производных коричной кислоты в кристаллическом состоянии. Эти вещества, например фенилбис-(1,3-этиленкарбоновая) кислота, служат основой записывающего материала для голографии [32]:

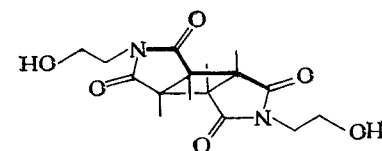


Для производных N,N-диалкилмалеиндиимидов наличие в молекуле двух карбонильных групп с α,β-ненасыщенной связью должно при фотовозбуждении приводить к еще большему, по сравнению с производными коричной кислоты, увеличению электронной плотности на двойной связи, а следовательно, и к эффективной циклодимеризации. Для полимерных производных N,N-диалкилмалеиндиимидов показан [34] процесс образования при фотооблучении повторяющихся циклобутановых структур:



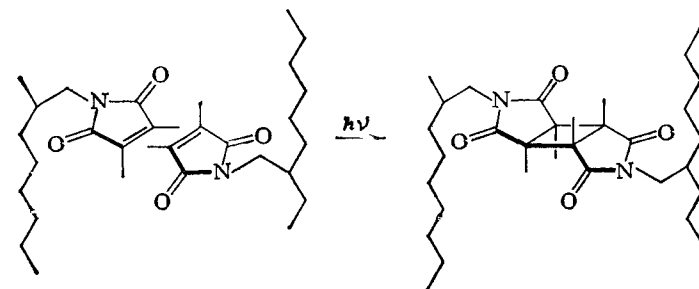
Область спектрального поглощения производных диметилмалеинида составляет 270—300 нм, т. е. наиболее эффективно фотоциклодимеризация должна протекать при фотолизе коротковолновым УФ-светом. Однако такие кванты света способны у подобных полимеров вызывать одновременно деструкцию основной полимерной цепи. Отсюда вытекает необходимость сенсibilизации циклодимеризации, которая для производных диметилмалеинида изучалась в растворе ТГФ и в полимерной пленке. Как модельное соединение для реакций в растворе был выбран N-(2-гидроксиэтил)диметилмалеинимид. Используя набор сенсibilизаторов —

кетон и красителей — авторы работы [34] выделили *транс*-циклодимер:



При этом оказались эффективными все сенсibilизаторы с  $E_T = 308,9 \div 235,3$  кДж/моль, кроме Акридинового оранжевого с  $E_T = 202,7$  кДж/моль. Была определена энергия триплетов N-(*трет*-бутил)диметилмалеинида, она равна 218,6 кДж/моль, близкие уровни энергии триплетов у N-2-(гидроксиэтил)диметилмалеинида. Следовательно, возможна сенсibilизация целым рядом триплетных сенсibilизаторов. Для пленки из ПВС, этерифицированного N-(2-карбоксиэтил)диметилмалеинимидом, наиболее эффективным сенсibilизатором циклодимеризации оказался тиоксантон ( $E_T = 263,7$  кДж/моль), взятый в количестве 8,5 % к массе полимера.

В последние годы была изучена [35] высокочувствительная полимерная система, содержащая диметилмалеинимидные группы в боковых цепях. Их фотосшивание происходит за счет циклодимеризации колец малеинида:

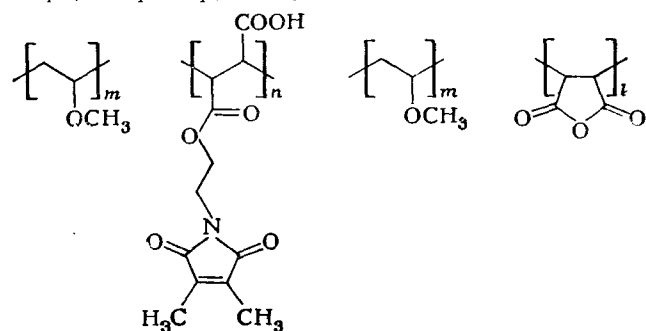


Для получения полимеров с несколькими диметилмалеинимидными группами был использован путь радикально-иницированной полимеризации диметилмалеинимидметакрилата. Удастся подобрать условия полимеризации таким образом [35], что 100 %-ная конверсия мономера достигается без образования сшитого полимера.

Производные диметилмалеинида с различными функциональными группами могут реагировать с ПВС, сополимерами метилметакриловой кислоты, расширяя круг диметилмалеинимидных сополимеров.

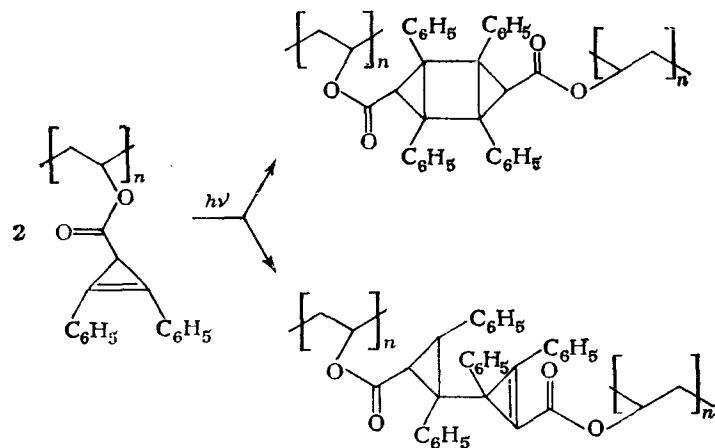
С увеличением ММ полимера светочувствительность слоев на его основе заметно возрастает, оптимальной считается ММ 150 000.

В сополимере, например, следующего состава



содержание звеньев, этерифицированных малеинимидом, заметно влияет на относительную интегральную светочувствительность слоя. Так, в относительных единицах, светочувствительность при постоянном соотношении  $m/(m+n+l)=0,5$  для полимера с  $n/(m+n+l)=0,5$  равна 11. Она уменьшается вдвое (5,5) при  $n/(m+n+l)=0,25$  и  $l/(m+n+l)=0,25$  и становится еще ниже (1,5) для соотношений звеньев в полимерной цепи  $n/(m+n+l)=0,125$  и  $l/(m+n+l)=0,375$  [34].

Фотохимическая реакция циклопропеновых производных, замещенных алкильными или арильными группами в 1- или 1-, 2-положениях, ведет к димеризации с образованием трициклогексанов и циклопропилциклопропенов, что подтверждено изучением модельных соединений [35]:



Фотоструктурирование полимерных циклопропеновых производных, например 1,2-дифенил- или 1,2-дипропилциклопропенкарбонилатов ПВС, происходит в 5—10 раз быстрее, чем поливинилциннаматов. Возможно включение в композиции фоторезистов в качестве сенсibilизаторов кетона Михлера или бензофенона [31].

На основе 1,2-дифенилциклопропенов созданы промышленные композиции фоторезистов [35].

В настоящее время составы фоторезистов, в которых под действием света проходит циклодимеризация полимерного компонента, продолжают использоваться в производстве печатных плат и полупроводниковых приборов. Особенно следует отметить их применение в защитных масках печатных плат, создаваемых под пайку навесных элементов из олова или свинца. Это, а также их использование в двухслойных вариантах светочувствительных покрытий способствует сохранению устойчивого интереса к циклодимеризующимся системам. Число патентных разработок последних лет в этой области фоторезистов невелико, однако теоретическое изучение фотоциклодимеризации в растворах и слоях проводится довольно интенсивно, что позволяет надеяться на создание новых ценных композиций фотодимеризующихся резистов.

## Глава VI

### ФОТОРЕЗИСТЫ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

#### VI.1. ФОТОРЕЗИСТЫ ДЛЯ КОРОТКОВОЛНОВОГО УФ-СВЕТА

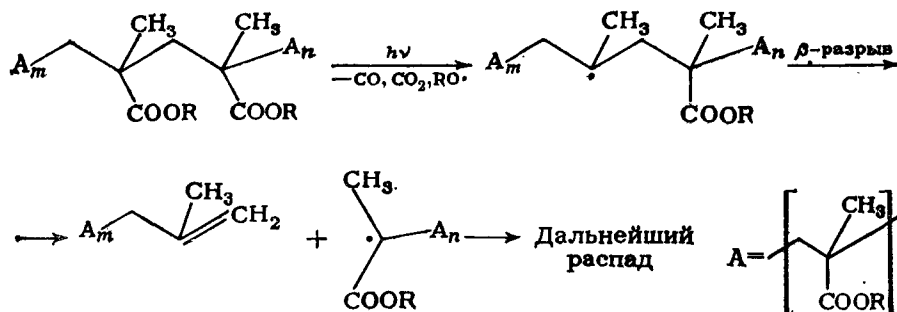
Фотолитография в области глубокого (коротковолнового) УФ-света рассматривается в микроэлектронике как техника ближайшего будущего. Впервые этот метод был предложен в 1975 г. Линном, который использовал в качестве позитивного резиста ПММА [1]. Теперь круг таких материалов, так называемых резистов WR или «белых» резистов дополнен резистами для среднего УФ-света (270—320 нм) (например, позитивный резист WX-159 [2]; негативный резист НХ-303 [3]). Предлагается использовать композиции на основе разнообразных групп светочувствительных веществ. Эти композиции непрерывно совершенствуются и в связи с актуальностью разработки ведутся в разных направлениях одновременно.

Наряду с обычными свойствами резист для глубокого УФ-света должен не только хорошо поглощать свет в области коротковолнового УФ-света (210—270 нм), но и не иметь поглощения в более длинноволновой области. Последнее избавляет от необходимости решать сложную задачу фильтрации актиничного длинноволнового света в спектре источника экспонирования. Одновременно для экспонирования в этой области разрабатываются специальные методы и источники света [4], применяются эксимерные лазеры [5]. Поскольку кванты света в коротковолновом УФ-свете несут примерно в 2 раза больше энергии, чем на грани видимой области спектра, то для сокращения энергозатрат и уменьшения нагревания слоев при экспонировании важно сильно повысить светочувствительность композиций по сравнению с «обычными» резистами.

## VI. 1.1. Позитивные фоторезисты

ПММА и его простые аналоги обладают полосой поглощения ниже 190 нм и полосой при 215 нм ( $n \rightarrow \pi^*$  группы CO) с  $\alpha_{\text{макс}} = 0,27 \div 0,47 \text{ мкм}^{-1}$ , благодаря чему УФ-свет в этой области глубоко проникает в микронный слой ПММА; с полосой при 215 нм совпадает и максимум спектральной чувствительности слоя ПММА [6]. При контактной печати одномикронных или более тонких слоев ПММА с  $\bar{M}_w = 9 \cdot 10^5$  и  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 3,04$  и его аналогов на  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  с помощью источника коротковолнового УФ-света, последующем проявлении метилизобутилкетонем, бутилацетатом или быстродействующим целлозольвацетатом (а также смесями этих растворителей с другими) удается получить исключительно высоко разрешенный позитивный рельеф с  $\text{AR} = 5$ , например, с шириной линий 0,6—1 мкм и интервалом между ними 0,3 мкм. Время экспонирования уменьшается на 13 %, если поглощающий коротковолновый УФ-свет кислород отодуть азотом.

Очевидно, под действием УФ-света, как и более энергетически емкого излучения, у ПММА и его простых аналогов идет деструкция основной цепи полимера до простых фрагментов, что и приводит к растворимым низкомолекулярным веществам [7, 8].



При экспонировании сильно сужается ММР ПММА; для одного из изученных образцов  $\bar{M}_w$  и  $\bar{M}_n$  до облучения составляли  $6,85 \cdot 10^5$  и  $3,41 \cdot 10^5$ , после облучения, достаточного для проявления слоя резиста,  $1,6 \cdot 10^5$  и  $0,914 \cdot 10^5$  соответственно [9].

Несмотря на широкое применение, ПММА обладает недостаточной светочувствительностью (0,6—0,9 Дж/см<sup>2</sup>), низкой адгезией к подложке, малой стойкостью к термическим деформациям, низкой стабильностью при плазменном травлении подложек. Поэтому предлагается сенсibilизировать ПММА [9]. Оказалось, что содержащие трет-бутильные группы бензол, бензойная кислота, фенол, гидрохинон при содержании до 10 % (масс.) 4-кратно повышают относительную светочувствительность ПММА. При этом удается достичь разрешения до 0,5 мкм при толщине слоя 0,5 мкм. Одновременно повышается стойкость слоя и к травлению плазмой  $\text{CF}_4\text{—O}_2$ , по-видимому, вследствие сохранения сенсibilизатора в проявленном слое.

Наряду с этим разрабатываются различные модификации ПММА. Сополимеры метилметакрилата с метакриловой кислотой обладают повышенной по сравнению с ПММА чувствительностью к УФ-свету, которая может быть еще более увеличена введением в полимер ароматических фрагментов [10а]. Метилметакрилат сополимеризуют с мономерами, обеспечивающими значительное изменение системы при фотолизе, в частности, с гексафторбутилметакрилатом. Такой сополимер обладает в несколько раз большей светочувствительностью, чем ПММА, но недостаточно термостоек. С целью создания более термостойкого материала сополимер 94,5 % (мол.) метилметакрилата, 5 % (мол.) метакриловой кислоты и 0,5 % (мол.) ее хлорангидрида (ММ 300 000) нагревают в слое субмикронной толщины на подложке до 200 °С и выдерживают в течение 15 мин. При этом выделяется HCl и в сополимере образуются поперечные связи (сшивки) за счет ангидридных фрагментов. При экспонировании эти связи разрушаются, как и C—C-связи основной цепи, что обеспечивает избирательное растворение таких участков в проявителе. Резистный слой из такого материала обладает повышенной светочувствительностью, удовлетворительным контрастом и разрешением [пат. США 3981985, 4276365, 4345020].

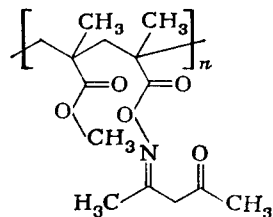
Соплимер метакрилонитрила и метакриловой кислоты обладает малой светочувствительностью из-за отсутствия полос в УФ-свете. После термоллиза при 130 °С на воздухе его светочувствительность повышается вследствие появления широкой полосы при 246 нм у возникших циклических структур. Соплимер обладает свойствами позитивного фоторезиста при экспонировании в коротковолновом УФ-свете и негативного в средней УФ-области [7]. Аналогичная термообработка рекомендована для сополимеров метакриловой кислоты с метил-β-хлоракрилатом и метакрилонитрилом, которые являются и электронорезистами; при этом повышается их светочувствительность и разрешающая способность [пат. США 4414313, 4415653]. По данным пат. Великобритании 1493089, непосредственно на подложке из тонкого слоя ПМАК при 200 °С и обработке аминами получают резисты — имиды поликислоты.

Как УФ-резисты известны полиглицидилметакрилат и сополимеры глицидилметакрилата и этилакрилата, глицидилметакрилата и метилметакрилата [10, б]. Электронный спектр последнего сополимера в области коротковолнового УФ-света аналогичен спектру ПММА. Одномикронный слой этого сополимера ( $\bar{M}_w = 5 \cdot 10^5$ ) формируют на  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  или фосфоросиликатном стекле из хлорбензольного раствора, сушат при 130 °С, экспонируют в атмосфере азота через контактную хромовую маску на кварце; светочувствительность его составляет 0,25 Дж/см<sup>2</sup>. Проявляют рельеф смесью метилизобутилкетона и метилэтилкетона, выдерживают при 170 °С в течение 30 мин в атмосфере азота. При этом, судя по термограммам, идет сшивание цепей полимера за счет эпоксидных групп, что резко улучшает адгезию и термостабильность

рельефа. Он получен с субмикронным разрешением и в этих условиях не деформируется, хорошо выдерживает дальнейшее жидкостное травление  $\text{SiO}_2$  и фосфатосиликатного стекла при  $21^\circ\text{C}$  смесью  $\text{HF}$  и  $\text{NH}_4\text{F}$  (1 : 10), при этом не наблюдается подтравливания. Для рельефа ПММА при термоллизе явно виден уход размеров, при травлении  $\text{HF}$  он полностью снимается с подложки. Аналогично рельеф ПММА сильно деформируется и на поликристаллическом кремнии при травлении его плазмой  $\text{CF}_4$  в отличие от устойчивого слоя сополимера глицидилметакрилата и метилметакрилата [11].

Для повышения светочувствительности ПММА и его аналогов, улучшения других свойств и ускорения обработок в композицию добавляют  $\text{FeCl}_3$  [пат. СССР 193849], в молекулу полимера вводят различные хромофорные группы. Например, для полимеризации используют  $\alpha$ -цианакрилаты спиртов  $\text{C}_1\text{—C}_7$  [франц. пат. 2488417], сополимеризуют метилметакрилат с  $\alpha$ -хлорметакрилатом или  $\alpha$ -цианметакрилатом [пат. ФРГ 3036615; европ. пат. 0048899]. Такой материал обладает повышенной термостойкостью, хорошей контрастностью, по крайней мере в 7 раз большей светочувствительностью, чем ПММА. Кроме того, в алкоксил метакрилата вводят атомы галогена, что обеспечивает при термоллизе слоя дополнительное сшивание полимерных цепей [франц. пат. 2366602], а при экспонировании — генерирование алкоксильных и галогенных радикалов [франц. пат. 2339184].

В пат. Великобритании 1494309 и франц. пат. 2325961 сополимеры метакриловой кислоты, метакрилового ангидрида, метилметакрилата, диметилакриламида или N-алкилдиметакрилимида нитруют  $\text{NO}_2\text{Cl}$  или  $\text{NO}_2$  при  $160\text{—}190^\circ\text{C}$  до тех пор, пока не введут нитрогруппу (частично оксимную) в 4—7 % метильных групп, непосредственно связанных с основной цепью полимера. Нитровать можно и готовую пленку сополимера. Другим хромофором служит остаток оксима дикетона, который вводят в полимер, сополимеризуя метилметакрилат и метакриловый эфир оксима диацетила:



Содержание нескольких (до 6) процентов метакрилового эфира оксима диацетила в составе сополимера резко повышает оптическую плотность микронных слоев резиста в области примерно 220 нм, появляется заметное поглощение до 240—250 нм. Поэтому по крайней мере в 4 раза уменьшается время экспонирования. При этом не ухудшается разрешение полученного рельефа по сравнению с ПММА. Если относительное количество остатка эфира

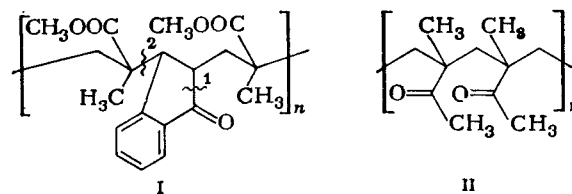
оксима довести до 16 %, то светочувствительность возрастает еще значительно, она составляет 0,08 Дж/см<sup>2</sup> при 240 нм и 0,5 Дж/см<sup>2</sup> при 265 нм [12]. Замена ацетила в оксиме фенилом или бензоилом не повышает существенно светочувствительности, но сдвигает поглощение в длинноволновую область, что мало привлекательно [13]. Под действием света легко гомолизуется связь  $\text{O—N}$ , обра-

зуется радикал  $\text{—C—COO}\cdot$ , в котором после декарбоксилирования разрываются связи  $\text{C—C}$  полимерной цепи; фрагмент  $\text{CH}_3\text{C(=N—O}\cdot\text{)COCH}_3$  дает  $\text{CH}_3\text{CN}$  и  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ . Этими процессами объясняется повышенная светочувствительность системы.

Дальнейшим шагом по пути повышения светочувствительности рассматриваемого сополимера явилось введение в его молекулу остатка метакрилонитрила и добавки в полимер одного из sensi-

билизаторов хромофора  $\text{O—N=C}$  N-трифениламина, N-ацетилкарбазола, N-бензоилкарбазола, дибензоилтиофена, замещенных бензойных кислот. Последние оказались наиболее удобными, и сополимер 80 % (масс.) метилметакрилата, 14 % (масс.) метакрилонитрила и 6 % (масс.) эфира оксима диацетила с добавкой 10 % *n*-трет-бутилбензойной кислоты обладал гораздо большей чувствительностью в области 240 нм, чем ПММА; 3,4 Дж/см<sup>2</sup> для ПММА и 0,075 Дж/см<sup>2</sup> для нового сополимера. При увеличении относительного содержания эфира оксима светочувствительность еще больше возрастает. Одновременно полностью сохраняется высокая разрешающая способность при создании микрорельефа и контрастность, характерные для ПММА [14]; полимерный рельеф оказывается устойчивым к плазменному травлению.

Сополимер метилметакрилата и инденона (до 18 %) за счет групп кетона имеет несколько полос поглощения в области от 204 до 292 нм с коэффициентом экстинкции от 40000 до 1350. Фото-распад полимерной цепи этого высокомолекулярного соединения I ( $M_w \approx 10^5$ ), начинающийся по схеме Норриш-I, из-за напряжений в цикле протекает легче, чем близкого по строению нециклического соединения II.



Сначала идет  $\alpha$ -распад (1), затем  $\beta$ -распад (2). Светочувствительность инденонового сополимера примерно в 80 раз выше, чем сополимера метилметакрилата и фенилвинилкетона и составляет 0,02 Дж/см<sup>2</sup> при 248 нм для сополимера с 7 % инденона. Соотно-

шение светочувствительности при разных длинах волн приблизительно такое же, что и соотношение оптических плотностей. Резист дает разрешение до 0,75 мкм, контрастность составляет, как и у ПММА, 1,9; он отвечает требованиям к материалам для микроэлектроники [15].

Полиметилвинилкетон расщепляется коротковолновым УФ-светом по схеме Норриш-II. Среди известных сополимеров метилвинилкетона с алкенами у сополимеров с метилметакрилатом (70 %) и стиролом (50 %) скорость фотораспада наибольшая (светочувствительность 0,24 Дж/см<sup>2</sup> и 0,005—0,013 Дж/см<sup>2</sup> соответственно); последний сополимер дает субмикронное разрешение [16].

Полиметилизопропенилкетон поглощает свет в широкой полосе от 250 до 340 нм с максимумом при 280 нм. Область спектральной чувствительности пленки резиста толщиной 0,5 мкм ( $\bar{M}_w = 5,4 \cdot 10^4$ ) в общем отвечает контуру полосы спектра. При этом, судя по сенситограммам, этот полимер в 5 раз более светочувствителен, чем ПММА, а введение в его состав до 10 % (масс.) сенсibilизатора — *n*-метокси-, 3,4-диметокси- или лучше всего *n*-трет-бутилбензойной кислоты (пат. ФРГ 2911286) — повышает светочувствительность в 3 раза. Резист хорошо выдерживает плазменное травление, что отчасти объясняется сохранением в его слое почти 90 % сенсibilизатора с ароматическими ядрами. Этот резист выпускает фирма Tokyo Ohka (Япония) под названием ODUR-1011 [17, 18].

Сополимеры замещенных в ядре фенилизопропенилкетонов и метилметакрилата с  $\bar{M}_w = 3 \cdot 10^4$  пригодны как резисты для УФ-света в области от 250 до 350 нм. Они отличаются во много раз более высокой светочувствительностью, чем ПММА и полиметилизопропенилкетон. Их фотораспад, вероятно, протекает по схеме Норриш-I.

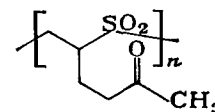
Различные алкилсульфоны подвергаются фотогомолизу связей C—SO<sub>2</sub>, но полиолефинсульфоны не имеют поглощения в области спектра далее 215 нм, поэтому они не интересны как резисты для глубокого УФ-света. Однако существует возможность сенсibilизировать их распад веществами, поглощающими более длинноволновый свет. В системе поли-2-метил-1-пентенсульфон + крезольная НС вместо аддитивности спектров наблюдается резкое усиление полосы в области 280 нм, первоначально отвечающей НС. Очевидно, имеет место комплексообразование. Пленку НС, содержащую 16,5 % полиолефинсульфона, наносят на подложку из органического растворителя, выдерживают при 100°C в течение 20 мин, экспонируют светом в области 250—300 нм дозой до 0,2 Дж/см<sup>2</sup>. Позитивное изображение шаблона получают на подложке, если слой проявляют щелочным проявителем. По-видимому, НС в рассматриваемой системе является сенсibilизатором разложения полиолефинсульфона (масс-спектрометрически идентифицированы 2-метил-1-пентен и SO<sub>2</sub>), а полиолефинсульфон — гидрофобным веществом, затрудняющим растворение НС в щелочи. Механизм переноса энергии от НС к полиолефинсульфону требует выяснения. Если после экспонирования слой выдержать при 130°C

в течение 5 мин, а затем проявить, то получают негативное изображение. Возможно, что образовавшиеся при экспонировании фрагменты полиолефинсульфона структурируют НС при термоллизе. Аналогичные спектральная картина и поведение полиолефинсульфонов в слоях наблюдались в композициях с бромированным поли-*n*-гидроксистиролом [18, 19] (см. также гл. II и VII).

Сополимеры замещенных в ароматическом ядре стиролов и SO<sub>2</sub> имеют полосы в спектре при 200—300 нм. Они светочувствительны за счет поглощения энергии ароматическими ядрами. При замене бензольных колец полициклами светочувствительность поливиниларенсульфонов повышается [18].

Предлагалось применять для целей микролитографии полиацетиленсульфоны  $[-CH=CR-SO_2-]_n$  (где R = Alk C<sub>1</sub>—C<sub>12</sub>, предпочтительно C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>, циклоалкил, Ar, Aralk, Hetar) с ММ от 50 000 до 500 000 и более [пат. США 4262073]. Микронные слои этих полимеров при УФ-экспонировании и проявлении дают хорошо разрешенные рельефы.

При сополимеризации 5-гексен-2-она и SO<sub>2</sub> получен во много раз более светочувствительный, термически стабильный до 120°C пленкообразующий полимер с полосой поглощения при 200 нм, перегибом полосы при 280 нм и заметным поглощением до 350 нм:

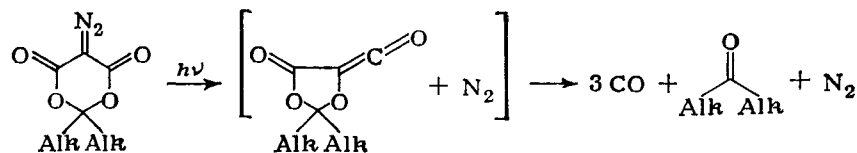


На SiO<sub>2</sub>/Si с помощью этого позитивного резиста, сенсibilизированного бензофеноном, проведена фотолитография и травление подложки; размеры полученных элементов составляют 10 мкм. Механизм фотораспада полимера наряду с тривиальным радикальным распадом связи C—SO<sub>2</sub> может включать как первые ста-

дии фотоокисление по связи  $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{—H}$ , фотоотрыв  $\gamma$ -водорода карбонилем цепи или карбонилем бензофенона и другие реакции, которые, несомненно, требуют изучения [20]. Система НС + нафтохинондиазид не подходит для глубокого УФ-света, так НС и замещенная инденкарбоновая кислота поглощают интенсивно до 300 нм и поэтому для разложения *o*-нафтохинондиазида в слое нужна слишком большая экспозиция, что приводит к переэкспонированию наружных частей и размыванию рельефа при проявлении. Рельеф, полученный из НС, очувствленной хинондиазидом, может непосредственно служить маской при экспонировании ПММА [пат. США 4211834]. Однако при экспонировании эксимерным лазером (XeCl,  $\lambda = 308$  нм; KrF,  $\lambda = 248$  нм) снимаются жесткие требования к фоторезисту по светочувствительности и становится возможным использование обычных резистов типа НС + нафтохинондиазид; эта техника представляет практический интерес [21].

Кислота Мельдрума имеет полосу поглощения (максимум при

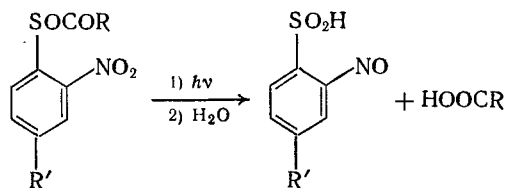
$\sim 248$  нм), которая отвечает эмиссии ртутных ламп низкого давления и Хе—Hg-ламп; кроме того, эта полоса попадает в минимум адсорбции НС при 250 нм, а продукты фотолиза кислоты Мельдрума весьма летучи. Очевидно, это соединение или его гомологи могло бы быть идеальным светочувствительным компонентом позитивного резиста в смеси с НС, отличающимся стойкостью к травлению из-за наличия ароматических колец [пат. США 4339522]:



К сожалению, кислота Мельдрума и ее производные с алкильными и арильными заместителями, а также димерные продукты очень легко возгораются из готового микронного слоя резиста, что исключает возможность термообработки слоя, а это важно для создания адгезионнопрочных слоев НС [22].

После фотолиза кислоты Мельдрума в слое не удалось обнаружить продукта гидратации кетена — 4-карбоновой кислоты соответствующего 1,3-диоксолон, хотя растворимость НС в экспонированных местах возросла. Очевидно, в соответствии с предположением Дилла и сотрудников [23], повышение растворимости НС является результатом не гидрофиллизации слоя за счет карбоксильной функции, а элиминирования гидрофобного ингибитора растворения — хинондиазида.

Еще в 1966 г. Дельзен и Ларидон наблюдали, что слой, состоящий из близких массовых количеств НС и содержащего орто-нитрогруппу фенилсульфинилкарбоксилата в местах экспонирования приобретает способность растворяться в водно-спиртовом растворе щелочи [пат. Великобритании 1158843]. Очевидно, это соединение аналогично кислоте Мельдрума, нафтохинондиазидам и другим рассмотренным выше веществам (см. гл. II) ингибирует растворение НС в щелочи, а после фотохимической перегруппировки и гидролиза, когда образуются замещенная *o*-нитрофенилсульфиновая кислота и соответствующая карбоновая кислота, это ингибирование снимается.



где  $R = \text{Alk } C_1 - C_4$ , Ar, Aralk;  $R = \text{H}, \text{NO}_2$ .

Вилкинс с сотрудниками использовали вместо НС более прозрачный сополимер метилметакрилата с метилакрилатом (7,5:2,5

по массе  $\bar{M}_w \approx 6,7 \cdot 10^4$ ). Ингибиторами его растворения в щелочи служили эфиры *o*-нитробензинового спирта и карбоновых кислот — производных углеводородов с большим числом атомов углерода: адамантана, флуорена, декана и др.; замещенных холиевой кислоты. Наилучшими свойствами обладал эфир холиевой кислоты. По мнению авторов, для проявления ингибирующего эффекта существен объем молекулы эфира, его гидрофильность. Наилучший ингибитор должен иметь большой молекулярный объем, быть несколько поляризованным для лучшего совмещения с полимером; кислоты, образующиеся при его фотолизе, должны быть хорошо растворимы в проявителе [12, 24, 25]. Под действием света Хе—Hg-ламп ( $260 \pm 20$  нм) у нитроэфира внутримолекулярно протекает редокс-процесс, образуются в итоге *o*-нитрозобензальдегид и холиевая кислота (см. раздел II.2.2). Эти компоненты не препятствуют растворению метилметакрилата с метилакрилатом в слабой щелочи в отличие от исходной системы, что и обеспечивает проявление ( $\text{pH} \approx 9,0$ ) микрорельефа после экспонирования. Концентрация нитробензинового эфира влияет на светочувствительность системы, контрастность рельефа после проявления; ее выбирают в пределах 20 %. Перед экспонированием проводят термолиз при  $165^\circ\text{C}$ , и, хотя его роль не ясна, он резко улучшает контрастность. Резист отличается хорошей светочувствительностью ( $\sim 0,1$  Дж/см<sup>2</sup>) при толщине слоя 1 мкм, прекрасной контрастностью, высоким разрешением; рельеф лучше выдерживает сухое травление, чем ПММА [заявка Великобритании 2099168].

Известно, что ониеые соли с комплексными анионами при фотолизе выделяют кислоты Бренстеда, которые катализируют полимеризацию эпоксидов, конденсацию феноло- и меламино-формальдегидных и других смол, что используется при создании высокочувствительных негативных резистов (см. раздел III.2). Кривелло предлагает с помощью таких кислот осуществлять кислотокатализируемый гидролиз как боковых фрагментов, так и основных цепей полимеров, например поликарбонатов. Очевидна возможность создания позитивных резистов на этой основе. Преимущество таких систем заключается в том, что они потенциально могут иметь термическое усиление: одна молекула фотохимически генерируемой кислоты может гидролизовать несколько связей (если кислота при этом не связывается); в результате будет повышаться светочувствительность композиции [26] (см. раздел VI.2). Соли диарилдиодония, триарилсульфония, диалкилфенацилсульфония и другие — идеальные светочувствительные компоненты резистов для коротковолнового УФ-света, поскольку они поглощают свет с длиной волны менее 300 нм. Ито и Вильсон использовали это при разработке фоторезистной композиции для коротковолнового УФ-света [27]. Ими был получен на силиконовой подложке из раствора в циклогексаноне слой толщиной 1,25 мкм поли-*n*-трет-бутоксикарбонилгидроксистирола с 20 % (масс.) гексафторарсената дифенилиодония. Его выдерживали в течение 30 мин при  $100^\circ\text{C}$ , экспонировали линией 254 нм Hg-ламп и выдерживали

10 с при 100°C. При фотолизе соли иодония выделяется  $\text{HAsF}_6$ , которая каталитически во время термоллиза расщепляет *трет*-бутоксигруппы, при этом резко повышается полярность полимера. Благодаря этому удается создать «блестящий высокоразрешенный рельеф», позитивный, если проявлять полярным проявителем (или водным основанием), и негативный, если проявлять неполярным проявителем, например смесью дихлорметана и гексана (2:1). Могут быть использованы поли-*трет*-бутилметакрилат, поли-*трет*-бутил-*n*-винилбензоат, поли-*трет*-бутил-*n*-изопропенилфенилгидроксиацетат; вместо соли иодония — другие ониевые соли (см. раздел III.2), лучше всего гексафторарсенат трифенилсульфония. Систему можно использовать как электронорезист (см. гл. VII).

### VI. 1.2. Негативные фоторезисты

Наряду с позитивными резистами для глубокого УФ-света рекомендуют применять и негативные резисты. Фотолиз в области 254 нм 2,6-бис(*n*-азидобензилиден)-4-метилциклогексанона (диазида I) и композиций на его основе позволяет генерировать динитрены и отверждать полимеры. Поэтому на основе полиметилизопропенилкетона и диазида I создан хороший негативный резист для коротковолнового УФ-света; проявление осуществляют плазмой  $\text{CF}_4\text{—O}_2$  (сухой резист) [29]. Однако светочувствительным компонентом в большинстве таких материалов служат неполностью сопряженные ароматические диазиды, а высокомолекулярной основой — циклизованный полиизопрен, поли-*n*-гидроксистирол, НС и другие полимеры (ср. гл. IV). В работе [28] и в патенте ФРГ 2948324 описаны композиции из циклополиизопрена ( $\text{MM} \approx 150\,000$ , степень циклизации 75 %), полибутадиена, полиизопрена, полихлоропрена, ПС, полиамида, НС, поливинилфенола, ПВБ и 1—3 % диазидов ( $n\text{-N}_3\text{C}_6\text{H}_4$ )<sub>2</sub>X, (где X =  $\text{CH}_2$ , O, S—S, S,  $\text{SO}_2$ ) и некоторых других, имеющих  $\lambda_{\text{макс}}$  не более 284 нм.

В отличие от композиций с диазидом I и другими сопряженными диазидами, указанные системы нечувствительны к кислороду, а из-за их спектральных свойств работа с ними может проводиться целиком при обычном дневном освещении помещений. Нанесение композиции на  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  и проявление экспонированного Xe—Hg-лампой слоя проводят с помощью органических растворителей; диазидодифенилсульфид придает слою светочувствительность, в сотни раз превышающую светочувствительность ПММА, она приближается к светочувствительности сенсibilизированного полиметилизопропенилкетона и обычных негативных фоторезистов. Однако разрешающая способность резиста мала, она ограничена деформациями, вызываемыми набуханием слоя при проявлении. Набухание, а следовательно, и деформации отсутствуют при проявлении щелочью экспонированных композиций азидов и полимеров с арилгидроксигруппами, что обеспечивает субмикронное разрешение. Поэтому предлагается использовать для глубокого УФ-света резист MRS-1 из поли-*n*-гидроксистирола и 20 % раство-

римого в полимере 3,3'-диазидодифенилсульфона [30]. Диазид имеет полосу поглощения при 240 нм, полимер — при 280 нм, в целом далее 320 нм слой резиста свет не поглощает, что отвечает требованиям к таким резистам. В отличие от системы НС — хинондиазид и других аналогичных композиций, 3,3'-диазидодифенилсульфон не влияет на растворимость полимера в проявителе — водном растворе  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ . Поскольку резист интенсивно поглощает свет и после экспонирования его спектр меняется мало, очевидно, что в микронном слое сшивание полимера идет интенсивно только с поверхности. Поэтому проявление неполностью сшитого в объеме слоя полимера может рассматриваться как своеобразное травление. С ростом продолжительности проявления возрастает и подтравливание, профиль края рельефа приобретает вид, типичный для взрывной литографии (см. гл. VIII). Очевидно, при проявлении надо тщательно соблюдать оптимальные условия. Светочувствительность резиста MRS-1 в 100 раз выше, чем у ПММА, что при высоком разрешении и хорошей стойкости к плазменному травлению открывает перспективы его практического использования.

В композиции одного из диазидов ( $o\text{-N}_3\text{C}_6\text{H}_4$ )<sub>2</sub>X (где X =  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), ( $n\text{-N}_3\text{C}_6\text{H}_4$ )<sub>2</sub>X (где X =  $\text{CH}_2$ , CO, COCO,  $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOC}$ ) ( $m\text{-N}_3\text{C}_6\text{H}_4$ )<sub>2</sub>X (где X = O,  $\text{CH}=\text{CH}$ ) и НС, полученной из 85 % *o*-крезола и 15 % 2-*трет*-бутилфенола ( $\text{MM} 5000 \div 6000$ ) спектр поглощения светочувствительного компонента ( $\lambda_{\text{макс}} = 250 \div 265$  нм) аналогично кислоте Мельдрума совпадает с «окном» в спектре НС. Благодаря этому удается в местах экспонирования светом с длиной волны 250—265 нм отвердить слой толщиной 1 мкм динитреном из диазида I и создать после проявления 0,1—0,2 н. водным раствором щелочи высокоразрешенный контрастный рельеф [заявка Великобритании 2079481A; франц. пат. 2486259].

### VI. 2. СУХИЕ ФОТОРЕЗИСТЫ

Перспективной для использования в производстве ИС является «сухая микролитография», при которой не используются жидкие реактивы. Она должна способствовать повышению качества и выхода приборов, упрощению технологии и повышению ее уровня. Сухая микролитография заключается в сухом нанесении резиста (например, сублимацией или путем синтеза полимерной пленки из мономеров на подложке), сухом проявлении (например, экспозиционным, термическом, плазменном), сухом травлении подложки и удалении резиста. Две последние операции удастся провести с помощью плазмы, две первые находятся в стадии интенсивной разработки. Хотя изучается применимость существующих резистов или их модификаций в новой технологической цепи, очевидна необходимость разработки новых материалов для всего цикла сухой литографии и усовершенствования ее методов [31].

В литературе в качестве проявляемых без применения растворителей резистов, названных в настоящей главе сухими, были впервые описаны полиолефинсульфоны, которые при экспонировании разрушаются до летучих компонентов и дают позитивное изображение схемы на подложке [32—34]. В качестве сухих рентгенорезистов описаны также полиметакрилонитрил и близкие по строению полимеры [35], смеси на основе поли-2,3-дихлор-1-пропилакрилата и N-винилкарбазола [36].

Разрабатываются новые сухие фоторезисты (см. например [37]). Достиж сухого проявления удается в основном в тех случаях, когда при экспонировании пленкообразующий полимер распадается на легко летучие фрагменты (позитивный рельеф) или когда экспонированные и неэкспонированные участки слоя сильно различаются по стойкости к обработке плазмой [38]. Наиболее чувствителен к травлению плазмой  $\text{CF}_4 - \text{O}_2$  (95:5) ПММА, наименее — резисты на основе циклополиизопрена и диазидов; НС, совмещенные с хинондиазидами, более чувствительны, чем диазидные композиции [39].

Описан высокочувствительный однокомпонентный материал, являющийся акрильным сополимером с кремнийсодержащими боковыми группами; последние отщепляются при экспонировании светом с длиной волны 254 нм слоя резиста. Эти участки более чувствительны к кислородной плазме, чем неэкспонированный кремнийсодержащий полимер, что позволяет создать позитивный рельеф при травлении. Резист рекомендован и для работы по двухслойной схеме как верхний слой на полиимиде [40; пат. США 4433044]. В качестве сухого резиста изучена композиция из 4,4'-диазидодифенилсульфида и полиметилизопропилкетона с  $\bar{M}_w = 300\,000$ ,  $\bar{M}_n = 560\,000$ ,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,70$ ; слой толщиной примерно 1 мкм создается из раствора в циклогексаноне. Экспонируют коротковолновым УФ-светом, термализуют при 140 °С в течение 30 мин, при 100 °С обрабатывают плазмой. Рельеф имеет толщину 0,66 мкм в результате стравливания части слоя, отличается субмикронным разрешением, четким краем, что нетипично для негативных резистов, обычно набухающих в проявителях.

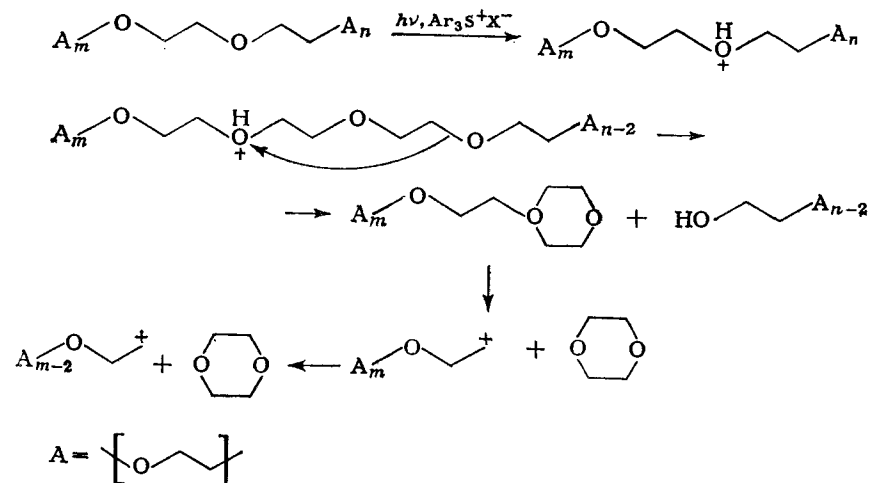
В пат. ФРГ 3112196 А1 предложена композиция из 20 % от массы полимера бисазидов  $[3\text{-(или } 4\text{)-N}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{R}]_2\text{X}$  (где  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{Hal}$ ;  $\text{X} = \text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{S-S}$ ,  $\text{SO}_2$ ) и одного из следующих полимеров: ПММА, ПБА, полиметилизопропенилкетон, полиизопрропилвинилкетон, полифенилвинилкетон, сополимер изопрропилвинилкетона и метилвинилкетона, бутилакрилата и метилакрилата с ММ от 100 000 до 2 000 000. Ее наносят из органического растворителя на кремниевую подложку, сушат, получают слой толщиной примерно 1 мкм, экспонируют светом с длиной волны 250—300 нм, выдерживают при 140—160 °С в течение 20—30 мин. В экспонированных участках диазид, переходя в динитрен, сшивает полимер (см. гл. IV), при термоллизе диазид возгорается из неэкспонированных частей слоя. Проявляют рельеф кислородной плазмой в течение нескольких минут. Успех проявления зависит от режима обработ-

ки. Стравливается весь слой в неэкспонированных зонах и часть поверхностных слоев в экспонированных. Затем проводят травление подложки плазмой  $\text{CF}_4\text{—O}_2$  по рисунку резиста и наконец стравливают маску резиста. Таким образом, начиная с экспонирования, все обработки проводят без применения растворителя. Преимущества такого процесса очевидны: достигается высокое разрешение, не вносятся загрязнения в изделия, используется автоматическая аппаратура.

Сводка японских патентов по сухим резистам приведена в работе [39], авторы которой считают эти разработки мало пригодными для практики (см. также [29]).

Поли-1-бутенсульфон, как и другие полиолефинсульфоны, нечувствителен к УФ-свету. В тонкой пленке на силиконе в смеси с 20 % сенсibilизатора — N-окси-*n*-нитропиридина после выдержки при 100°C в течение 15 мин его удастся экспонировать лампой среднего давления при дозе 0,1 Дж/см<sup>2</sup>. Проявление осуществляют за 7 мин при 100°C, выделяется 1-бутен и SO<sub>2</sub>, стало быть, идет деполимеризация. Система представляет принципиальный интерес, поскольку непригодна для сухого травления [19].

Кривелло предлагает использовать для создания сухих резистов катализируемую кислотой деполимеризацию основных цепей полимеров с тем, чтобы летучие фрагменты полимеров удалялись с экспонированных участков или во время фотолитиза, или во время термопроявления [26] (см. VI.1.1):



Равновесие полимер — олигомер можно сместить в сторону деполимеризации, если фотохимически генерировать кислоту при температуре, отвечающей катализируемой кислотой деградации; в итоге произойдет распад полимера. Полиальдегиды, например полифталевый и поли-*о*-формилфенилацетальдегид, с этих позиций — удобные объекты работы; они могут быть стабилизированы по концевым фрагментам, достаточно термостабильны, равновесие поли-

мер  $\rightleftharpoons$  мономер смещено в сторону полимера при низкой температуре. Так, слой толщиной 1 мкм полифталальдегида (ММ до 100 000) в смеси с 10 % гексафторарсената дифенилиодония или трифенилсульфония очень легко каталитически разрушается сильной кислотой Бренстеда, выделяющейся при экспонировании ониевой соли светом с длиной волны 254 нм при дозе 0,002—0,005 Дж/см<sup>2</sup>. Образуется четкий рельеф с разрешением менее 1 мкм без всякого нагревания и специального проявления. Можно использовать и электронно-лучевое экспонирование (см. гл. VII). Система высокочувствительна из-за термического усиления. Если работу проводят на SiO<sub>2</sub>/Si при использовании слоя резиста толщиной 2,8 мкм, то SiO<sub>2</sub> удастся травить по рисунку позитивного рельефа HF или плазмой CF<sub>4</sub>—O<sub>2</sub> [27].

Пленки нитрата целлюлозы при экспонировании светом с длиной волны 193 нм или тяжелыми ионами Ag<sup>+</sup>, Xe<sup>+</sup> дают позитивное изображение; они распадаются до H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, CO и других газообразных продуктов. Легкие ионы, пучки электронов или луч лазера позволяет получить негативную маску для последующего ионного травления подложки. Резист рекомендован для применения в промышленности [41].

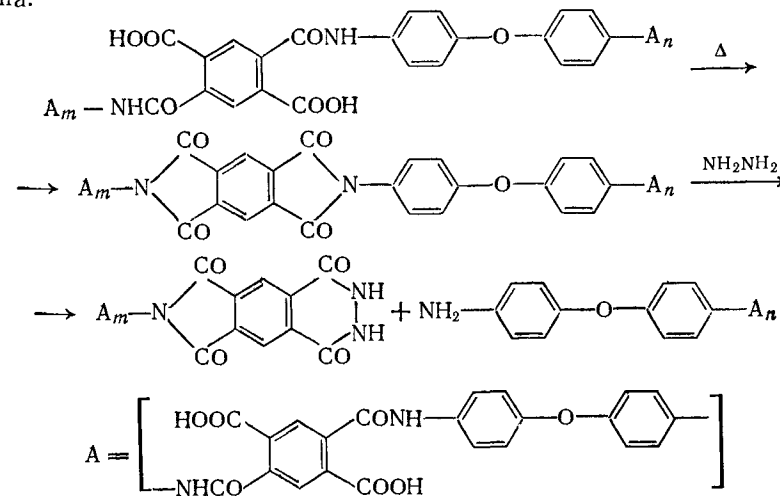
### • VI.3. ТЕРМОСТОЙКИЕ ФОТОРЕЗИСТЫ

При многослойном монтаже в производстве больших ИС резистный микрорельеф, полученный с помощью фотолитографии, может выполнять функцию межслойной изоляции. Однако по условиям технологии одновременно с этим он должен быть термостойким — выдерживать температуру до 500 °С. Слои многих фоторезистов обладают электроизоляционными свойствами (а. с. СССР 398916, см. раздел IV.2). Однако для получения термостойкого рельефа необходимо применять специальные полимеры. Среди них чаще всего используют полиамидокислоты — продукты конденсации ангидридов тетракарбоновых кислот ароматического ряда с ароматическими диаминами, известны и кремнийсодержащие полиамидокислоты [42]. Полиамидокислоты в растворах неустойчивы и склонны к гидролизу. Изучению их синтеза и свойств посвящено большое число работ. При нагревании они претерпевают внутримолекулярную циклизацию, приводящую к образованию имидных циклов в цепи полимера. Полиимиды отличаются высокой термостойкостью, отличными механическими, электроизоляционными, а также пленкообразующими свойствами. При реакции полиимидов с основными аминами (этилендиамин, гидразин) происходит рециклизация, сопровождающаяся разрывом полимерной цепи, вследствие чего резко повышается растворимость полимера.

Для создания термостойкого резистного микрорельефа применяют однослойные и двухслойные композиции. В последнем случае на слое полиамидокислоты (которая может быть частично имидизована) посредством УФ- или электронной литографии создают рельеф, который переносят в нижний слой [пат. Великобритания

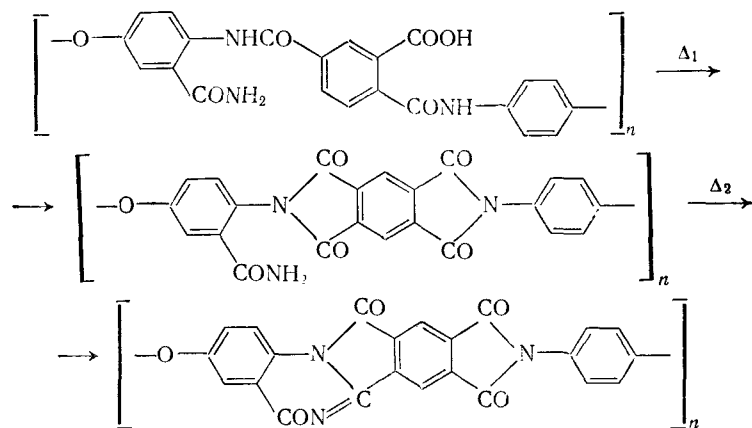
1585299]. Например, на слой полиамидокислоты толщиной около 12 мкм, формируемый из раствора в N-метилпирролидоне или ДМАА, наносят слой обычного позитивного хинондиазидного фоторезиста толщиной около 5 мкм и проводят стандартную литографию [пат. США 3700497]. При проявлении щелочью удаляют экспонированные участки фоторезиста и полиамидокислоту, находящуюся под ними. Фоторезист удаляют ацетоном, а полиамидокислоту в рельефном слое циклизуют в термостойкий полиимид. Полиамидокислота (ПДДЭ) в этом случае — продукт поликонденсации пиромеллитового диангидрида и диаминодифенилового эфира, соответствующий полиимид выдерживает нагревание до 400 °С. Поскольку N-метилпирролидон и ДМАА неполностью удаляются при образовании слоев полиамидокислоты и резиста, то эти растворители деформируют рельеф при высокотемпературной имидизации. В результате не удастся получить высокоразрешенный микрорельеф.

В пат. США 4113550 удалось избежать этих недостатков, используя другой путь создания термостойкого микрорельефа. Слой полиамидокислоты на SiO<sub>2</sub>/Si толщиной 1 мкм частично циклизуют при 200 °С. На него наносят негативный резист фотополимерного типа. Полученный после экспонирования и проявления рельеф служит маской для травления нижележащего полиимида смесью гидразингидрата и алифатического диамина, например, этилендиамина.



Затем резистный слой удаляют горячим растворителем, в результате чего образуется высокоразрешенный рельеф полиимида. Используют ПДДЭ или сополимер, в котором возможно замыкание кроме имидного и конденсированного 6-членного цикла с 1,3-дiazольной группировкой (PiQ). Его получают в результате конденсации амида 3-карбокسي-4-4'-диаминодифенилового эфира с пиромеллитовой кислотой; аналогичный полимер получают, исполь-

зуя диангидрид 3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты бензофенона. Вторым этапом внутримолекулярной циклизации осуществляют при 260 °С (время реакции 2 ч). Рельеф из полностью циклизованного РiQ отличается от собственно полиимидов повышенной термостойкостью:



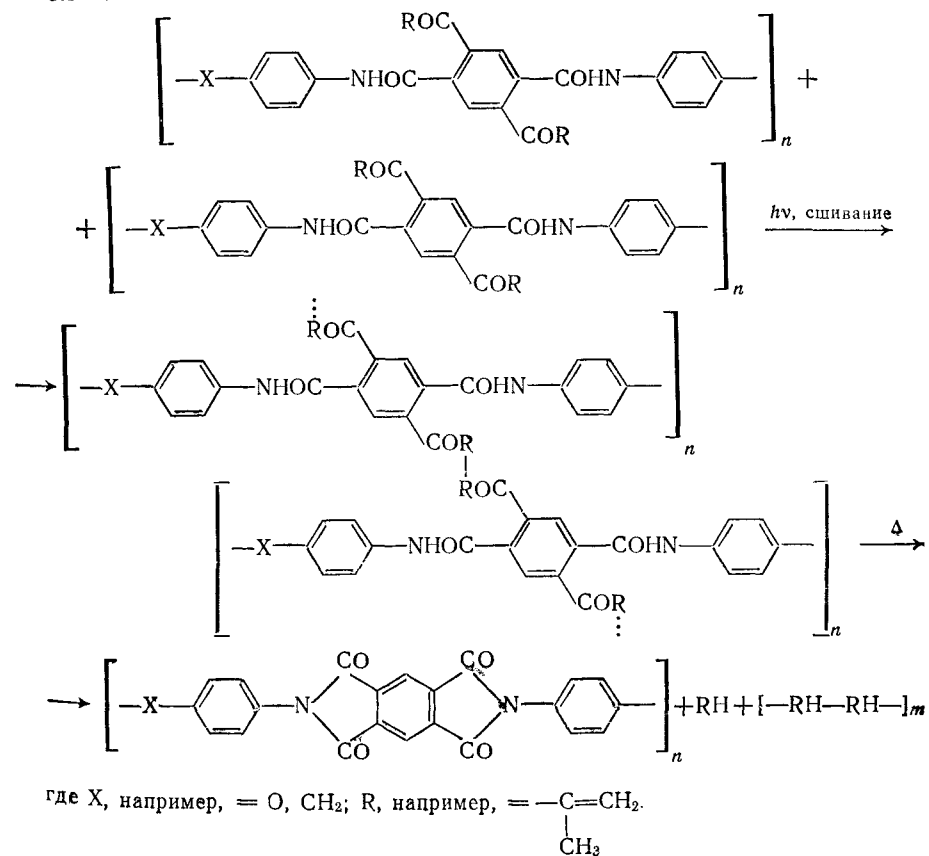
Использование таких систем отличается многооперационностью, пониженной разрешающей способностью из-за отсутствия четкой границы между удаляемыми с резистом и остающимися на подложке участками полиамидного слоя. Поэтому разрабатываются композиции, обеспечивающие создание нужного микрорельефа с высокой термостойкостью из одного слоя фоторезиста. Для достижения этого сообщают светочувствительность термостойким полимерам, получая при этом негативные или позитивные фоторезисты.

Как следует из пат. США 4242437, 4331705; франц. пат. 2456339; заявки Великобритании 2053941; пат. ФРГ 3018069; заявки Японии 56/004630; пат. Бразилии 80/02860, сами полиамидокислоты (например, ПДДЭ) или их соли светочувствительны и при экспонировании образуют труднорастворимые в проявителе полиимиды. При этом создается негативное изображение шаблона. Светочувствительность повышается при добавлении до 6 % различных кетонов (например, диэтоксиацетофенона, 2-хлортиоксанта), ониевых солей  $[Ar_2I^+PF_6^-]$ ,  $(Ar)_3S^+AsF_6^-$ , эфиров бензоина. Однако светочувствительность таких систем, по-видимому, недостаточна для практического применения.

Еще в 1970 г. предложено использовать однослойную фоторезистную композицию из раствора полиамидокислоты в N-метилпирролидоне и раствора бихромата калия в ДМСО [пат. США 3623870; пат. Великобритании 1316976; пат. ВНР 174750]. В этой разработке на подложке  $SiO_2/Si$  формировали слой толщиной до 1 мкм из ПДДЭ и  $K_2Cr_2O_7$ , экспонировали светом в области 350–530 нм, проявляли смесью дихлорэтана и N-метилпирролидона; процесс имидизации проводили в режиме ступенчатого подъема температуры от 200 до 400 °С. Механизм образования негативного рельефа

не обсуждается, однако можно предположить, что аналогично другим фоторезистам на основе бихроматов [43] в местах действия света образуются менее растворимые комплексы Cr (III) с полиамидокислотой. Из-за нестабильности системы исходный раствор композиции хранился не более суток, что сильно ограничивало возможность его применения [44].

За последнее десятилетие накоплен огромный опыт в области создания, применения и изучения фотополимеризующихся резистных композиций. В развитие этих работ в пат. ФРГ 2308830, 2437348, 2437369, 2462105 β-гидроксиэтилметакрилоильным, аллильным или другим ненасыщенным остатком частично этерифицирована тетракарбоновая кислота, являющаяся структурным компонентом полиамидокислоты, благодаря чему экспонированные участки полимера задубливаются в результате фотополимеризации и теряют растворимость в проявителе — смеси органических растворителей. Полученный таким образом рельеф термоимидизуют при 340 °С; при этом разрушаются эфирные связи и выделяются свободные спирты и полиспирты, которые могут быть испарены из слоя:



где X, например, = O,  $CH_2$ ; R, например, =  $-C=CH_2$ .

Этот принцип создания рельефа может быть распространен и на другие высокомолекулярные вещества, превращающиеся в термостойкие полимеры. В молекулы этих веществ могут быть введены группировки, способные к фотополимеризации; замещены могут быть атомы водорода ацилированных дикарбоновыми кислотами ароматических тетраминов и других полимеров, замыкающих при термоллизе входящие в цепь полимера конденсированные гетероциклы [европ. пат. 0041678]. Композиции такого рода необходимо совершенствовать, повышая дифференциацию растворимости экспонированных и неэкспонированных участков, а также светочувствительность и разрешающую способность [45]. Светочувствительность системы, судя по данным пат. ФРГ 2919841, удается повысить введением в композицию N-фенилмалеинимида, азидо-сульфанилмалеинимида, *n*-ацетидафенилсульфанилазида и кетона Михлера [пат. ФРГ 2919840, 2919841].

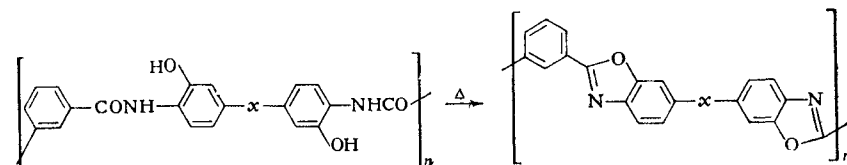
К разработкам фирмы Siemens (ФРГ) близко примыкает по содержанию пат. США 4208477. Полиамидонимиды получают в присутствии уксусного ангидрида из хлорангидридов поликарбоновых кислот, например тримеллитовой, и диаминов, например *m*-фенилендиамина. При обработке этих полимеров глицидилметакрилатом к концевым группам прививаются ненасыщенные остатки, благодаря чему при экспонировании в результате фотополимеризации образуется негативный рельеф. Он обладает термостойкостью до 400°C.

Фотополимеризация под действием УФ-света идет в слоях разветвленных полифениленов, содержащих на концах ацетиленильные группы. После проявления негативного рельефа органическим растворителем проводится термозадубливание при 250—350°C, при этом завершается структурирование полимера. Следует отметить, что при структурировании не выделяются какие-либо низкомолекулярные вещества, что ценно для технологии производства микроэлектронных приборов. Рельеф обладает высокой термостойкостью [пат. США 4339527].

Фирма GAF (США) предлагает использовать в качестве позитивного резиста композицию полиамидокислоты и нафтохинондиазида [пат. США 4093461, 4339521; пат. ФРГ 2631535, 2931297; франц. пат. 217680]. Примерно равны массовые количества полиамидокислоты и хинондиазида из растворителя наносят на подложку, при сушке удаляют растворитель, микронный или субмикронный слой экспонируют УФ-светом через шаблон, проявляют раствором сильного органического или неорганического основания в воде, засвечивают всю пластину для разрушения нафтохинондиазида в слое рельефа и проводят имидизацию. Рекомендуется ПДДЭ в смеси с нафтохинондиазидом, отличающимся от обычно применяемых наличием остатка дегидроабиединовой кислоты, соединенного с нафтохинондиазидом сульфамидной связью (см. раздел II.1.1.2).

Поскольку хинондиазиды мало устойчивы в присутствии кислот, в композицию с «обычным» хинондиазидом вводят полиамидо-

фенол, полученный из изофталойлхлорида и 4,4'-диамино-3,3'-дигидроксифенила или -дифенилового эфира. При этом понижается общая кислотность системы и изменяется структура термостойкого полимера, образующегося при нагревании рельефа:



При использовании композиции из абиединильного хинондиазида и того же полиамидофенола были получены микрорельефы, выдерживающие температуру до 550°C.

Несмотря на все преимущества, система полиамид — полиимид обладают недостаточной адгезией к подложкам, особенно к Si и SiO<sub>2</sub>. Для ее повышения используются различные приемы. Так, согласно пат. США 4328262, для создания изолирующего покрытия сначала наносят первый слой толщиной около 1 мкм, термообработывают его и наносят второй слой толщиной до 20 мкм. В пат. США 4328262 также приведен пример сложной системы изолирующих термостойких резистных слоев. Первоначально на Al или фосфатосиликатное стекло наносят слой позитивного фоторезиста, после обычной литографии его задубливают при температуре выше 350°C, сверху наносят полиимидную пленку и термолитуют ее при 200°C. Поверх полиимидной пленки наносят негативный фоторезист, который после литографии служит маской для травления полиимиды, а затем снимается.

#### VI. 4. ФОТОРЕЗИСТЫ-ДИФФУЗАНТЫ

Фоторезисты-диффузаны — новые светочувствительные материалы, на основе которых могут быть осуществлены обе основные операции планарной технологии изготовления полупроводниковых приборов: фотолитография и диффузия. Диффузионный процесс определяет уровень глубины электронно-дырочного перехода в кремнии и концентрацию легирующей примеси. Создание однородных диффузионных переходов относится к числу сложных задач планарной технологии, решение которых обусловлено в большой степени выбором диффузанта.

В патентах и научных публикациях последних лет прослеживается тенденция к использованию полимерных источников диффузии наряду с мономерными газообразными и жидкими [46—49]. Так, в пат. США 3084079 описано создание сплошной органической пленки из водного раствора метилтриметоксисилана и триметоксидборксана; при 200°C в пленке протекает гидролиз компонентов, а затем и поликонденсация. Из образовавшегося полимера при 600°C формируется легирующий оксид, используемый для последующей высокотемпературной диффузии. Сообщается об источни-

ках легирования, которые включены в полимерную пленку (например, на основе цианоэтилцеллюлозы): нитрид бора, порошок алюминия [пат. США 3630793].

Значительно более перспективным представляется использование в диффузионных источниках растворимых в органических растворителях полимерных элементарорганических соединений, благодаря прежде всего возможности их равномерного нанесения на поверхность полупроводниковых пластин. Предложен состав, включающий полимерный карборан (0,2 г), полиметилсилоксан (8 г), бутилацетат (40 г), который позволяет получать поверхностные

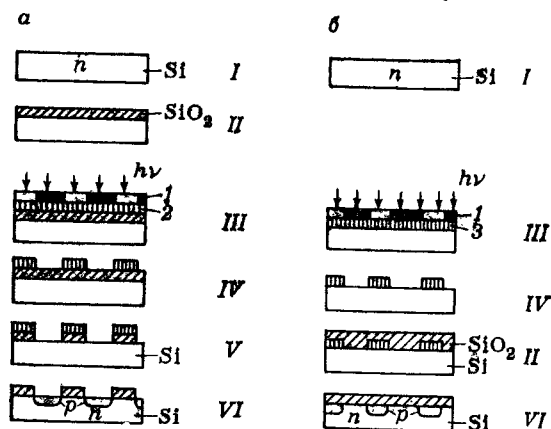


Рис. VI. 1. Основные этапы планарной технологии изготовления полупроводникового прибора по традиционному методу (а) и при проведении диффузии из слоя фоторезиста-диффузанта (б):

I — подготовка поверхности; II — окисление; III — экспонирование; IV — проявление; V — травление; VI — диффузия.  
II — шаблон; 2 — фоторезист; 3 — фоторезист-диффузонт.

концентрации бора  $0,5 \cdot 10^{20} \pm 3,0 \cdot 10^{20}$  атом/см<sup>3</sup> [48]; подобные составы рекомендованы для диффузии фосфора и мышьяка. Использование полимерных пленочных источников достигнут малый разброс значений поверхностного сопротивления на пластинах кремния: 1,71 % для бора и 1,65 % для фосфора и мышьяка [48]. При определенном подборе полимерных элементарорганических соединений появляется возможность создания диффузионных слоев с нужными электрофизическими характеристиками.

В процессе длительного использования органических фоторезистов в основном решены вопросы создания однородных слоев с минимальным разбросом толщин. Это и определило идею разработки фоторезистов-диффузнтов, обладающих точностью дозировки примесей, а также технологичностью нанесения, присущих фоторезистам. Схема селективного легирования из фоторезиста-диффузанта приведена на рисунке VI. 1.

В качестве диффузнтов невозможно использовать светочувствительные составы, содержащие атомы серы или другие элект-

тронодонорные атомы, а также не участвующие в легировании полупроводника атомы металлов; совершенно недопустимо присутствие даже примесных количеств ( $10^{-5} - 10^{-6} \%$ ) атомов тяжелых металлов (Pb, Cr, Cu, Fe, Ni, Zn, Au, Ag, и т. д.). Все эти включения искажают электрофизические параметры полупроводникового прибора, поэтому используемый фоторезист-диффузонт не должен их содержать.

Таким образом, исходя из условий формирования электронодырочных переходов в полупроводниковых структурах, композиции фоторезистов-диффузнтов могут быть основаны на соединениях, состоящих исключительно из атомов кислорода, азота, углерода и водорода, в которые должны быть включены нужные легирующие атомы, например, II, III, V, VIII групп, редкоземельных элементов и т. д. Первоначально заданное количество атомов легирующего элемента в композиции легко может быть сохранено в рисунке полимерного фоторельефа. Последний после защиты оксидом используется как источник диффузии для создания определенной поверхностной концентрации примеси нужной глубины залегания. Технология изготовления полупроводниковой структуры упрощается: сокращается число используемых материалов и операций, в частности, исключается наиболее критичная операция — травление [50].

В принципе любой тип светочувствительных составов может быть использован при создании на его основе фоторезистов-диффузнтов. Однако при этом необходимо, учитывая указанные выше ограничения по составу, обеспечивать эффективность протекания фотохимического процесса; во время высокотемпературной диффузии не должно выделяться гари, сажи, ядовитых паров. Однако фотополимерные составы радикальной или ионной фотополимеризации почти не используются в качестве основы фоторезистов-диффузнтов, так как возможности фотополимеризации элементарорганических полимеров пока мало изучены, а для органических солей трудно варьировать содержание в слое легирующего атома. Не используются и системы на основе поливинилциннаматов. Нарушение геометрических размеров халконовой цепи при введении легирующих атомов отрицательно влияет на эффективность фотолитографии, поскольку фотоциклодимеризация халконовых групп  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$  очень чувствительна к пространственному расположению связей  $-\text{CH}=\text{CH}-$ .

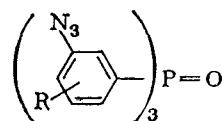
К тому же атомы тяжелых элементов повышают относительную скорость внутренней конверсии возбужденных состояний алкена, что, в свою очередь, затрудняет фотоциклодимеризацию. Кроме того, для введения атомов каждого конкретного легирующего элемента в циклодимеризующиеся системы необходим свой путь синтеза. Едва ли можно рекомендовать в качестве основы фоторезистов-диффузнтов и составы, включающие феноло-альдегидные смолы, вследствие их разрушения при высокотемпературной диффузии и выделения при этом летучих продуктов и сажи, что может привести к неравномерности легирования.

Имеется взаимосвязь содержания источника легирования в композиции слоя диффузанта с создаваемой в результате диффузии его поверхностной концентрацией и глубиной перехода в полупроводнике. По грубой оценке, например, для малой глубины перехода в кремний (3—5 мкм) слой диффузанта должен содержать  $5 \cdot 10^{16}$  атом/см<sup>3</sup> фосфора для достижения поверхностной концентрации  $10^{16}$  атом/см<sup>3</sup>. Для воспроизведения концентраций  $10^{21}$  атом/см<sup>3</sup> при глубоких переходах (порядка 40 мкм) необходимо увеличить содержание фосфора в материале источника в  $10^5$  раз. Введением в композицию фоторезиста—диффузанта мономерных соединений с легирующими атомами достигаются низкие поверхностные концентрации легирующих примесей, а для создания высоких концентраций приходится обращаться к элементарноорганическим полимерам в качестве пленкообразующей основы слоя.

Поскольку разброс поверхностных концентраций примеси на пластинах любой площади должен быть минимален во всем диапазоне концентраций от  $10^{16}$  до  $10^{21}$  атом/см<sup>3</sup>, то для достижения таких параметров существенно низкая легучесть первичного диффузанта, а затем и продуктов его термораспада: она должна быть минимально возможной при повышенных температурах. Желательно, чтобы полимерный слой превращался при термоокислении в плотную пленку с выделением при этом минимального количества дыма и сажи.

Как видно из материала гл. IV, практически любые замещенные ароматические азиды эффективно распадаются под действием света, а образовавшиеся нитрены структурируют самые разнообразные полимеры. Введение элементов II, III, V, VIII групп как в мономерную молекулу, содержащую фрагмент ароматического азида, так и в полимер мало влияет на эффективность образования нитрена и его реакционную способность по отношению к полимеру [47]. Поэтому группа негативных азидсодержащих фоторезистов оказалась удобной для создания фоторезистных композиций, пригодных для использования и в качестве диффузанта.

Для унифицирования применения использовались соединения, фотолиз и область поглощения которых мало зависят от природы элемента. К ним относятся трис(*m*-азидоарил)фосфиноксиды, синтезируемые по обычной схеме (а. с. СССР 523905)



где R = H(I), 3-Cl(II), 2-CH<sub>3</sub>(III)

а также арилазидопроизводные сурьмы и мышьяка [51]. Новые азиды устойчивы в обычных условиях работы с фоторезистами, не изменяются при длительном хранении в растворах и на воздухе. Эти соединения легко фотолизуются, например квантовый выход фотолиза соединения I составляет  $0,54 \pm 0,05$  ( $\lambda = 254$  нм, этанол),

хорошо сшиваются полимеры типа циклополиизопрена, ряд других полимеров [52]. Все они растворимы в органических растворителях, легко совмещаются с полимерами. Требования полупроводниковой технологии по высокой чистоте (особенно по содержанию Cu, Fe, Ni Pb, Mn Cr, Mg не более  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  %) могут быть легко выполнены при очистке этих веществ или промежуточных продуктов обычными химическими приемами. Малая зависимость параметров интегральной светочувствительности композиции от содержания триазидов в слое позволяет варьировать концентрацию светочувствительного легирующего компонента без изменения режимов экспонирования, что упрощает технологию их применения [52].

Предлагается композиция из 0,2—0,5 г трис(*m*-азидофенил)фосфиноксид ( $\lambda_{\text{макс}} = 255$  нм) и 10 г эпоксициклокаучука (3,8 % эпоксигрупп). Компоненты растворяют в 100 мл *o*-ксилола и полученный светочувствительный состав наносят на подложку центрифугированием, сушат при 60 °С, облучают через диапозитив лампой ДРШ-250, засвечивают и проявляют ксилолом или уайт-спиритом. Диффузию проводят при 1300 °С в течение 4 ч на воздухе в пластины *p*-Si с удельным объемным электрическим сопротивлением  $\rho = 50$  Ом см. Полученный *p*—*n*-переход имеет вольт-амперную характеристику, близкую к теоретической, и время жизни 10 мкс. Поверхностная концентрация  $10^{15}$ — $10^{18}$  атом/см<sup>3</sup> зависит от концентрации ароматического азида и режима диффузии [а. с. СССР 520559]. Подобные же азидсодержащие элементарноорганические композиции описаны для селективного легирования полупроводниковых пластин мышьяком [а. с. СССР 622035]. Диффузию из фоторезиста в этом случае проводят на воздухе при 1250 °С, полученные *p*—*n* переходы также имеют время жизни неосновных носителей порядка 8—10 мкс.

Для селективного легирования подложки бором предлагают [а. с. СССР 544932] вводить в слой негативного азидсодержащего фоторезиста полиэфиркарборанадипинат при следующем соотношении компонентов, % (массе):

|                                                 |          |
|-------------------------------------------------|----------|
| Полиэфиркарборанадипинат                        | 0,4—10,5 |
| Эпоксициклокаучук                               | 3,5—6,4  |
| 2,6-Бис(4-азидобензилиден)-4-метилциклогексанол | 0,64—0,7 |
| Растворитель                                    | До 100   |

Из таких составов получают пленки, имеющие следующие характеристики интегральной светочувствительности при облучении лампой ДРШ-250 на расстоянии 25 см:

|                                                          |      |
|----------------------------------------------------------|------|
| Пороговая светочувствительность, см <sup>2</sup> /(Вт·с) | 23   |
| Коэффициент контрастности                                | 1,09 |

Фоторезист наносят на центрифуге на пластины *n*-Si с  $\rho = 50$  Ом·см, экспонируют и проводят диффузию на воздухе при 1300 °С. В результате диффузии был получен *p*—*n*-переход, имеющий вольт-амперную характеристику, близкую к теоретической, и большое время жизни при поверхностной концентрации от  $10^{18}$

до  $10^{20}$  атом/см<sup>3</sup>. Имеется возможность плавного регулирования поверхностной концентрации путем изменения концентрации диффузанта (полиэфиркарборанадипината) в фоторезисте. На основе фоторезистов-диффузантов удалось получить новые типы модуляторных тиристоров и диодов с достаточно высокими характеристиками [53].

В 1980 г. появилось сообщение о литографии и диффузии из фоторезистов, содержащих металлоорганические соединения Си, Ва, Ti, Sm, Eu или смеси этих соединений [54].

Разрешение структур не только на поверхности, но и в объеме полупроводниковых пластин достаточно велико. Так, для прецизионной электронолитографии с субмикронными размерами элементов рельефа были разработаны типы электронорезистов, включающих элементарноорганические соединения с легирующими атомами (яп. заявка 49-34018, 49-34019). Вакуумный электронорезист для полностью сухой литографии [а.с. СССР 1056123] разработан на основе силсесквиоксана ( $\text{SiR})_{8-x}\text{Sb}_x\text{O}_{12}$  (где  $\text{R} = \text{CH} = \text{CH}_2$ ;  $x = 0,5 - 1$ ), его разрешающая способность  $10^4$  линий/мм, электронная чувствительность  $5 \cdot 10^{-6}$  Кл/см<sup>2</sup>, при отжиге в диффузионной печи (30 мин, 400 °C) глубина диффузии атомов сурьмы составляет 1 мкм.

## VI.5. СИСТЕМЫ С ПЕРЕНОСОМ РЕЛЬЕФНОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ

Способ «переноса изображения» позволяет при применении фоторезистных композиций получать рельефное изображение на слое подложки и одновременно на верхнем прозрачном покровном слое. Светочувствительный слой является промежуточным между несущим и принимающим слоями. В настоящее время предлагается ряд светочувствительных композиций, содержащих обычный набор очувствителей — сшивающих агентов или сенсibilизаторов и специально выбранные пленкообразующие. В результате различных химических реакций промежуточный слой после экспонирования обретает способность к дифференцированному расслаиванию облученных и необлученных участков, что позволяет получать одновременно негативную и позитивную копии изображения. Такие светочувствительные системы предлагаются для изготовления офсетных печатных и шелкографических форм, одновременной передачи инженерных рисунков в рабочей (позитивной) и контрольной (негативной) копиях. Основным преимуществом способа является упрощение технологии получения фоторельефа за счет отказа от проявления в ванне с жидкими составами. Однако, подобный перенос изображения должен снижать разрешающую способность слоев, достигнутую в обычно используемых светочувствительных системах, поэтому в разработках последних лет выбор всех материалов и режимов проведения процесса с переносом рельефного изображения направлен на создание прежде всего высокоразрешенных систем.

Рельефное изображение, используемое в качестве печатной формы, получают сухим проявлением с контрольным переносом изображения [заявка Великобритании 2026709]. При этом экспонированный светочувствительный материал (рис. VI.2), состоящий из жесткой подложки 1 с нанесенным слоем фоторезиста 2, приводят в контакт, пропуская между печатными валиками 4, с бумагой или полимерной пленкой 3. Для того чтобы неэкспонированные участки слоя перешли на контактный лист, используют жидкие активаторы 5, которые можно наносить либо на слой светочувствительного материала после его экспонирования (рис. VI.2, а), либо на конкретный лист (рис. VI.2, б), либо, что

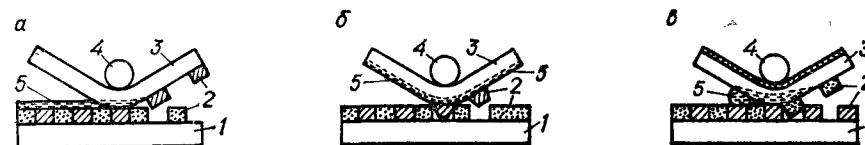


Рис. VI.2. Материал для получения рельефа путем проявления с переносом изображения 1 — подложка; 2 — слой фоторезиста (экспонированные и неэкспонированные участки); 3 — контактный лист; 4 — печатный валик; 5 — активатор.

предпочтительнее, подавать на валик в момент переноса изображения (рис. VI.2, в). Подложкой могут служить различные материалы: полимерные пленки, металлические листы, стекло, халькогенидные покрытия; толщина подложки может варьироваться от 10 мкм до 1 см.

Выбор светочувствительных компонентов для этого материала чрезвычайно широк. Практически к использованию предлагаются любые светочувствительные системы: хинондиазиды; соли диазония; азиды; композиции, генерирующие при фотоллизе радикалы, например, содержащие полигалогениды  $\text{CHCl}_3$ ;  $\text{CBr}_4$ ,  $\text{CSBr}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$  с дифениламинном или нафтолом; композиции хинонов с комплексами теллура или кобальта; коллоиды, очувствленные бихроматами; поливинилциннаматы. В них дополнительно могут быть включены стабилизаторы, увеличивающие срок хранения, красители или промоторы сухого проявления. В качестве полимерных связующих для этих композиций рекомендуются феноло-формальдегидные смолы, ПВБ, поливинилформаль, ПС, полиакриловая кислота, ПММА, ПВА, сополимеры винилиденхлорида, акрилонитрила, винилацетата с малеиновым ангидридом, водорастворимые полимеры — желатина, ПВП, ПВС. Термореактивные полимеры, например эпоксидные смолы, могут быть введены в некотором количестве в термопластичное связующее, но при этом необходимо соблюдать осторожность при нагревании светочувствительного материала. Толщина светочувствительного слоя может быть от 0,5 до 500 мкм, предпочтительно 20—100 мкм. В качестве материала листа, принимающего переносимое изображение, могут быть использованы полиамиды, сополимеры винилиденхлорида, бумага, ламинированная полиэтиленом или полипропиленом. Этот лист

может быть прозрачен или окрашен, содержать диспергированный  $\text{TiO}_2$ ; важно активировать поверхность контактного листа, чтобы она легко принимала рельеф при надавливании валиком.

Обе подложки, согласно разработанному способу получения изображения с переносом, приводят в контакт только в присутствии жидкого активатора, избирательно действующего на пластичность, набухаемость, растворимость экспонированных либо неэкспонированных участков. После воздействия активатора материал с приемного листа прокатывают печатным валиком и лист вместе с рельефом светочувствительного слоя отделяют от материала, в результате чего на подложке остается четкое рельефное изображение с высоким разрешением (порядка 80 линий/см). Перенесенный на лист рисунок может быть использован для контроля качества изображения. Из жидких активаторов могут быть использованы органические растворители, способные проникать через красочный слой (бензиловый спирт, гликоли,  $\beta$ -этокситанол, глицерин, трихлорэтилен); растворы органических или неорганических оснований (гидроксида натрия, калия или кальция, силиката или фосфата натрия, вторичных, третичных или четвертичных алифатических аминов); растворы органических или неорганических кислот (соляной, фосфорной, серной, лимонной, щавелевой). Если светочувствительный слой водорастворим, то в состав активатора входит вода. Можно вводить в состав активатора ПАВ. Активатор часто содержит смесь вышеуказанных веществ. Например, для светочувствительных составов, содержащих ароматические азиды, а в качестве связующего — циклокаучуки или НС, в качестве активатора рекомендуется смесь трихлорэтилена с метилэтилкетонем, а для составов на основе диазосмол или содержащих диазониевые соли — смесь этанола, воды и кислоты.

Важно правильно выбрать температуру и давление при переносе изображения; чаще всего процесс проводят при 50—150°C и давлении передающего цилиндра (например, печатного валика) от 2 до 10 кПа.

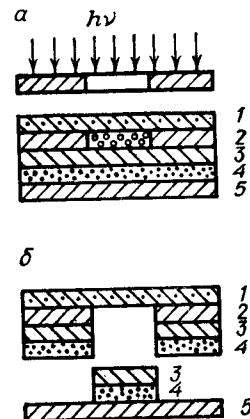
При переносе изображения на бумагу со светочувствительного слоя, содержащего о-хинондиазиды (фоторезист AZ-1350), толщиной 2 мкм на алюминиевой подложке экспонирование проводят ртутной лампой мощностью 2 кВт с расстояния 50 см в течение 5 с. Затем при давлении 7 кПа осуществляют перенос изображения с использованием подходящего активатора (например, водного раствора  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_3\text{BO}_3$  и  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) при 40°C. Полученный фоторельеф далее может быть повторен травлением в материале подложки. Ширина полученной линии составляет 5 мкм, т. е. разрешающая способность достаточно высока. Для приготовления офсетной печатной формы был взят слой композиции ПМАК с трисакрилатом триметилпропана и сенситизатором N-метил-2-бензоилметил- $\beta$ -нафтотилдиазолином. Полученный переносом изображения при 60°C полимерный рельеф в офсетной печатной машине дает 20 000 оттисков хорошего качества.

Другим примером светочувствительных материалов с переносом изображения без применения растворов, может служить многослойная структура с разъединяющим слоем [заявка Великобритании 2020837], не требующая жидкого проявления. Структура состоит из следующих слоев (рис. VI.3): прозрачный верхний 1,

светочувствительный, который при экспонировании материала выделяет пузырьки газа 2; разъединяющий полимерный слой, содержащий краситель 3; дополнительный адгезионный слой 4; подложка 5. Светочувствительный слой может включать диазониевые соли (хлорцинковые соли *n*-N-диметиламинобензолдиазония, 4-морфолино-2,5-дибутоксibenзолдиазония и др.), диазосмолы, моно- и диазиды [например, 2,6-бис(4-азидобензилиден)-4-метилциклогексанон, 4,4'-диазидостильбен-2,2'-дисульфокислоту, азидопирен], хинондиазиды. В качестве связующего могут быть использованы эпоксидные смолы.

Светочувствительный слой 2 наносят на прозрачную пленку 1, затем наносят слой 3, состоящий из спирторастворимого полиамида, черного красителя, нафталата железа со смесью толуол — изопропиловый спирт (1:1); на подложку 5 наносят слой акрилового адгезива 4, после чего обе основные части материала прикатывают друг к другу. При облучении из-за выделения газов резко изменяется адгезия слоев 1 и 2 на экспонированных участках, и оба слоя разделяются.

Рис. VI.3. Многослойный материал для переноса изображения до экспонирования (а) и после разделения (б): 1 — прозрачный верхний слой; 2 — светочувствительный слой; 3 — разъединяющий слой; 4 — адгезионный слой; 5 — подложка.



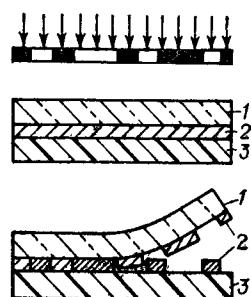
При этом на верхнем слое 1 образуется позитивное изображение, а на подложке 5 — негативное. В дальнейшем для улучшения механических свойств слоя позитивное изображение дополнительно засвечивают без использования шаблонов.

Многослойная конструкция совершенно аналогичного состава слоев 2 и 3 может содержать в слое 4 фотополимеризующую композицию и адгезив [заявка Великобритании 2020839], при этом резистивность рельефа на подложке 5 заметно повышается, выдерживая травление; поэтому медную пластину с негативом после травления и снятия резиста предлагается использовать в качестве печатной формы для шелкографии.

Подобный тип многослойного материала и метод его получения предложен [заявка Великобритании 2023861] для изготовления плоских печатных форм. Светочувствительный материал состоит из прозрачного верхнего слоя, фотополимеризующегося слоя под ним, светочувствительного диазониювого или азидсодержащего слоя, непосредственно контактирующего с фотополимерным слоем и материалом подложки. В качестве связующей основы нижнего светочувствительного слоя используют, например, натуральные либо синтетические каучуки и эластомеры. В светочувствительный слой дополнительно вводят пластификаторы, например диоктилфталат или касторовое масло, красители, стабилизаторы (фосфорную или лимонную кислоту, хлорид цинка). Соотношение компонентов (без растворителя) в слое — светочувствительное соединение : связующее : остальное = 1 : 1 : 0,5.

Фотополимерный слой состоит из обычных систем радикальной фотополимеризации с сенсibilизаторами кетонами или эфирами бензоина. Источники и время облучения — от флеш-вспышки (1/1000 с) до обычных источников с экспозициями до минут в зависимости от интенсивности. Негативную копию на подложке используют как форму для печати. Получают тираж свыше 50 000 оттисков, причем печатную пластину можно использовать как непосредственно после изготовления, так и через год хранения.

Возможен другой способ переноса изображения с формированием по металлу негативной и позитивной копий. При этом светочувствительный материал включает [пат. США 4284703] первую подложку с напыленным в вакууме слоем металла или сплава, по



которому и наносится светочувствительный фотополимерный слой. Слой экспонируют через шаблон и затем на него ламинируют вторую подложку, содержащую адгезионный слой на основе полимера, например ПЭТФ. Адгезионный слой при этом входит в контакт со светочувствительным. Ламинирование проводят

Рис. VI. 4. Материал для переноса изображения после экспонирования:  
1 — светочувствительный слой; 2 — металл; 3 — подложка.

при 23 °С и давлении 0,5 МПа. Многослойный материал нагревают 1 мин при 100 °С, охлаждают на воздухе до комнатной температуры и разделяют подложки по адгезионному слою. При этом на первой подложке формируется позитивное изображение оригинала на непрозрачном металле, а на адгезионном слое второй подложки — негативное изображение. В качестве шаблона для светочувствительных слоев можно использовать полутонные галоген-серебряные оригиналы с хорошей передачей изображения позитивной и негативной копиями.

Подобный материал (рис. VI.4) был предложен несколько ранее [пат. Великобритании 1563010], причем в качестве светочувствительного слоя рекомендованы различные композиции. Связующими могут служить гомо- и сополимеры (как двойные, так и тройные) винилхлорида, винилацетата, малеинового ангидрида, акрилонитрила, винилового спирта. При экспонировании адгезия светочувствительного слоя к металлу становится меньше адгезии слоя металла к подложке, поэтому при отделении светочувствительного слоя после засветки на подложке сохраняется металлический рельеф, соответствующий экспонированным участкам слоя, а на светочувствительном слое создается рельеф металла, отвечающий рисунку шаблона. Металл на подложку наносят вакуумным напылением, катодным осаждением, электролизом или гальванопластикой; применяют Al, Zn, Ag, Au, а также TiO<sub>2</sub>, CdS; толщина слоя металла до 100 мкм.

Разработаны светочувствительные материалы [пат. Великобритании 1437017; пат. США 4093464], в которых возможен перенос на другую подложку (при нагревании и под давлением) полученного после проявления фоторельефа. Такие составы могут быть использованы для передачи изображения на растриванное полотно при получении формы трафаретной печати, либо фоторельеф может быть нанесен с обеих сторон электропроводящей подложки для создания электрической схемы. На полиэфирную подложку, обработанную для повышения адгезии трихлоруксусной кислотой и ПВС, наносят светочувствительный слой, содержащий 25—40 % (масс.) щелочерастворимой НС, 12—30 % (масс.) эфира или амида *о*-нафтохинондиазида сульфокислоты, например *n*-кумилфенилового эфира 1,2-нафтохинондиазид-4-сульфокислоты, и 5—30 % (масс.) алкилакрилата или алкилметакрилата; кроме того, в слой для улучшения его отделяемости может быть добавлен ПВС. Слои обычно готовят большой толщины до 15, 25 и 40 мкм; сверху наносят защитную пленку. Материал экспонируют и проявляют водно-щелочным проявителем, иногда для получения цветного оттиска наносят пигмент, высушивают фоторельеф, а затем при 120—130 °С накатыванием переносят изображение на приемный лист.

#### VI. 6. СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СЛОИ ДЛЯ ПЕЧАТНЫХ ФОРМ ОФСЕТА БЕЗ УВЛАЖНЕНИЯ

Развивающийся в последние десятилетия новый способ офсетной плоской печати (сухой офсет, «драйография») заключается в том, что при печатании с плоских печатных форм разделение пробельных и печатающих элементов проводится без использования увлажняющего раствора. Так, пробельные участки офсетной формы покрываются полисилоксановым слоем, поверхностное натяжение которого ниже критического поверхностного натяжения печатной краски; таким образом используются не только гидрофобные, но и олеофобные свойства полисилоксана, поверхность которого не воспринимает печатную краску. Печатающие же элементы таких форм создаются на металле, поверхность которого имеет высокое поверхностное натяжение (например, алюминий), и хорошо воспринимают печатную краску [55, 56]. В принципе применение плоской печати без увлажнения исключает многие недостатки, присущие современному офсету: применение увлажняющего раствора требует использования проклеенных видов бумаги; контактируя с краской, увлажняющий раствор понижает насыщенность оттиска и ухудшает градиционную передачу; частой причиной брака является «разбаланс» при печати системы краска — увлажняющий раствор; система подачи увлажняющего раствора усложняет полиграфическое оборудование [55—58].

Впервые принципы драйографической офсетной печати были сформулированы в 1970 г. Куртина [пат. США 3511178] и Джай-пом [пат. США 3632375, 3677178]. Пробельные элементы формы

должны по своей природе обладать сильнейшими антиадгезионными свойствами по отношению к печатной краске, а печатающие участки формы и бумага оттиска, напротив, должны обеспечивать хорошую адгезию краски. Адгезионно-когезионный баланс в материалах должен сохраняться неизменным на протяжении всего печатного процесса, что гарантирует качество воспроизведения. При этом разработчики ограничены применением низкоэнергетических антиадгезионных покрытий: всегда используются силоксановые, фторорганические или гидрофобные карбоцепные полимеры [57, 59]. Кроме того, важна механическая прочность элементов плоского рельефа на формной пластине и отсутствие его набухания при контакте с печатной краской.

При изготовлении форм плоской печати без увлажнения возможны как фотомеханический способ создания фоторельефа, так и чисто физический — лазерное облучение. Последнее либо изменяет физико-химические свойства материала, например его адгезию, либо испаряет полимерный слой за счет значительного местного перегрева, образуя рельеф. В качестве формного материала используется алюминиевая фольга с лаковым подслоем, поглощающим излучение, и антиадгезионным полисилоксановым покрытием; диэлектрический подслой обладает низкой теплопроводностью [55, 59, 60]. Можно использовать алюминиевую пластину со слоем силиконового каучука, а между ними — два промежуточных изолирующих слоя, содержащих частицы, которые поглощают энергию импульса, и связующее, например нитрат целлюлозы. Изолирующий полимерный слой может быть образован полиэфирами, полиамидами, ПС, ПЭ, ПВХ [заявка ФРГ 2512038]. Разработаны специальные лазерные автоматы с линейной разверткой на малый формат пластин [55].

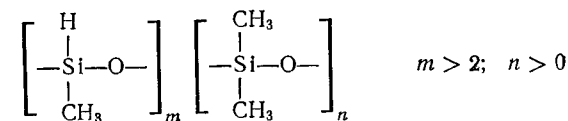
Преимущества физического способа в том, что форма изготавливается непосредственно с оригинала, минуя фоторепродукцию. Процесс принципиально очень прост, но при больших форматах печатных форм недостаточно производителен. Он рекомендован для малоформатных машин [55, 59].

Для создания форм офсета без увлажнения с использованием фотолитографии предложены варианты многослойного и однослойного формного материала. Характерно, что при создании *многослойных форм* исследователи стремятся применять известные светочувствительные составы, только иногда несколько модифицируя их в связи с условиями использования. Антиадгезионные же свойства придаются за счет включения в материал других обычно не светочувствительных слоев, например полисилоксанового покрытия [яп. заявка 49—7320, 52—16044, 53—131797; заявка ФРГ 3015469; пат. США 3894873, 4292397, 4347303; франц. пат. 1560414]. На металлическую подложку наносят слой на основе светочувствительных диазосоединений, сверху его покрывают слоем полисилоксана. После экспонирования и проявления печатающие элементы образуются на поверхности металла, а пробельные — на полисилоксановом покрытии со светочувствительным подслоем. С целью уве-

личения механической прочности можно подвергать формные пластины термообработке.

Именно такой тип пластин для драйографии в 1970-х годах был предложен фирмой ЗМ (США), светочувствительный слой содержит о-нафтохинондиазиды. Процесс усложнен проявлением копии через полисилоксановое покрытие, что обуславливает ее пористость, а следовательно и потенциальную нестойкость пробельных элементов [55]. В качестве нижнего слоя применяют и фотополимеры [пат. США 4347303], которые относительно мало стабильны, особенно при повышенных температурах хранения; основу композиции составляют олигомерные эфиры метакриловой кислоты и этиленгликолей, аддукты глицидилметакрилатов с карбоновыми кислотами, производные стирола или коричной кислоты. Введение в такие композиции обычных ингибиторов темновых процессов скazujeется на эффективности фотореакции; кроме того, при проявлении может возникнуть трудноудаляемая вуаль. Поэтому для увеличения стабильности фотополимеров в них вводят карбо-, сульф- или фосфоновые кислоты. Препятствуя темновым реакциям при хранении как жидкого состава, так и слоя, органические кислоты ускоряют фотополимерный процесс. Применяют и сенсibilизаторы — кетон Михлера, эфиры бензоина, а также наполнители —  $\text{TiO}_2$ , силикагель или такие инертные полимеры, как ПВХ, ПИБ, полиамиды, малеиновые или феноло-формальдегидные смолы. На светочувствительный слой наносят слой силоксанового олигомера  $[-\text{SiRR}'-\text{O}-]_n$  (где  $n \geq 2$ ; R и R' на 60 %  $\text{CH}_3$ , а на 40 % — фенил, винил или их галогензамещенные) обычно толщиной 1—10 мкм либо непосредственно, либо через тонкий промежуточный слой, содержащий кремнийорганические мономеры (винилтрихлорсилан,  $\gamma$ -глицидилгидроксипропилтриметоксисилан, гексаметилдисилазан). Для термоструктурирования в силоксановый слой вводят отвердитель — дибутилдиацетат или дибутилдилаурат олова, нафтенат кобальта и т. д. Добавление красителя, например Кристаллического фиолетового, повышает разрешающую способность слоя.

В варианте плоской печатной формы фирмы Toyou (Япония) самым нижним является слой силоксанового олигомера общей формулы:



Далее следует фотополимеризующийся клеящий слой, содержащий ненасыщенный мономер и инициатор фотополимеризации. Экспонированные участки клеящего слоя прилипают к слою силоксана, а незасвеченные участки клеящего слоя удаляют, в результате чего обнажается слой силоксана. Участки фотополимерного слоя принимают типографскую краску, участки слоя силоксана отталкивают краску, служат пробелами [яп. заявка 57—3061].

Разработан способ изготовления драйвографических форм плоской печати с помощью обработки плазмой [пат. США 4292397; заявка ФРГ 3015469]. На предварительно подготовленную формную подложку (Al, Cu, сталь, Zn) наносят слой высокомолекулярного полисилоксана, например диметилполисилоксанового каучука, толщиной 2—50 мкм. Его термозатверждение перед литографией проводят с использованием в качестве катализаторов солей металлов, например платины. Формирование рельефного рисунка с помощью фоторезистов на полисилоксане проводят различными способами, в том числе и переносом изображения — прикатыванием под давлением, например, полипропиленовой пленки с заранее нанесенным на нее слоем фоторезиста. При этом используют составы на основе *о*-нафтохинондиазидов (AZ-111), светочувствительных азидов (TPR), фотоциклодимеризующихся систем (KOR). Далее следует низкотемпературная обработка плазмой, во время которой на свободные от фоторезиста участки полисилоксана воздействуют кислотами, щелочами, толуолом) с целью придания этим участкам свойства воспринимать печатную краску — создают печатающие элементы формы. Затем удаляют слой фоторезиста, эти участки поверхности являются пробельными элементами

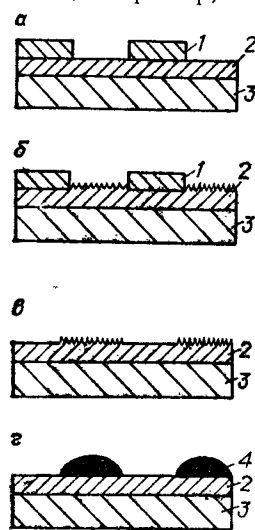


Рис. VI. 5. Драйвографическая формная пластина после экспонирования и проявления (а) после плазменной обработки и удаления фоторезиста (б, в) и после нанесения печатной краски (г): 1 — рельеф, полученный с помощью фотолитографии; 2 — полисилоксан; 3 — подложка; 4 — печатная краска.

формы (рис. VI. 5). Получаемый тираж составляет около 20 000 оттисков.

Достаточно широкое освещение в полиграфической литературе [61—64] получила разработка многослойной драйвографической формы фирмы Тогау (Япония), предусматривающая чередование нижнего светочувствительного и верхнего антиадгезионного слоев, но в отличие от форм такого типа не требующая проявления светочувствительного слоя через слой силиконового каучука [пат. США 3677178, 3511178, 3884877; яп. заявка 48—94394]. Сверху пластина защищается пленкой ПЭТФ. Дифференциация свойств облученных и необлученных участков достигается благодаря увеличению адгезии слоев полисилоксана к экспонированным участкам нижнего фотополимера с гидроксильными группами силиксана. Форму обрабатывают проявителем, в котором не растворяется светочувствительный слой, например, смесью ненасыщенных углеводородов и этанола (9:1) для слоя на основе эфира *о*-нафтохинондиазидов и HС, содержащего 10—20 % 4,4'-дифенилдиизоцианата [заявка Великобритании 2064803; франц. пат. 2440018, 2471622; пат. США

4340820]. При проявлении полисилоксан удаляется с необлученных участков (воспринимающих краску) и остается на экспонированных (см. рис. VI. 2, в, г) (не воспринимающих краску). Получают формы высокого разрешения (100 линий/см), тираж достигает 50 тыс.—100 тыс. оттисков [61]. Выпущены промышленные партии пластин офсета без увлажнения этого типа — Toray Waterless Plate. Характерна точность градационной передачи оттенков как на яркоосвещенных, так и на теневых участках рисунка печатной формы [61, 62]. Подобный тип формы разработан и для эластичных подложек [яп. заявка 57—3070], при этом отмечается, что слой полисилоксана при сушке не должен сшиваться и иметь сопротивление отслаиванию меньше 0,05 Н/мм.

Используя полимерные слои, обладающие одновременно антиадгезионными свойствами и светочувствительностью, можно получить *однослойные формные* пластины офсета без увлажнения. Этот вариант более перспективен, так как возможно предварительное очувствление любого формата формных пластин, технологически он наиболее прост.

Предпринимались неоднократные попытки создания таких покрытий на основе низкоэнергетических слоев, содержащих карбо-

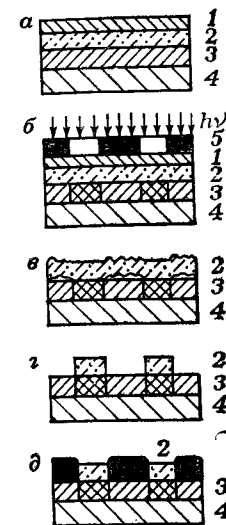


Рис. VI. 6. Позитивная форма фирмы Тогау (Япония) для офсетной печати без увлажнения:

неэкспонированная пленка (а); после экспонирования (б); после проявления (в); после отверждения (г); пленка с нанесенной печатной краской (д). 1 — защитная пленка; 2 — слой силиконового каучука; 3 — светочувствительный слой; 4 — алюминиевая подложка; 5 — шаблон.

цепные или кремнийорганические полимеры, фторорганические соединения. При исследовании фотоструктурирования насыщенных карбоцепных полимеров (ПИБ, бутилкаучуков — БК, этилен-пропиленовых сополимеров — СКЭПТ) азидами были определены условия их использования в качестве светочувствительной основы слоев для сухого офсета [63] (табл. VI. 1). Все эти полимеры обладают антиадгезионными свойствами к специальным драйвографическим печатным краскам [59]. Интегральная светочувствительность, отражая начало возникновения ( $S_{пор}$ ) и скорость нарастания ( $S_{0,5}$ ,  $\lg \alpha$ ) слоя пространственно-сшитого полимера, не характеризует плотность образующихся поперечных связей, поэтому методом равновесного набухания были определены параметры пространственной сетки фотоструктурированных слоев. Оказалось, что плотность пространственного сшивания слоев соответствует параметрам сетки наиболее плотно структурированных вулканизаторов [63]. Это позволило разработать светокопировальные слои для форм офсета без увлажнения [а. с. СССР 481016, 574695, 742859] на основе бутилкаучука и этилен-пропиленовых сополимеров. Степень структурирования в среде аргона возрастает в несколько раз

по сравнению со структурированием на воздухе [63], так как кислород ингибирует сшивание полимера азидами.

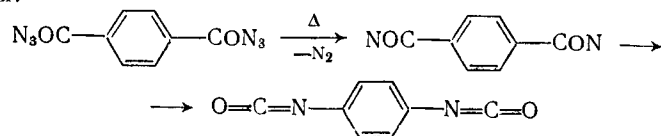
Рельеф, полученный в результате фотореакции, можно дополнительно упрочнить. Для термоотверждения фоторельефа пытались использовать обычные ускорители вулканизации каучуков (тиурам, каптакс, пероксиды бензоила и дикумила, а также 2,4-дихлорбензоилпероксид). Их введение позволяет после соответствующей термообработки повысить прочность слоя в 2—4 раза, однако приводит к микрогетерогенности в пленках толщиной 3—6 мкм. Удобным оказался диазид терефталевой кислоты, не нарушающий гомогенности полимерной матрицы и прозрачный в области поглощения

ТАБЛИЦА VI. 1. Параметры светочувствительности слоев для офсета без увлажнения, содержащих 2,6-бис(4-азидобензилиден)-4-метилциклогексаион

| Марка полимера | Содержание связей<br>$\text{>C=C<}$ ,<br>% (мол.) | Содержание азида<br>в слое,<br>% (масс.) | $S_{\text{пор}}$ ,<br>$\text{см}^2/(\text{Вт} \cdot \text{с})$ | $S_{0,5}$ ,<br>$\text{см}^2/(\text{Вт} \cdot \text{с})$ | $\text{tg } \alpha$ |
|----------------|---------------------------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------|
| БК-2045        | 2,0                                               | 3,0                                      | 5,2                                                            | 1,5                                                     | 1,48                |
| БК-1675        | 1,6                                               | 1,0                                      | 5,2                                                            | 2,7                                                     | 1,73                |
| БК-0845        | 0,6                                               | 3,0                                      | 3,0                                                            | 1,0                                                     | 0,78                |
| ПИБ            | 0,0                                               | 2,5                                      | 3,0                                                            | 2,0                                                     | 1,73                |
| СКЭПТ-70       | 0,97                                              | 3,0                                      | 3,0                                                            | 0,1                                                     | 1,73                |
| СКЭПТ-50       | 0,93                                              | 3,0                                      | 2,8                                                            | —                                                       | 1,48                |
| СКЭПТ-40       | 1,01                                              | 3,0                                      | —                                                              | 3,5                                                     | 0,86                |
| СКЭП-60        | 0,7                                               | 2,0                                      | 2,7                                                            | 0,6                                                     | 1,96                |

светочувствительного компонента. Введение его в слой повышает механическую прочность в 6—10 раз в результате увеличения плотности пространственной сетки.

При термообработке дикарбонилазиды разлагаются с образованием промежуточных нитренов и перегруппировкой их в изоцианаты:



При термоллизе в полимерной матрице структурирующим агентом может явиться как карбонилнитрен, так и конечный продукт разложения карбонилазидов — изоцианат.

Для упрощения контроля проявления фотоструктурированного слоя в композицию были введены органические пигменты. Это позволило избежать как «перепроявления», т. е. набухания фотосшитоного слоя, так и неполного ухода композиции с необлученных участков. Были использованы фталоцианиновые пигменты (Фталоцианиновый голубой, Пигмент зеленый) и фаналевые лаки (Лак основной синий К, Лак основной фиолетовый). Их введение до

10 % к массе полимера не снижало физико-химических и фототехнических характеристик слоя. В результате был разработан ряд рабочих композиций, состав которых варьировался в следующих пределах, % (масс.):

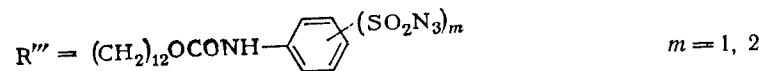
|                     |           |                  |           |
|---------------------|-----------|------------------|-----------|
| Карбоцепной полимер | 3,00—5,00 | Термоотвердитель | 0,06—0,10 |
| Светочувствительный | 0,09—0,15 | Пигмент          | 0,00—0,50 |
| Диазид              |           | Растворитель     | До 100    |

Такие копируемые слои обеспечивают получение оттисков достаточной цветонасыщенности и разрешение 80 линий/см. Их можно рекомендовать для использования в малотиражной оперативной полиграфии [63].

В яп. заявке 52—7365 были предложены гидрофобные светочувствительные составы на основе карбоцепных полимеров общей формулы:



Для структурирования этих полимеров предлагаются азиды, в частности сульфоазиды, включенные в полимерную цепь, например  $\text{R}'''$ :

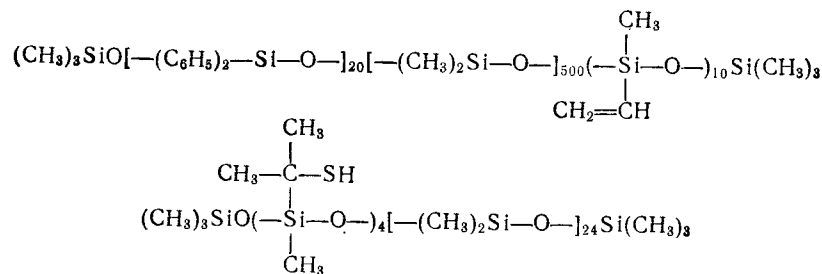


Можно получать подобные драйграфические азидсодержащие композиции и на основе арилатсилоксановых блоксополимеров; тиражеустойчивость печатных форм в этом случае составляет 30 тыс. — 50 тыс. оттисков при разрешении слоя 100 мкм/см [59].

В композициях для драйграфии предлагается использовать полиорганосилоксаны со степенью полимеризации 1000—10000, при этом на 1 атом кремния полимер содержит 1,98—2,02 органических радикалов, из которых 0,01—20 % винильные группы, 0—10 % фениленовые группы, остальное — алкилы. Светочувствительным компонентом являются азиды (3 % к массе полимера). В разделе IV.4 был описан полисилоксановый азидополимер, также предлагаемый в слоях офсета без увлажнения.

Известны композиции на основе органополисилоксановых фотополимеров, содержащих меркаптогруппы; используются обычные сенсибилизаторы, например, бензофенон, антрахинон [заявка ФРГ 2725716]. Удаётся получить более 1000 оттисков хорошего

качества. Слой включает два следующих компонента:



Разработан состав непроявляемой светочувствительной печатной формы для драйвографии [пат. США 3997349; пат. Великобритании 1501128]. На металлическую подложку формной пластины наносят слой диазосмолы с анионом перфторалифатической кислоты, содержащий растворитель и полимерное связующее, например ПВП. После экспонирования изменяется адгезия к печатной краске облученных и необлученных участков. Специально отмечена масса сухого слоя на подложке ( $\sim 1 \text{ г/м}^2$ ), обеспечивающая дифференциацию адгезионных свойств. В зависимости от природы растворителя возможно получение негативной или позитивной пластины. Так, при использовании состава из 0,2 г диазосмолы, 5 мл ацетона и 195 мл метанола слой воспринимает краску только на засвеченных участках, тираж составляет 400 оттисков; при использовании состава из 1 г диазосмолы и 300 мл смеси метилэтилкетон — толуол (1:2) печатная краска ложится на неэкспонированные участки слоя, удается получить 50 оттисков хорошего качества; для слоя характерна тонкая передача полутонного изображения.

В настоящее время в научно-технической литературе разных стран [61, 62, 64] ставится под сомнение вопрос о перспективности использования плоской печати без увлажнения в полиграфических производствах, тем не менее ведущие полиграфические фирмы продолжают интенсивные работы в этой области.

## Глава VII

### РЕЗИСТЫ, ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ К ЭЛЕКТРОННОМУ И РЕНТГЕНОВСКОМУ ИЗЛУЧЕНИЮ

Световая энергия поглощается селективно, тогда как излучения высокой энергии поглощаются менее избирательно, практически независимо от химического строения полимера. Существует несколько механизмов передачи энергии среде электронами. Преобладание того или иного механизма определяется прежде всего энергией электронов и в меньшей степени характером поглощающего материала. При высоких энергиях электронов ее потеря (пе-

редача) идет в основном на тормозное излучение, при низких энергиях преобладают упругие и неупругие столкновения. Кроме того, при низких значениях энергии необходимо учитывать упругое рассеяние электронов, при котором происходит изменение направления их движения с потерей определенного количества энергии.

Заряженные частицы с высокой энергией могут тормозиться вблизи атомных ядер среды с одновременной эмиссией тормозного электромагнитного излучения. Энергия частиц при этом постепенно уменьшается пропорционально  $z^2 Z^2 / m^2$ , где  $z$  — заряд частицы;  $Z$  — атомный номер элемента (заряд ядра);  $m$  — масса частицы. Из этого следует, что в веществе, содержащем элемент с высоким атомным номером, в большей степени происходит потеря энергии на излучение; она преобладает при энергии электронов выше 10 МэВ, если же энергия ниже 100 кэВ, то тормозным излучением пренебрегают. В этом случае энергия заряженных частиц может теряться при взаимодействии с электронами среды, в результате возникают возбужденные и ионизированные атомы и молекулы. Бете [1, 2] предложил уравнение для вычисления потери энергии на возбуждение и ионизацию

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{2Ne^4 Z}{m_0 v^2} \left[ \ln \frac{m_0 v^2 E}{2I(1-\beta^2)} - (2\sqrt{1-\beta^2} - 1 + \beta^2) \ln 2 + 1 - \beta^2 + \frac{1}{8}(1 - \sqrt{1-\beta^2})^2 \right] \quad (\text{VII. 1})$$

где  $v$  — скорость электронов;  $c$  — скорость света;  $\beta = v/c$ ;  $I$  — средний потенциал возбуждения атомов вещества;  $N$  — число атомов в  $1 \text{ см}^3$  вещества;  $m_0$  — масса покоя электрона;  $e$  — заряд электрона.

При упругих столкновениях заряженные частицы, в том числе и электроны, могут отклоняться от первоначального направления (рассеяние) под влиянием электростатического поля ядер атомов, входящих в состав вещества среды. Рассеяние преобладает над другими механизмами взаимодействия заряженных частиц с веществом среды при низких энергиях электронов и у веществ, состоящих из атомов с большими атомными номерами.

Максимальный пробег электрона можно описать следующим уравнением [3]:

$$R_{\text{макс}} = \int_0^E \left( \frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE \quad (\text{VII. 2})$$

Для энергий в интервале от 0,01 до 2,5 МэВ можно руководствоваться, например, эмпирическим уравнением (VII. 3)

$$R_{\text{макс}} = 412E^n \quad (\text{VII. 3})$$

где  $n = 1,265 - 0,0954 \ln E$ .

Для энергий 2,2—20 МэВ предложено уравнение (VII. 4)

$$R_{\text{макс}} = 530E - 106 \quad (\text{VII. 4})$$

Пробег электронов измеряют экспериментально, определяя число электронов, проходящих через материал.

Линейной потерей энергии (ЛПЭ) называют линейную скорость потери энергии частицей или излучением, проходящим через материал. В первом приближении ЛПЭ может быть вычислена простым делением общей потери энергии частицы на длину ее пути. Такое вычисление, однако, весьма неточно, так как потеря энергии меняется при уменьшении скорости частицы, а энергия ионизирующей частицы не поглощается локально, а передается среде с помощью вторичного излучения. Например, энергия  $\gamma$ -излучения и рентгеновского излучения передается в итоге посредством вторичных электронов, которые имеют широкий спектр энергий с разной ЛПЭ. В тех случаях, когда средний потенциал возбуждения известен, можно ЛПЭ вычислить, например, по уравнению (VII.1) или по другим уравнениям, описывающим иные механизмы потери энергии. Значения ЛПЭ увеличиваются в ряду:  $\gamma$ -кванты < электроны высоких энергий < рентгеновское излучение малых энергий <  $\beta$ -частицы < тяжелые частицы. Для электронов, проходящих через полиэтилен,  $\text{ЛПЭ} = (980/E) \lg(0,2E) \cdot 10^{-1}$  эВ/нм, при  $E = 0,25$  МэВ  $\text{ЛПЭ} = 2 \cdot 10^{-3}$  эВ/нм и возрастает до  $23 \cdot 10^{-3}$  эВ/нм при  $E = 1$  кэВ.

Основным количественным параметром, характеризующим степень облучения, служит поглощенная доза. Она определяется как усредненное количество энергии, поглощенное в объеме единичной массы вещества. Изменение дозы во времени представляет собой важную характеристику облучения. Количественное описание радиационно-химических процессов как элементарных, так и результирующих, требует, кроме обычных интегральных и дифференциальных величин, введения соотношения между поглощенной лучистой энергией и химическим результатом ее действия. Для этой цели служит радиационно-химический выход  $G$ , представляющий собой число химических изменений при поглощении 100 эВ лучистой энергии.

## VII.1. ОСОБЕННОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ПОЛИМЕРНЫХ СЛОЯХ

В потоке электронов отдельные частицы взаимодействуют друг с другом [4]. Рассеяние электронов ведет к распространению электронного излучения по всем направлениям. Следовательно, и электронорезист (рис. VII.1) экспонируется в тех местах, куда первоначально не направлялся пучок электронов. Поток электронов в слое резиста делит на излучение, сохраняющее направление первоначального пучка, и обратно отраженное электронное излучение. На рис. VII.2 показаны рассчитанные методом Монте-Карло траектории 100 электронов в слое резиста на подложке при разных ускоряющих напряжениях. Хорошо заметна доля электронов, имеющих направление первоначального пучка, и рассеянных. При 10 кВ рассеянные электроны расходятся на расстояние около 1 мкм, а при 20 кВ — уже на 3—4 мкм.

Энергия, рассеянная в единице объема одним электроном  $I(r, z)$  (где  $r$  — радиус отклонения электрона при прохождении вертикального отрезка  $z$ ), зависит от атомного номера элемента, атомы которого входят в состав вещества поглощающей среды, толщины подложки и слоя резиста, а также скорости падающих электронов (ускоряющего напряжения). Экспонирование резиста в местах, куда не падает первоначальное излучение, называется эффектом близости и ведет к значительным ограничениям формы

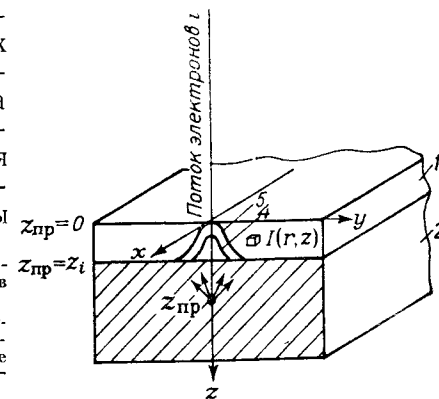


Рис. VII.1. Пространственная модель рассеяния пучка электронов нулевого диаметра в слое резиста на толстой подложке: 1 — резист; 2 — подложка; 3 — обратное отражение из подложки; 4, 5 — профиль распределения обратного отражения в объеме слоя резиста (5) и в подложке (4);  $z_{\text{пр}}$  — глубина проникновения пучка электронов.

и размеров элементов рельефа, которые можно получить с помощью данного резиста [5]. Этот эффект, наблюдаемый главным образом у высокоразрешенных рельефов при толщине слоя резиста менее 1 мкм, стимулировал интенсивное теоретическое и экспериментальное изучение распространения электронов в резисте на

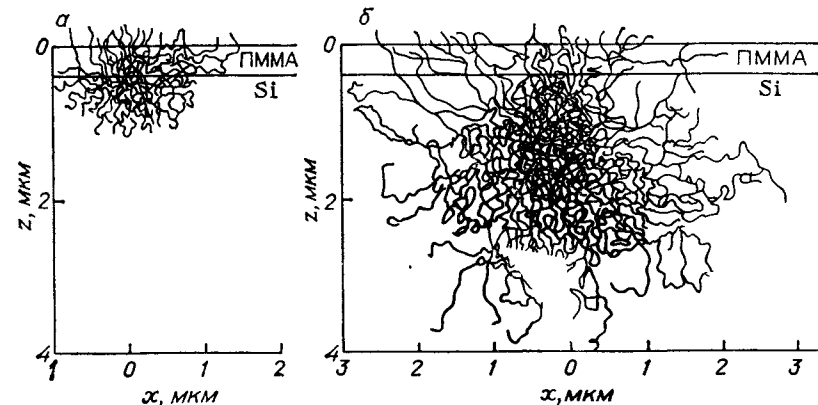


Рис. VII.2. Траектории 100 электронов в ПММА на кремнии по осям  $x$  и  $z$  (см. рис. VII.1), рассчитанные по методу Монте-Карло при ускоряющем напряжении 10 кВ (а) и 20 кВ (б).

подложке. Было предложено несколько моделей, позволяющих предсказывать экспозиционные профили в резисте и, следовательно, осуществлять выбор оптимальных параметров для получения требуемого размера элементов и толщины рельефа. Моделирование дало также возможность определять влияние отдельных параметров экспозиционного оборудования, природы резиста и подложки, а также формы рельефа.

Основными параметрами, необходимыми для определения формы профиля, являются плотность поглощенной энергии  $E(r, z)$  и ее распределение в слое резиста. Для наиболее простого случая стационарного электронного излучения, характеризующегося потоком электронов  $i$ , падающих на слой резиста за время  $\tau$ , можно записать следующее выражение [6]:

$$(i\tau/e) I(r, z) = E(r, z) \quad (\text{VII.5})$$

где  $E(r, z)$  — общая энергия, рассеянная в единице объема, эВ/см<sup>3</sup>;  $i\tau/e$  — количество падающих на слой полимера электронов.

Предсказание профиля резиста требует моделирования экспозиции и проявления. Для количественного описания распределения энергии в полимерном слое, помещенном на подложку, наиболее часто используется метод Монте-Карло. Он состоит в моделировании траектории электронов в системе резист — подложка на ЭВМ. Взаимодействие электрона со средой представляет собой ряд последовательных отражений, при которых происходит изменение направления движения электрона и потеря им энергии. В большинстве подходов используют модель с одним отражением, направление которого случайно. При этом предполагается, что направление движения электрона изменяется в результате его упругого отражения от атомного ядра, причем угол столкновения может быть вычислен из приближенных решений уравнения Шредингера, предложенных Борном [7]. Угловое распределение рассеянных электронов зависит от потенциала. Чаще всего используют потенциал Томаса — Ферми, рассчитываемый в предположении, что на движущийся электрон действует атомный заряд близлежащего ядра, величина которого корректируется с учетом электронной оболочки атома. Предполагается также, что между двумя упругими столкновениями электрон движется по прямой с длиной, равной среднему свободному пути, и теряет энергию. Потерю энергии электроном обычно рассчитывают в соответствии с приближением постепенного понижения (метод CSDA) по уравнению Бете:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{2\pi e^4 n_e}{E} \ln \frac{aE}{E_B} \quad (\text{VII.6})$$

где  $n_e$  — плотность электронов атома;  $E_B$  — средняя энергия возбуждения атома;  $E$  — энергия взаимодействующего электрона;  $a$  — константа, равная 1,166.

Другие модели используют модификацию метода CSDA для статистических расчетов неупругих столкновений. Рассеянная энергия всегда меньше начальной энергии электрона.

Последовательность столкновений для отдельного электрона изображена на рис. VII.3. В начальном положении электрон имеет энергию  $E_0$  и движется под углом  $90^\circ$  к поверхности бесконечно толстого слоя [8]. Первое рассеяние происходит на поверхности. Углы отклонения  $\Theta_0$  и  $\Phi_0$ , а также длина шага  $\Delta_0$  вычислены по методу Монте-Карло. Построением множества моделей (точки 1, 2, ...,  $n$ ,  $n+1$ , ...,  $\infty$ ) получают распределение траекторий (см. рис. VII.2) и распределение поглощенной энергии, из кото-

рого можно определить величину  $I(r, z)$  для каждой точки (см. также [9]).

Для получения надежных статистических результатов при использовании метода Монте-Карло необходимо рассчитать траектории нескольких тысяч электронов, что требует большого машинного времени. По этой причине на практике для предсказания рассеяния электронов используют аналитические модели, в которых предполагается, что потеря энергии в результате рассеяния складывается из трех составляющих: рассеяния под малым углом (РМУ) из пучка в полимере, рассеяния под большим углом (РБУ) в подложке и обратного отражения (ОО) в полимере. Для определения РМУ в резисте используют две аналитические модели. Гринейх и Ван Дузер [10] построили свою модель на основе теории рассеяния Ленца, по которой угловое распределение рассеянных электронов определяется интегрированием уравнения Больцмана по всему пространству. В упрощенном подходе используют

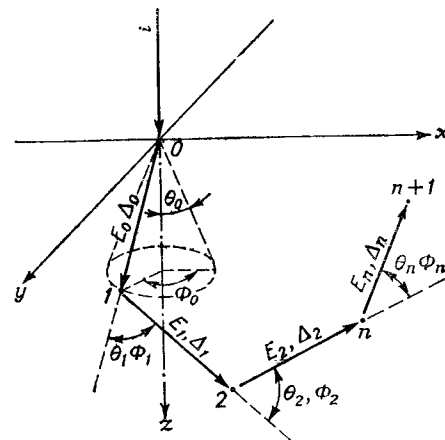


Рис. VII.3. Пути электрона в слое материала, найденные по методу Монте-Карло.

уравнение Больцмана в приближении Ферми с учетом кратных малых углов [7]. Такой подход является, следовательно, псевдомоноэнергетическим и ограничен случаем толстого слоя резиста, когда средняя энергия электрона, проходящего через поверхность раздела, равна энергии столкновений. Эта модель дает непосредственно распределение электронов в резисте в форме функции вероятности  $H$ :

$$H(r, z) = [3l/(4\pi z^3)] \exp(-3lr^2/4z^3) \quad (\text{VII.7})$$

где  $l$  — средний свободный путь электрона, определяемый в нерелятивистской теории из соотношения (VII.8) [10]:

$$l = \frac{5,12 \cdot 10^{-3} E^2 A}{\rho z^2 \ln(0,725 E^{1/2} z^{-1/3})} \quad (\text{VII.8})$$

где  $A$  — массовое число атома элемента, входящего в состав вещества резиста, в поле этого атома находится электрон;  $E$  — энергия электрона;  $\rho$  — плотность резиста.

Если столкновение электронов имеет Гауссово распределение

$$I(r) = i_0/\pi r^2 \exp(-r^2/\bar{r}^2) \quad (\text{VII.9})$$

где  $\bar{r}$  — Гауссов (среднеквадратичный) радиус распределения

то результирующая плотность распределения электронов в твердой фазе определяется круговым интегралом (VII.10) входной

функции  $I(r)$  и соответствующей функции  $H(r, z)$ :

$$I(r, z) = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} H(r, z) I(r) r dr d\theta \quad (\text{VII. 10})$$

Интегрирование уравнения (VII. 10) не может быть проведено в аналитической форме необходимо использовать численные методы.

Потеря энергии одним электроном в  $1 \text{ см}^3$  при РМУ может быть рассчитана из соотношения:

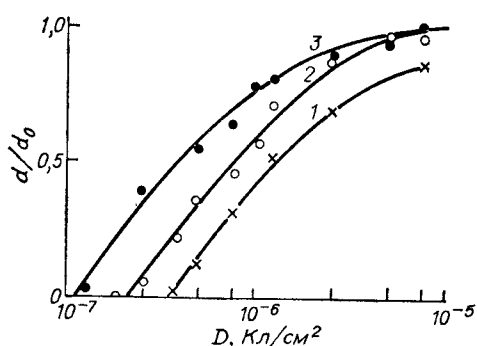
$$I(r, z)_{\text{РМУ}} = \frac{dE}{dx} I(r) / i_0 \quad (\text{VII. 11})$$

Плотность поглощения энергии одного электрона рассчитывается как сумма плотностей поглощения РМУ, РБУ и ОО:

$$I(r, z) = I(r, z)_{\text{РМУ}} + I(r, z)_{\text{РБУ}} + I(r, z)_{\text{ОО}} \quad (\text{VII. 12})$$

Общая плотность поглощенной энергии определяется как произведение  $I(r, z)$  и общего электронного тока.

Для расчета коэффициентов ОО существует ряд подходов. Простая эмпирическая модель для отражения [11] основана на пря-



мом наблюдении на нескольких субстратах химических изменений, обусловленных ОО при разных ускоряющих напряжениях, и приложима для анализа изменений,

Рис. VII. 4. Кривая чувствительности негативного электронорезиста СОР на разных подложках (толщина слоя резиста  $d_0 = 0,66 \text{ мкм}$ , ускоряющее напряжение  $20 \text{ кВ}$ ): 1 —  $0,1 \text{ мкм Si}_3\text{N}_4$ ; 2 —  $0,1 \text{ мкм Si}_3\text{N}_4$  на Si; 3 —  $0,4 \text{ мкм Au}$  на Si.

происходящих при экспозиции резиста. Модель не зависит от пути рассеяния и расчета теряемой энергии.

Иной подход для эмпирической оценки ОО заключен в методе так называемого свободно стоящего толстого слоя резиста. Эта модель обсуждалась [12] с использованием кривой чувствительности негативного резиста (рис. VII. 4). Кривая, отвечающая слою резиста на подложке из  $\text{Si}_3\text{N}_4$  толщиной  $0,1 \text{ мкм}$  хорошо приближается к идеальному случаю свободно стоящего слоя резиста, так как коэффициент ОО подложки очень мал ( $0,01-0,02$ ).

Для данной экспозиции на большой площади, которая используется для построения кривой чувствительности, плотность рассеянной энергии электронов зависит только от глубины проникновения пучка в слой резиста  $z_{\text{пр}}$ . С учетом этого можно написать следующее уравнение [13]:

$$E(z) = \frac{D}{e} \frac{dI_z}{dz} \quad (\text{VII. 13})$$

где  $D$  — экспозиционная доза ( $\text{Кл/см}^2$ );  $\frac{dI_z}{dz}$  — потеря энергии на единице длины в направлении  $z$ .

Специфическую рассеянную энергию можно найти из выражения:

$$\frac{dI_z}{dz} = \frac{\lambda(f) U_a}{R_G} \quad (\text{VII. 14})$$

где  $U_a$  — ускоряющее напряжение;  $R_G$  — длина пробега Грюна;  $R_G = [0,046/\rho] U_a^2$ ;  $\lambda(f)$  — функция, связывающая  $z_{\text{пр}}$  с экспозиционной дозой и выраженная через нормализованное проникновение электронов  $f = z_{\text{пр}}/R_G$  (плотность  $\rho$  полимерных материалов приблизительно равна 1).

Зависимость  $z_{\text{пр}}$  от экспозиционной дозы определяется экспериментально измерением степеней ионизации как функции проникновения электронного пучка или его проникновения в зависимости от ускоряющего напряжения. Зависимость  $\lambda$  от  $f$  можно выразить в полиномной форме:

$$\lambda(f) = 0,74 + 4,7f + 8,9f^2 + 3,5f^3 \quad (\text{VII. 15})$$

Зависимость  $\lambda$  от  $f$  (рис. VII. 5) образует экстремум, отвечающий максимуму рассеяния энергии, кото-

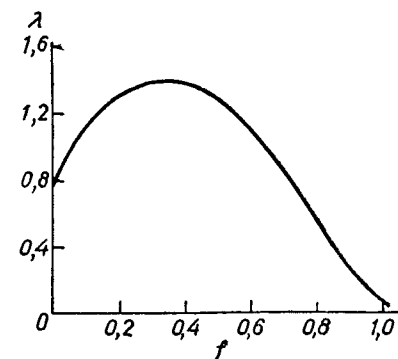


Рис. VII. 5. Зависимость нормализованной глубины проникновения электронов  $f$  от  $\lambda$  в веществе, содержащем элемент с низким атомным номером.

рый наблюдается при конечной глубине проникновения и зависит от ускоряющего напряжения.

Специфическая рассеянная энергия  $\frac{dI_z}{dz}$  имеет две компоненты:

$$\frac{dI_z}{dz} = \left( \frac{dI_z}{dz} \right)_{\text{РМУ}} + \left( \frac{dI_z}{dz} \right)_{\text{ОО}} dz \quad (\text{VII. 16})$$

Вводя коэффициент ОО как  $\eta = \left( \frac{dI_z}{dz} \right)_{\text{РМУ}} / \left( \frac{dI_z}{dz} \right)_{\text{ОО}}$ , можно записать

$$\frac{dI_z}{dz} = \left( \frac{dI_z}{dz} \right)_{\text{РМУ}} (1 + \eta) \quad (\text{VII. 17})$$

Для толстого слоя резиста на  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , когда  $\eta \approx 0$ , можно с использованием уравнения (VII. 10) получить соотношение:

$$E_r^i = \frac{(D_r^i)_0}{e} \left( \frac{dI_z}{dz} \right)_{\text{РМУ}}^i \quad (\text{VII. 18})$$

где  $D_r^i$  — экспозиционная доза в точке гелеобразования на границе подложки и резиста;  $E_r^i$  — адсорбированная на этой границе энергия электронного излучения.

Вообще для любого субстрата можно записать:

$$E_r^i = (D_r^i/e) \left[ \left( \frac{dz}{dz} \right)_{PMU}^i + \left( \frac{dz}{dz} \right)_{OO}^i \right] \quad (VII. 19)$$

Из последних трех уравнений получаем выражение:

$$(D_r^i)_0/D_r^i = 1 + \eta^i \quad (VII. 20)$$

где  $\eta^i$  — эффективный коэффициент ОО на границе подложки и резиста.

Эта модель, использующая зависимость глубины проникновения  $z$  от дозы излучения, дает возможность вычислить энергию  $E$  в точке гелеобразования, зная дозу излучения в этой точке, и предсказать зависимость дозы в точке гелеобразования от ускоряющего напряжения  $D_r^i = (U_a^{-0,75})$ , что хорошо согласуется с экспериментом. Найденные значения  $\eta^i$  также согласуются с величинами, вычисленными по методу Монте-Карло [12]. Таким образом, с помощью модели обратного рассеяния можно вычислить долю ОО в любой точке простой дополнительной модификацией плотности РМУ в виде  $I_0(1 + \eta)$ .

Результаты, полученные с помощью аналитических моделей и метода Монте-Карло, хорошо коррелируют, из чего можно сделать несколько обобщающих заключений.

Рассеяние энергии идет по двум каналам: РМУ и ОО. Энергия ОО локализована вблизи оси луча. При прохождении через резист электронный пучок в результате РМУ расширяется, так что на границе резист — подложка экспонируется площадь большая, чем в поверхностном слое резиста. Эта площадь определяется длиной пути электрона в резисте и подложке. Хотя максимальное рассеяние энергии в единице объема из-за ОО гораздо меньше, объемный их вклад сравним. Доля РМУ и ОО в экспозиции резиста зависит от энергии излучения, толщины слоя и атомного номера элемента, входящего в состав вещества подложки. При повышении энергии излучения уменьшается потеря энергии на единицу длины пути, а при увеличении толщины слоя возрастает кумулятивный эффект столкновений электронов РМУ. Площадь, экспонируемая на границе резист — подложка, увеличивается с ростом толщины слоя. Адекватное экспонирование требует, чтобы пробег электронов в полимерном слое превышал его толщину с тем, чтобы обеспечить экспонирование резиста вблизи границы резист — подложка. С возрастанием атомного номера элементов, образующих вещество подложки, увеличивается доля электронов ОО и уменьшается длина пробега электронов в подложке, в результате чего электроны ОО концентрируются вблизи оси луча.

С целью уменьшения эффекта обратного рассеяния электронов и повышения разрешающей способности разработана теоретиче-

ская модель коррекции дозы электронно-лучевого экспонирования резиста. Ее применение обеспечивает получение необходимого профиля линии в проявленных резистах независимо от материала подложки [14].

Теперь с помощью моделей проанализируем проявление резиста. При экспонировании позитивных резистов уменьшается их ММ, поэтому участки с разной поглощенной энергией различаются по ММ резиста [15]. Если используемый проявитель растворяет полимер с ММ меньше критической, то проявление профиля резиста протекает в соответствии с профилем поглощения энергии  $E_{крит}$  [10]. Такой подход правомерен в случае высоких доз излучения и высокой контрастности, так как только при этом профиль резиста становится независимым от продолжительности проявления. Для ПММА на алюминиевой подложке при дозе  $0,3 \cdot 10^{-8}$  и  $1,0 \cdot 10^{-8}$  Кл/см<sup>2</sup> наблюдается хорошая корреля-

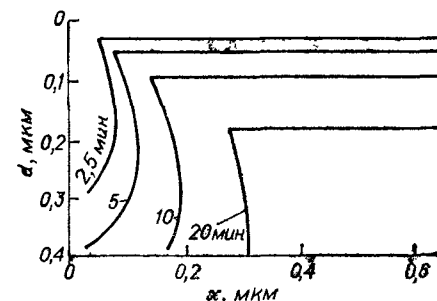


Рис. VII.6. Влияние на профиль края рельефа ПММА ( $x$  — расстояние от оси пучка электронов;  $d$  — толщина слоя) продолжительности проявления в метилизобутилкетоне.

ция между рассчитанными [10] и найденными экспериментально профилями [16]. Модели, учитывающие скорость проявления, использовали Гатцакис [17] и Гринейх [15]. Гринейх использует эмпирически установленное уравнение для скорости растворения резиста  $R$  в экспонированных участках:

$$R = R_0 + \beta/M_f^\alpha \quad (VII. 21)$$

где  $R_0$ ,  $\beta$  и  $\alpha$  — константы для данного растворителя;  $M_f$  — ММ в данном участке резиста после экспонирования.

Типичная картина зависимости профиля края рельефа ПММА от продолжительности проявления изображена на рис. VII.6.

Моделирование процесса проявления негативного резиста более сложно, так как наряду с проявлением протекает экстракция растворимых веществ с экспонированных участков, набухание последних и усадка после сушки. Несмотря на это, и здесь приближенные модели дают хорошее согласие с экспериментом [13], особенно для дозы, условно локализованной в основном в пределах оси экспозиционного пучка излучения и ширины линий элементов рельефа больше 0,4 мкм.

Теоретические соотношения, характеризующие форму профиля элементов рельефа после проявления, позволяют правильно выбрать параметры обработки и дают возможность алгоритмизировать эффект близости, что важно при экспонировании через шаблон, имеющий геометрически сложные элементы [18].

## VII. 2. СТРУКТУРИРОВАНИЕ И ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

При облучении полимерных материалов идет одновременно де- струкция, циклизация, структурирование (трехмерная полимери- зация, сшивание), а также соединение концов полимерных цепей.

Сшивание является межмолекулярной реакцией в объеме поли- мера, поскольку возникают химические связи между звеньями раз- ных полимерных цепей; образование химической связи между звеньями одной и той же полимерной цепи называют цикли- зацией. К деструкции относят процессы, при которых разрушаются химические связи. Возникающие при деструкции фрагменты с «ак- тивным» центром в концевом звене могут рекомбинировать с образованием новой полимерной цепи; это называется *endlinking* — соединением концов макромолекул и отличается от трехмерного сшивания. Эти процессы, кроме циклизации, вызывают изменение в ММР полимеров.

Первую теорию, описывающую сшивание монодисперсных макромолекул без учета циклизации, разработал Флори. Шток- майер вывел подобную теорию для любого начального ММР. Оба автора так же, как и Чарлзби, описывают изменения, вызванные сшиванием, только до точки гелеобразования. Позже Чарлзби рас- ширил свою теорию для случая деструкции и соединения концов полимерных молекул без учета, однако, циклизации.

Сайто [19] разработал теорию, описывающую сшивание, де- струкцию и соединение концов макромолекул и рассматривающую трехмерное сшивание для любого начального ММР. Для монодис- персных полимеров экспериментальные результаты совпадают с предсказываемыми по теории Флори, а для наиболее вероятного ММР — по теории Штокмайера. Теория Сайто дает, однако, наи- более общее решение, учитывая одновременно и сшивание, и де- струкцию. При помощи этой теории можно также следить за изме- нениями ММ полимеров при сшивании, деструкции и соединении концов полимерных молекул, а также при одновременном протека- нии этих реакций. В настоящее время ряд процессов структуриро- вания описан в рамках каскадной теории, которую впервые исполь- зовал Гордон с сотрудниками [19, 20].

Сайто вывел основополагающую зависимость [19], описываю- щую деструкцию полимерных молекул в главной цепи при сле- дующих допущениях: все полимерные молекулы являются линей- ными, вероятность деструкции структурного звена для всех моно- мерных звеньев одинакова, средняя ММ достаточно велика, общее число разрывов полимерной цепи значительно меньше числа струк- турных звеньев.

Изменения ММР линейных полимеров при деструкции главной цепи описываются следующим основным уравнением:

$$\omega(p, y) = \left[ \omega(p, 0) + py \int_p^\infty \frac{(2 + yq - yp)}{q} \omega(q, y) dq \right] \exp(-py) \quad (\text{VII. 22})$$

где  $\omega(p, 0)$  и  $\omega(p, y)$  — массовая доля макромолекул со степенью полимериза- ции  $p$ , начальная и после деструкции;  $\omega(q, y)$  — массовая доля макромолекул со степенью полимеризации  $q$ ;  $y$  — число разрывов главной полимерной цепи, отнесенное к одному структурному звену (обычно называют плотностью де- струкции главной полимерной цепи).

Решение этого уравнения позволяет определить также измене- ние средней степени полимеризации и др. Среднечисленную сте- пень полимеризации  $\bar{P}_n$  можно тогда представить следующим об- разом:

$$1/\bar{P}_n(y) = 1/\bar{P}_n(0) + y \quad (\text{VII. 23})$$

где  $\bar{P}_n(0)$  — среднечисленная степень полимеризации до деструкции.

Это соотношение справедливо для любого начального ММР и позволяет с помощью измерения ММ определить  $[\bar{P}_n(0)]y$  и, сле- довательно, при известном  $\bar{P}_n(0)$  вычислить  $y$ .

Чарлзби [21] приводит выражение (VII. 24) для вычисления активности при деструкции (радиационно-химического выхода де- струкции)  $G(S)$ , которая определяется как число разрывов  $y_0$ , воз- никающих при поглощении системой 100 эВ:

$$G(S) = 9.6 \cdot 10^5 y_0 / m \quad (\text{VII. 24})$$

где  $y_0 = y/D$ ;  $D$  — доза ионизирующего излучения;  $m$  — масса мономерного звена.

Измерив начальную среднюю ММ, можно с помощью уравнения (VII. 24) определить  $y$  и затем вычислить  $G(S)$ .

Сайто [19] вывел уравнение (VII. 25), позволяющее описывать изменения ММР, вызванные структурированием, при следующих допущениях: структурирование является случайным процессом, вероятность структурирования одинакова для всех звеньев, число возникших узлов (поперечных связей) значительно меньше общего числа звеньев, у молекул с конечным размером циклизацией пре- небрегают.

$$\frac{1}{p} \frac{\omega(p, x)}{dx} = -2\omega(p, x) \int_0^\infty \omega(q, x) dq + \int_0^p \omega(q, x) \omega(p - q, x) dq \quad (\text{VII. 25})$$

где  $p$  — степень полимеризации;  $x = X/N$ ,  $X$  — общее число узлов,  $N$  — число структурных звеньев.

Сайто и другие авторы использовали выражение (VII. 25) для определения зависимости между экспериментально найденными параметрами ММР и степенью структурирования, включая и слу- чай, когда несколько процессов протекают одновременно (напри- мер, структурирование и деструкция). Для среднечисленной сте- пени полимеризации уравнение (VII. 25) имеет вид, не зависящий от начального ММР [22]

$$1/\bar{P}_n(x, y) = 1/\bar{P}_n(0) + y - x \quad (\text{VII. 26})$$

В случае, когда не происходит деструкция, оно сводится к виду:

$$1/\bar{P}_n(x, 0) = 1/\bar{P}_n(0) - x$$

Активность при структурировании  $G(X)$  (радиационно-хими- ческий выход структурирования, или сшивания) Чарлзби [21] определяет как число поперечных связей, возникающих при погло-

щения системой 100 эВ, и описывает уравнением:

$$G(X) = 9,6 \cdot 10^5 x_0 / m \quad (\text{VII. 27})$$

обозначения см. к уравнению (VII. 24).

Если дозу ионизирующего излучения в точке гелеобразования обозначить  $D_g$ , согласно Пирсону с сотрудниками [23], получается выражение:

$$G(X) = \frac{9,6 \cdot 10^5}{D_g (x_w - 1) (P_w(0) - 1) m} \frac{x_n - 1}{x_n} \quad (\text{VII. 28})$$

где  $(x_w$  и  $x_n$  — среднemasовое и среднечисленное число структурированных звеньев, отнесенное к одному узлу;  $(x_n - 1)/x_n$  — отношение числа узлов к числу структурированных звеньев.

Для статистически 4-центрового структурирования

$$x_w = 2 \quad \text{и} \quad (x_n - 1)/x_n = 1/2$$

для структурирования по цепной реакции роста цепи:

$$x_w = (3 - i)/i \quad \text{и} \quad (x_n - 1)/x_n = (2 - i)/2$$

где  $i^{-1}$  — кинетическая длина цепи.

Оба эти процесса могут иметь место и при экспонировании электронных резистов.

### VII. 2.1. Чувствительность полимеров к ионизирующему излучению

У большинства полимерных материалов под действием ионизирующего излучения структурирование и деструкция протекают одновременно. Однако на основании экспериментальных данных полимерные материалы можно разделить на две группы по типу преобладающего процесса: полимеры деструктирующие и полимеры структурирующие.

Критерием при отнесении полимера к одной из групп может служить теплота полимеризации соответствующего мономера, которая, за небольшим исключением, выше у полимеров, склонных к структурированию (граница 60 кДж/моль). Ниже приведены теплоты полимеризации мономеров, соответствующих деструктирующим и структурирующимся полимерам, кДж/моль:

#### Деструктирующие полимеры

|                             |      |
|-----------------------------|------|
| Поливинилиденхлорид         | 60,0 |
| Полиметакрилонитрил         | 56,5 |
| Полиметакриламид            | 56,0 |
| Полиметилметакрилат         | 54,4 |
| Полиизобутилен              | 53,6 |
| Политетрафторэтилен         | 37,8 |
| Поли- $\alpha$ -метилстирол | 35,2 |
| Полихлортрифторэтилен       | —    |
| Полиметилизопренилкетон     | —    |
| Целлюлоза                   | —    |
| Полиолефинсульфоны          | —    |

#### Структурирующиеся полимеры

|                     |      |
|---------------------|------|
| Полиэтиленоксид     | 94,5 |
| Полиэтилен          | 94,2 |
| Полипропилен        | 94,2 |
| Поливинилхлорид     | 90,0 |
| Поливинилацетат     | 89,2 |
| Полиакриламид       | 81,5 |
| Полиметилакрилат    | 78,3 |
| Натуральный каучук  | 75,0 |
| Полиакрилонитрил    | 74,5 |
| Полиакролеин        | 74,5 |
| Поливиниловый спирт | 64,5 |
| Полистирол          | 69,9 |
| Полихлоропрен       | 68,0 |
| Поливинилпирролидон | —    |

Чувствительность полимеров к ионизирующему излучению зависит от ряда факторов, причем некоторые из них показывают, какой из процессов преобладает. Химический состав является основным параметром, который, как будет показано в дальнейшем, может в значительной степени определять не только чувствительность к ионизирующему излучению, но и соотношение процессов структурирования и деструкции в полимерах после облучения.

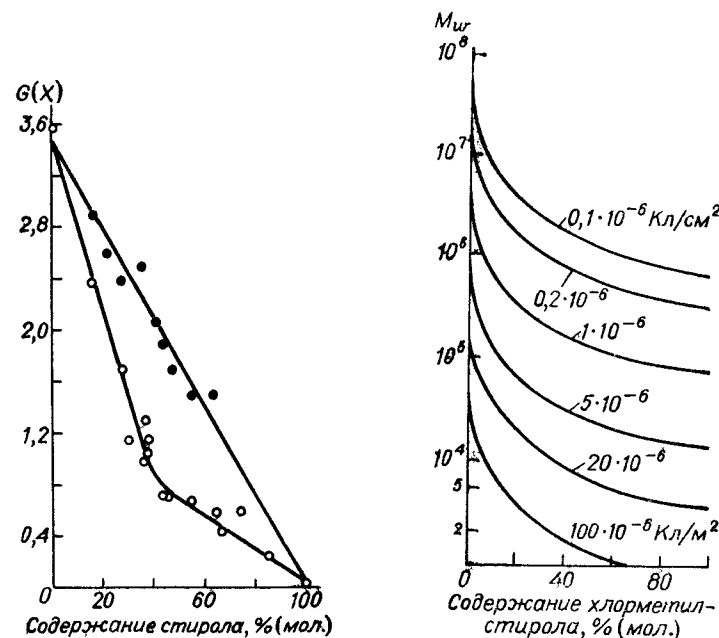


Рис. VII. 7. Зависимость  $G(X)$  от содержания стирола в сополимерах бутадиена со стиролом и смеси гомополимеров:  
О — сополимеры; • — смеси гомополимеров.

Рис. VII. 8. Рассчитанные зависимости чувствительности  $D_g^t$  сополимеров хлорметилстирола с 2-винилнафталином от состава сополимера и ММ при различной экспозиционной дозе.

Изменением химического состава можно перевести структурирующий полимер в деструктирующий. Влияние химического состава хорошо видно на сополимерах, соответствующие которым гомополимеры значительно различаются по свойствам.

Вит [24] исследовал влияние на активность при структурировании состава сополимеров бутадиена (Бт) со стиролом (Ст). Понижение активности при структурировании у сополимеров было больше, чем вычисленное по аддитивной схеме из данных по активности сшивания гомополимеров ( $G(X)_{Бт} = 3,6$ ,  $G(X)_{Ст} = 0,05$ ) с учетом молярного состава сополимеров (рис. VII. 7). Несовпадение для сополимеров автор объясняет внутримолекулярным переносом энергии с бутадиеновых звеньев на стирольные. Далее исследовалось изменение активности сшивания у тройных сополимеров

бутадиена, стирола и метилметакрилата, в которых содержание бутадиена оставалось постоянным, а соотношение метилметакрилат:стирол менялось. Зависимость имеет минимум в области соотношения метилметакрилат:стирол = 0,5 ÷ 1, однако активность при структурировании сополимера бутадиена и метилметакрилата

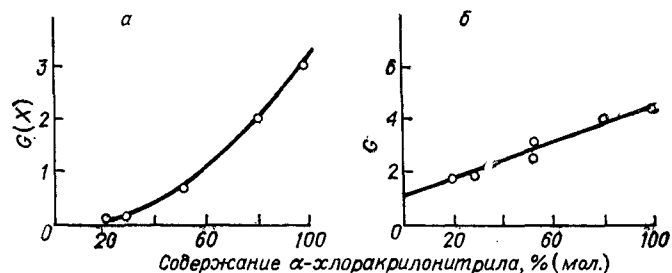
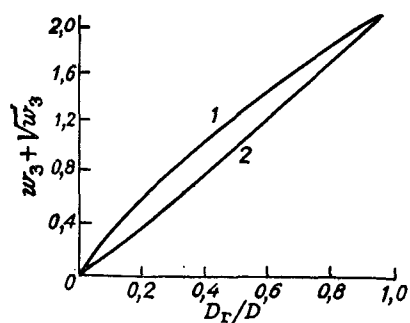


Рис. VII.9. Зависимость  $G(X)$  (а) и  $G(S)$  (б) от состава сополимера  $\alpha$ -хлоракрилонитрила с ММА.

(40 %) в 2 раза больше, чем у сополимера бутадиен-стирол (40 %). В работе не приведена микроструктура бутадиеновых звеньев, которая могла бы, как будет отмечено ниже, значительно повлиять



на конечные значения активности при структурировании.

Для оценки влияния состава на чувствительность структури-

Рис. VII.10. Влияние микроструктуры полимерных цепей на структурирование сополимеров бутадиена со стиролом: 1 — FR-S1500; 2 — Stereon 750;  $D_g/D$  — отношение дозы ионизирующего излучения до точки гелеобразования к экспериментальной дозе;  $w_3$  — массовая доля золя в облученном полимере.

рующихся сополимеров Танигаки с сотрудниками [25] вывел выражение:

$$\frac{1}{D_g^i(AB) \bar{M}_w(AB)} = \frac{X(A)}{D_g^i(A) \bar{M}_w(A)} + \frac{1-X(A)}{D_g^i(B) \bar{M}_w(B)} \quad (\text{VII.29})$$

где  $\bar{M}_w$  — среднечисленная ММ;  $X$  — мольная доля мономеров А и В.

Оно удовлетворительно описывает поведение структурирующихся сополимеров хлорметилстирола с 2-винилнафталином (рис. VII.8).

Путем изменения состава сополимеров  $\alpha$ -хлоракрилонитрила с метилметакрилатом можно перейти от преимущественно структурирующегося полимера (поли- $\alpha$ -хлоракрилонитрила) к преимущественно деструктирующему (ПММА) (рис. VII.9) [26].

Хотя оба процесса протекают одновременно, по отношению  $\chi = G(S)/G(X)$  можно оценить, преобладает ли структурирование ( $\chi \leq 4$ ) или деструкция ( $\chi > 4$ ).

Влияние микроструктуры на скорость структурирования исследована [27] на сополимерах бутадиен-стирол (рис. VII.10), имеющих одинаковый химический состав и сравниваемые ММР. Ниже приведены состав и микроструктура сополимеров бутадиена со

ТАБЛИЦА VII.1. Влияние микроструктуры полибутадиена на его способность структурироваться [23]

| Полимер        | $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ | Содержание звеньев, % |           |               | $i^{-1}$ | $G(X)$     |                 |
|----------------|-----------------------|-----------------------|-----------|---------------|----------|------------|-----------------|
|                |                       | 1,4-цис               | 1,4-транс | 1,2-винильных |          | $i^{-1}=1$ | $i^{-1} \neq 1$ |
| F <sub>1</sub> | 1,22                  | 34,2                  | 58,3      | 7,4           | 1,08     | 1,55       | 1,79            |
| F <sub>2</sub> | 1,22                  | 19,6                  | 47,9      | 32,5          | 1,13     | 1,83       | 2,30            |
| F <sub>3</sub> | 1,23                  | 14,8                  | 35,7      | 49,5          | 1,14     | 1,85       | 2,35            |
| F <sub>4</sub> | 1,24                  | 8,2                   | 21,3      | 70,4          | 1,22     | 2,11       | 2,97            |
| F <sub>5</sub> | 1,17                  | 1,2                   | 11,1      | 87,7          | 1,18     | 2,92       | 3,99            |
| Philips 170M   | 1,31                  | 41,1                  | 49,3      | 9,6           | 1,04     | 1,84       | 1,99            |
| Philips 423M   | 1,52                  | 45,4                  | 46,7      | 7,9           | 1,08     | 1,46       | 1,68            |

стиролом (перед облучением сополимеры были дополнительно очищены):

| Полимер                      | Stereon 750 | FR-S 1500 |
|------------------------------|-------------|-----------|
| $\bar{M}_w/\bar{M}_n$        | 6,2         | 7,0       |
| Содержание стирола, % (мол.) | 18,5        | 23,5      |
| Содержание звеньев, %        |             |           |
| 1,4-цис                      | 34          | 12        |
| 1,4-транс                    | 57          | 72        |
| 1,2-винильных                | 9           | 16        |

Пирсон [23] подробно изучил влияния микроструктуры на сшивку полибутадиена (табл. VII.1). При условии

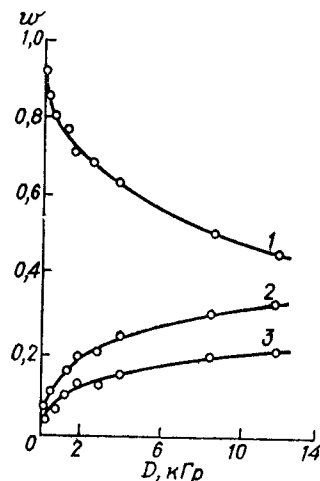
$$\bar{G}(X) = m_{\text{цис}} G(X)_{\text{цис}} + m_{\text{транс}} G(X)_{\text{транс}} + m_{\text{винил}} G(X)_{\text{винил}} \quad (\text{VII.30})$$

он вычислил для отдельных изомеров:  $G(X)_{\text{цис}} = 2,22$ ,  $G(X)_{\text{транс}} = 1,09$ ;  $G(X)_{\text{винил}} = 3,90$ . Скорость сшивания, таким образом, может изменяться за счет изменения микроструктуры в 4 раза.

Паркинсон и Сиерс [28] исследовали изменения ненасыщенности и ее характера у полибутадиена под влиянием ионизирующего излучения. Во время облучения происходит  $\text{транс} \rightleftharpoons \text{цис}$  изомеризация, а затем исчезновение двойных связей. Исчезновение двойных связей в  $\text{транс}$ -ненасыщенных и винильных группах можно описать уравнением 1-го порядка. Так, для сополимера бутадиена со стиролом (28,7 % стирола, 7 %  $\text{цис}$ -, 73 %  $\text{транс}$ -, 20 % винильных звеньев)  $G(X)_{\text{винил}} = -6,1$ .

Томсон [29] исследовал с помощью ЯМР-спектроскопии изменения в микроструктуре ПММА после облучения и установил, что с возрастанием дозы излучения доля изотактических участков цепи уменьшается, а синдио- и гетеротактических увеличивается (рис. VII.11). Изменения в микроструктуре объясняются рекомбинацией фрагментов после деструкции.

Влияние морфологии кристаллизующихся полимеров на их структурирование и деструкцию под действием ионизирующего излучения исследовали в работе [30]. Во всех случаях наблюдали разницу в скорости структурирования и деструкции макромолекул кристаллической и аморфной фаз.



## VII. 2.2. Механизмы превращения полимеров

Действие ионизирующего излучения на полимеры не удается описать с точки зрения единого механизма, поскольку конкурирующее образование новых свя-

Рис. VII. 11. Влияние ионизирующего излучения на микроструктуру ПММА:  $w$  — молярная доля изотактических (1), гетеротактических (2) и синдиотактических (3) участков.

зей и разрыв старых у разных полимеров приводит к различным результатам [31].

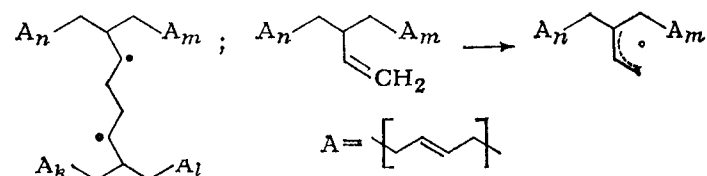
### VII. 2.2.1. Диеновые полимеры

Некоторые результаты действия излучения на диеновые полимеры приведены в обзорной статье Партриджа [31]. Голуб с сотрудниками [32] исследовал изомеризацию диеновых полимеров по двойным связям под влиянием ионизирующего излучения. Возбуждение двойных связей делает возможным вращение вокруг связи С—С и стабилизацию в новом положении. Повышенная способность к изомеризации определяется, согласно Голубу, длиной полимерной цепи.

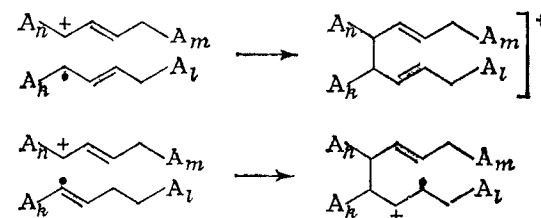
Бём, изучая влияние ионизирующего излучения высоких энергий на полибутадиен с содержанием 2,8 % *цис*-, 9,70 % *транс*- и 87,5 % винильных звеньев, сформулировал на основании экспериментальных данных четкие представления о возникновении ион-радикалов, ионов, возбужденных частиц и о путях структурирования в этой системе [33]. Образование реакционноспособных частиц происходит в результате отрыва боковых цепей, разрыва главной цепи, изомеризации двойных связей и т. п. Основываясь на известном факте, что потенциал ионизации  $\pi$ -электронов значительно меньше потенциала ионизации  $\sigma$ -электронов алифатической цепи, и результате действия ионизирующего излучения, можно предполагать, что ион-радикалы возникают в основном за счет винильной группы. Линейное и циклическое структурирование полибутадиена происходит по ионному механизму взаимодействия карбониевых ионов с винильными группами.

Цотт и Хойзингер [34] при помощи метода ЭПР и УФ-спектроскопии изучали влияние  $\gamma$ -излучения на полибутадиен с высоким

содержанием винильных групп. Они установили присутствие анионов, а также алкильных и аллильных радикалов, составляющих 40 % всех радикалов:



В ряде работ изучено воздействие ионизирующего излучения на полибутадиен с высоким содержанием продукта 1,4-присоединения [35, 36]. Новиков с сотрудниками [35] предложил для описания структурирования следующую схему:



Во всех приведенных работах показано, что структурирование полибутадиена под влиянием ионизирующего излучения является результатом реакций радикалов и ионов, возникающих под действием этого излучения.

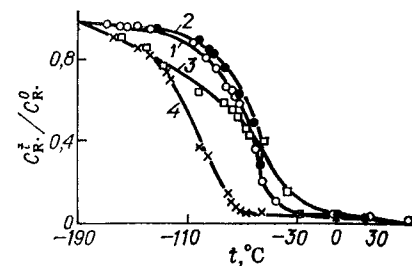
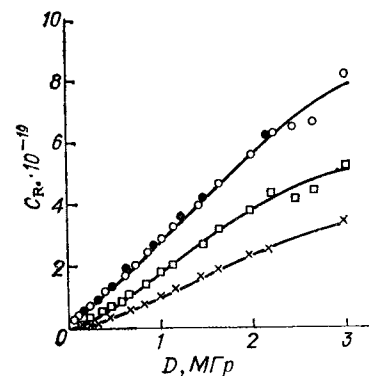


Рис. VII. 12. Зависимость числа радикалов в 1 г  $C_R$  от дозы ионизирующего излучения  $D$ :  $\circ$  — натуральный каучук;  $\bullet$  — 1,4-полиизопрен;  $\square$  — полибутадиен;  $\times$  — сополимер бутадиена со стиролом.

Рис. VII. 13. Влияние природы полимеров на температурную зависимость разложения радикалов:  $\gamma$  — излучение, 0,15 МГр, 77 К;  $\circ$  — *цис*-1,4-полиизопрен;  $\bullet$  — натуральный каучук;  $\square$  — сополимер бутадиена со стиролом;  $\times$  — полибутадиен.

Выход радикалов у разных типов диеновых полимеров, включая полибутадиен и сополимеры бутадиена со стиролом и  $\alpha$ -метил-

стиролом определял Козлов с сотрудниками [37]. Общий выход газообразных продуктов за время облучения полибутадиена и его сополимеров со стиролом определили Блэчфорд и Робертс [38].

Козлов с сотрудниками [37] методом ЭПР установил, что выход радикалов при облучении натурального каучука, полиизопрена, полибутадиена и сополимера бутадиена со стиролом до значения 2 МГр прямо пропорционален поглощенной дозе излучения (рис. VII.12). Относительно низкий выход можно до определенной степени объяснить превращением некоторых радикалов в ион-радикалы посредством зарядового переноса энергии.

Исследовано влияние температуры на превращение радикалов [39]. Как видно из рис. VII.13, содержание радикалов уменьшается с ростом температуры, причем в области стеклования (от  $-85^{\circ}\text{C}$  до  $-55^{\circ}\text{C}$ ) оно минимально. Интересно, что превращение радикалов протекает при температуре, гораздо более низкой, чем  $T_g$ . Энергия активации

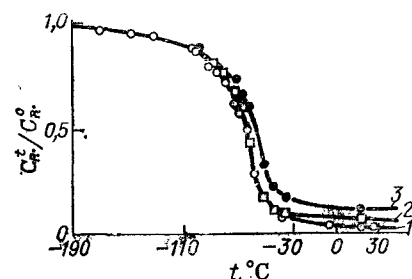


Рис. VII.14. Влияние густоты сетки на температурную зависимость разложения радикалов:  $\circ$  — неструктурированный полимер;  $\square$  —  $1,2 \cdot 10^{20}$  поперечных связей;  $\bullet$  —  $2,2 \cdot 10^{20}$  поперечных связей.

разложения радикалов ниже  $T_g$  составляет 2,1 кДж/моль, а при  $T_g$  8,79 кДж/моль. Так как энергия активации сегментарного движения полимерных цепей значительно выше, автор предполагает, что разложение не зависит от этого движения. Механизм структурирования был описан как перемещение ион-радикальных центров, возникающих в результате переноса заряда на радикалы в соответствии с энергией активации этого переноса в углеводородной цепи (4,16—6,29 кДж/моль). Козлов [39] предполагает также, что перенос заряда идет и при исчезновении радикалов (рис. VII.14), так как даже при концентрации поперечных связей  $2,2 \cdot 10^{20}$  в 1 г на разложение радикалов оказывается минимальное влияние.

### VII. 2.2.2. Полимеры акриловой и метакриловой кислот и их производных

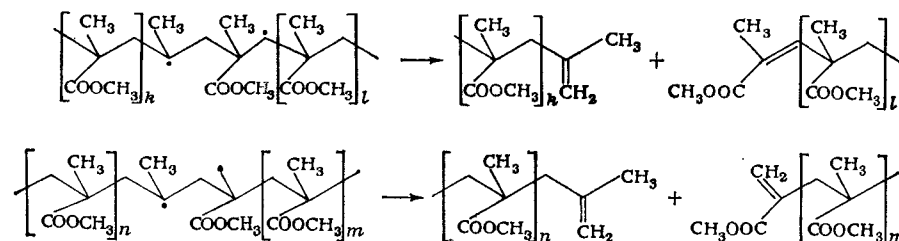
Самым распространенным полимером эфиров метакриловой кислоты является ПММА, поэтому с ним проводились первые эксперименты по действию ионизирующего излучения. Фокс и Прайс [41] определили, что степень деструкции главной полимерной цепи ПММА понижается или повышается при помощи добавок, триплетное состояние которых ниже или выше, чем у низшего вероятного триплетного состояния полимера. Это указывает на заселение триплетов при возбуждении ПММА. Багдасарьян [42] экспериментально доказал, что ароматические амины снижают деструктирующее действие ионизирующего излучения в ПММА и

подтвердил возникновение аминных катионов; авторы работы [40] объясняют этот эффект связыванием мигрирующего положительного заряда добавкой и взаимной рекомбинацией. Активность добавок возрастает с понижением их потенциала ионизации.

Гарднер [43] интерпретировал деструкцию ПММА с добавками под действием радиации как результат реакций одновременно возникающих ионов и возбужденных состояний. Энергия возбуждения при этом может переноситься на большие расстояния, однако превращения возбужденных состояний с меньшей вероятностью вызывают деструкцию, чем положительные ионы, мигрирующие в меньшей степени, но зато имеющие гораздо большую склонность реагировать с макромолекулой в разрывом цепи. Предложенный путь переноса энергии излучения на ПММА согласуется с исследованием Вильске [44], который наблюдал перенос энергии излучения на расстояние более 1000 мономерных звеньев и через 2—3 мономерных звена. Установлено, что при пульсационном радиоллизе ПММА в присутствии дифенила возникают анионы, причем катионы полностью отсутствуют [45].

Наиболее распространенным методом исследования радикалов и ионов в облучаемом образце ПММА является ЭПР. Кемпбелл [46] обобщил ЭПР-спектры облученного ПММА; в интерпретации таких спектров имеются некоторые расхождения. Так, Кирчер [47] доказывает, что спектр относится к двум радикалам, тогда как другие авторы приписывают спектр единственному радикалу  $-\text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ .

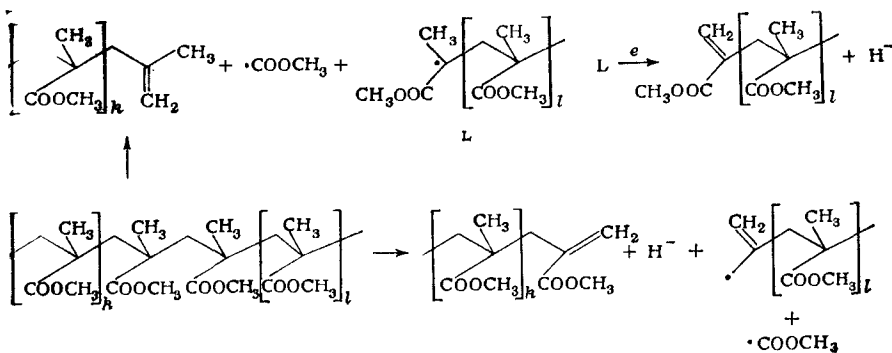
Предложен механизм деструкции, предполагающий отрыв  $\text{HCOOCH}_3$  с возникновением приведенных ниже бирадикалов, распад которых ведет к деструкции полимерной цепи [48]:



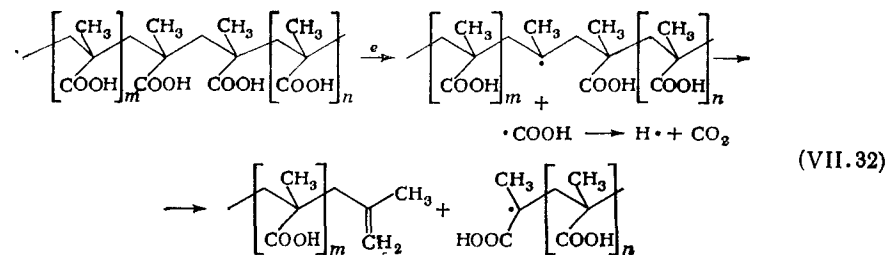
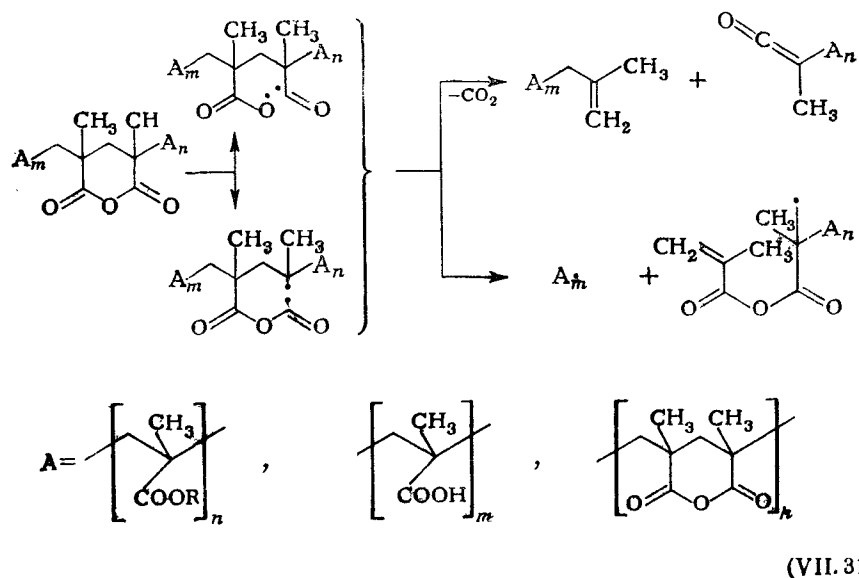
Шапиро [49] обобщил результаты многих работ, в которых рассматривается состав газообразных продуктов, возникающих при облучении ПММА. Тодд [50] провел подробный анализ газообразных продуктов, полученных в результате облучения ПММА  $\gamma$ -излучением в вакууме при комнатной температуре и опубликовал их состав, %:

|                                                   |      |                                                        |     |
|---------------------------------------------------|------|--------------------------------------------------------|-----|
| CO                                                | 30   | HCHO                                                   | 3,0 |
| CO <sub>2</sub>                                   | 15,7 | CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>                       | 2,3 |
| HCOOCH <sub>3</sub>                               | 14,2 | CH <sub>3</sub> OH                                     | 1,7 |
| CH <sub>4</sub>                                   | 13,1 | CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )COOCH <sub>3</sub> | 1,1 |
| H <sub>2</sub>                                    | 11,7 | CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>                     | 0,6 |
| CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> | 6,0  | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                          | 0,1 |

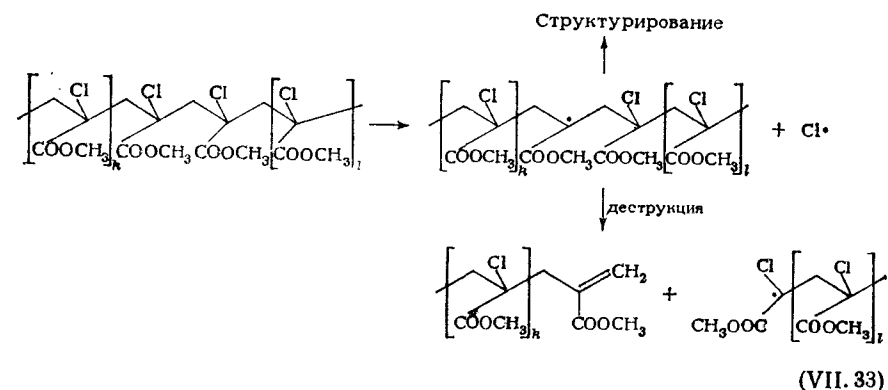
Хираока [51] весьма подробно исследовал влияние коротковолнового (254 нм),  $\gamma$ - и электронного излучения на ПММА, поли-трет-бутилметакрилат, ПМАК и ее ангидрид ПМАА. Для ПММА он предложил следующий механизм деструкции:



На основании анализа ЭПР-спектров фоторезистов автор предположил, что механизм деструкции поли-*трет*-бутилметакрилата подобен механизму деструкции ПММА, за исключением выхода макрорадикалов, а механизм деструкции ПМАК и ПМАА описывается схемами (VII.31) и (VII.32):



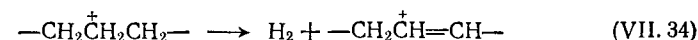
В последнее время большое внимание уделяется превращением  $\alpha$ -галогензамещенных эфиров акриловой кислоты после облучения [52]. Предполагается механизм, позволяющий описывать структурирование и деградацию полиметил- $\alpha$ -хлоракрилата под действием ионизирующего излучения.



$\gamma$ -Радиолиз сополимеров метил- $\alpha$ -хлоракирилатов и тригалоген-стилметакрилатов протекает путем элиминирования вначале  $\alpha$ -атома хлора и последующих превращений (рекомбинация, распад) первично образовавшихся радикалов [53].

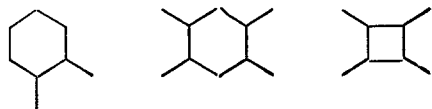
### VII. 2.2.3. Полиолефины, полиолефинсульфоны

Появление заряженных частиц в результате переноса энергии ионизирующего излучения в ПЭ было доказано при измерении электрической проводимости, причем химические превращения в ПЭ гораздо заметней, чем у низкомолекулярных алканов. Под действием радиации выделяется водород [54], например, по реакции:



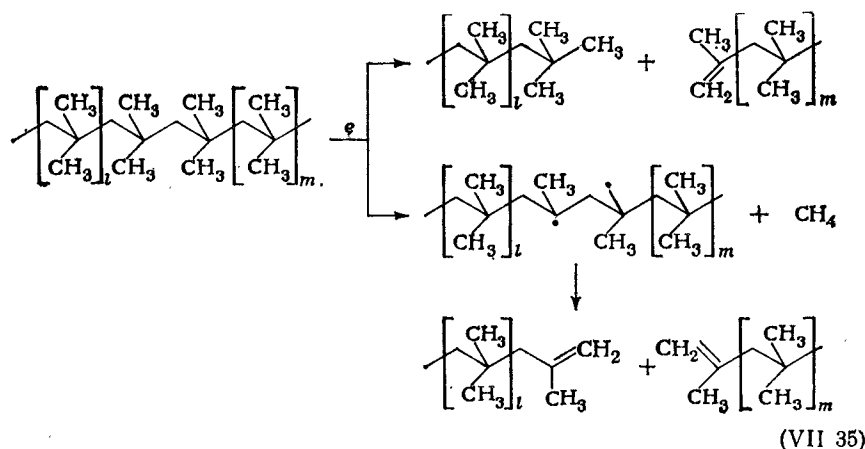
В результате миграции радикальных центров могут также возникать виниленовые связи [55]. Кроме двойных связей в облучен-

ном ПЭ были найдены циклические структуры нескольких типов [27]:



При облучении ПЭ образуются прежде всего алкильные радикалы  $\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\sim$ , затем аллильные  $\dot{\text{C}}\text{HCH}=\text{CH}$  и в меньшей степени полиенильные  $\dot{\text{C}}\text{H}[\text{CH}=\text{CH}]_n$ .

Для ПИБ, изученного ранее других полиолефинов, было предложено несколько механизмов деструкции под действием излучения, два из которых лучше соответствуют экспериментально найденным выходам радикалов и концентрации двойных связей [48]:



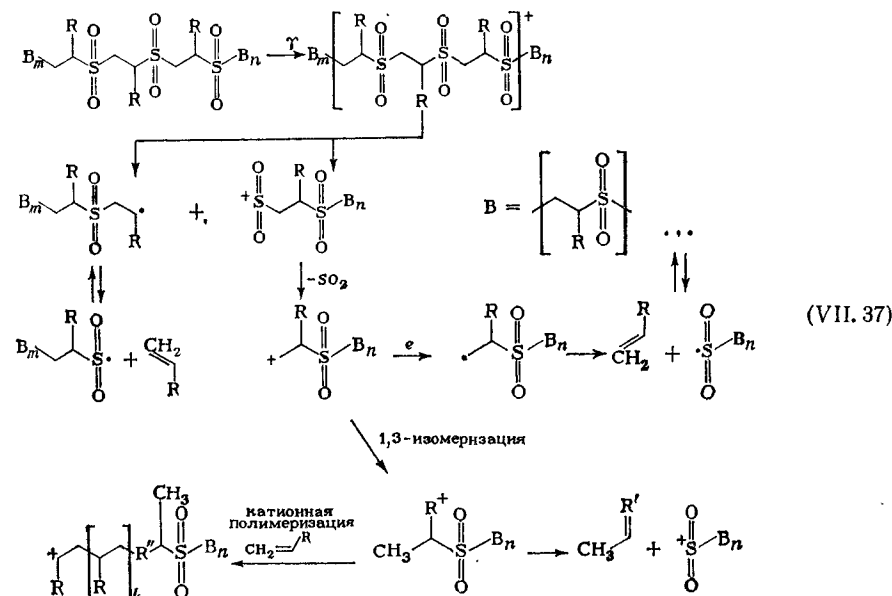
Одним из первых результатов облучения полиэтилена в присутствии кислорода было обнаружение окисления. До настоящего времени окислительные реакции в ПЭ относятся к наиболее изученным. Матцуо и Доул [62], изучая поглощение группы  $\text{C}=\text{O}$  в ИК-спектрах (область  $1725\text{ см}^{-1}$ ), обнаружили линейную зависимость между интенсивностью этой полосы и количеством поглощенного кислорода. Скорость окисления не зависела от интенсивности и дозы излучения, а была пропорциональна  $\sqrt{P_{\text{O}_2}}$  (где  $P_{\text{O}_2}$  — парциальное давление кислорода). Бём [63] определил, что диенильные радикалы  $\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CH}=\text{CH})_2$  реагируют с кислородом с изменяющейся скоростью: в течение 400 с по окончании экспонирования реагирует 15 % этих радикалов, а дальнейшая реакция протекает в 13 раз медленнее; это было приписано влиянию диффузии на последующих стадиях окисления. Интересна установленная Охниси с сотрудниками [64] закономерность обратимости первоначальной стадии присоединения кислорода к аллильным и полиенильным радикалам. Окисление наблюдалось и при температурах ниже  $-113^\circ\text{C}$ . Фишер [65], изучая окисление изотактического

ПП, предложил механизм, подобный сформулированному Охниси [64] для ПЭ.

При систематическом изучении окислительных реакций ПЭ были предложены схемы, хорошо объясняющие экспериментальные данные. Для других полимеров подобные данные отсутствуют, можно, однако, предполагать, что и у ПП, диеновых и других полимеров при действии излучения возникают радикалы, подобные образующимся в случае облучения ПЭ. В качестве первичного процесса предполагается присоединение к радикалу молекулы кислорода с возникновением пероксирадикала:



В настоящее время очень хорошо изучен механизм радиационной деструкции полиолефинсульфонов [56]. Преобладающей является реакция деполимеризации, сопровождающаяся возникновением  $\text{SO}_2$  и олефина. Из-за образования карбокатионов в незначительной степени протекает катионная полимеризация высвобождающихся олефинов и новый полимер является причиной возникновения вуали:

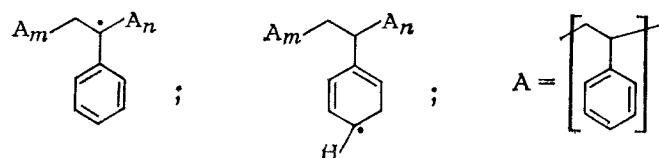


#### VII.2.2.4. Полимеры на основе стирола и винилацетата

В ПС ионизирующее излучение вызывает образование как ионов, так и возбужденных состояний. Измерением электрической проводимости установлен сдвиг главным образом положительных зарядов на расстоянии около 0,5 мкм при комнатной температуре. Образование возбужденных состояний может быть результатом как внутри-, так и межмолекулярного переноса энергии, что

зависит в первую очередь от физического состояния полимера при облучении. Харрах [57], изучая образование радикалов в ПС, предположил, что причиной преимущественного образования радикалов на концах полимерной цепи является перенос экситона вдоль полимерной цепи. Вильске и Хойзингер [58] добавляли к ПС пирен и установили, что перенос энергии на пирен заметно снижает концентрацию радикалов, но оказывает минимальное влияние на образование водорода и структурирование. На этом основании они предположили, что радикалы возникают из низших синглетных возбужденных состояний, в то время как остальные реакции протекают из ионизованных или высших возбужденных состояний.

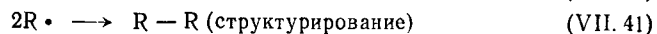
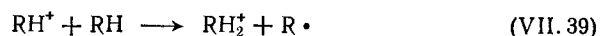
ЭПР-Спектры облученного ПС показывают образование главным образом двух радикалов [59]:



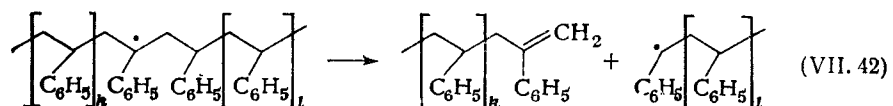
По Хойзингеру и Розенбергу [60] начальное поглощение излучения полистиролом (RH) ведет к возникновению ионных частиц и возбужденных состояний:



Структурирование и образование водорода описывается следующими реакциями:



Деструкция главной полимерной цепи объясняется превращениями радикала  $R \cdot$ :



Изучение влияния температуры на соотношение процессов структурирования и деструкции показало, что выше  $T_g$  резко усиливается деструкция. Радиохимическая деградация сополимера стирола и метилметакрилата, а также хлорметилированного ПС изучена японскими авторами [61].

Распад под действием потока электронов различных виниловых полимеров изучен с целью выбора систем, пригодных в качестве электронорезистов [66]. Изучены химические превращения ПВА при действии электронного излучения [40].

## VII. 3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАЗРАБОТКИ РЕЗИСТОВ

Обзор полимерных электроно- и рентгенорезистов дан в работе [67], электронорезистов — в работе [68], рентгенорезистов — в работе [69]. Робертс основное внимание уделил электронорезистам сухого проявления [70], которое может быть достигнуто при непосредственном экспонировании или при обработке плазмой [71]. Тенденции развития рентгенорезистов осветил Тейлор [72], резистов, экспонируемых потоком ионов, — Енсен [73]. Среди последних рассмотрены галогенированные полимеры стирола и новолачные смолы (негативные), полибутенсульфоны, ПММА и его производные (позитивные) и др. Об электронорезистах-диффузантах см. в разделе VI. 4.

### VII. 3.1. Особенности оценки литографических параметров

Применение электроно- и рентгенорезистов, как и фоторезистов, требует оценки их чувствительности  $G$ , разрешающей способности и контрастности  $\gamma$ . Здесь наблюдаются особенности, обусловленные природой актиничного излучения.

Для оценки чувствительности электронорезиста используют два способа: либо выражают чувствительность радиационно-химическим выходом структурирования  $G(X)$  или деструкции  $G(S)$  (их определение см. в разделе VII. 2), либо получают кривую чувствительности и находят ряд ее параметров. Для экспериментального

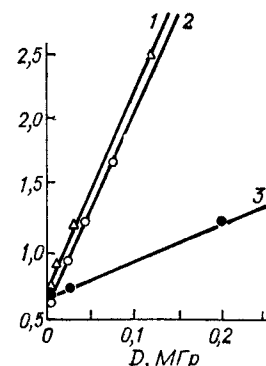


Рис. VII. 15. Зависимость  $\bar{M}_n^{-1}$  от дозы излучения  $D$ :  
1 — нитрат целлюлозы; 2 — ПММА; 3 — поли-α-гидроксизомасляная кислота.

определения  $G(S)$  и  $G(X)$  исходят из теоретически выведенных уравнений (VII. 24) и (VII. 27). В том случае, если полимер при облучении только деструктирует, исходят из уравнения (VII. 43) изменения среднечисленной степени полимеризации после облучения:

$$1/\bar{M}_n(D) = 1/\bar{M}_n(0) + G(S) D / (9,6 \cdot 10^9) \quad (\text{VII. 43})$$

где  $\bar{M}_n(0)$  и  $\bar{M}_n(D)$  — среднечисленная ММ полимера до и после облучения дозой  $D$ .

$\bar{M}_n$  можно определить экспериментально: классическим осмометрическим методом или методом ГПХ, в некоторых случаях совместно с МРС. Из тангенса угла наклона прямой зависимости  $1/\bar{M}_n$  от дозы излучения  $D$  (рис. VII. 15) можно вычислить  $G(S)$ . По чувствительности к потоку электронов нитрат целлюлозы, следовательно, сравним с ПММА, а поли-α-гидроксизомасляная кислота — хуже ПММА.

Сложнее определение  $G(S)$  и  $G(X)$ , когда в полимере при облучении протекают одновременно структурирование и деструкция. В этом случае из уравнений для среднечисленной и среднемассовой степени полимеризации получают два уравнения, выведенные в предположении наиболее вероятного ММР:

$$1/\bar{M}_n(D) = 1/\bar{M}_n(0) + 9,6 \cdot 10^9 [G(S) - G(X)] D \quad (\text{VII. 44})$$

$$1/\bar{M}_w(D) = 1/\bar{M}_w(0) + 9,6 \cdot 10^9 [G(S) - 4G(X)] D \quad (\text{VII. 45})$$

где  $\bar{M}_w(0)$  и  $\bar{M}_n(D)$  — среднемассовая ММ полимера до и после облучения дозой  $D$ .

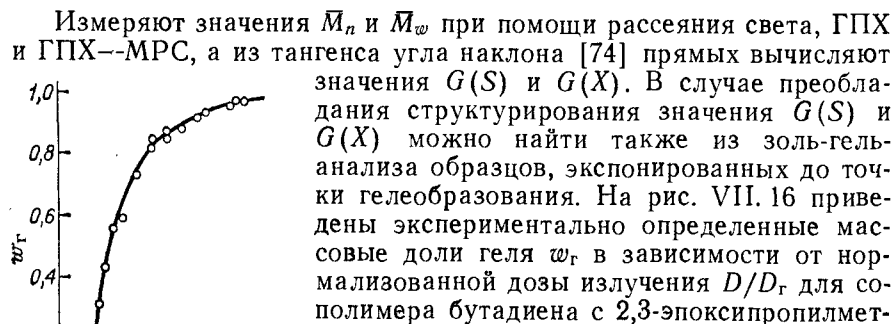


Рис. VII. 16. Зависимость массовой доли геля  $w_r$  от нормализованной дозы облучения  $D/D_r$  для сополимера бутадиена с 2,3-эпоксипропилметакрилатом.

акрилатом. Кривая, построенная путем минимализации, дает значения  $G(S) \approx 0$  и  $G(X) = 2,7$  [75]. Это простая экспериментальная методика требует, однако, расчетов на ЭВМ.

Обычно кривые чувствительности хорошо воспроизводятся. Как будет показано ниже, в некоторых случаях (прежде всего у позитивных резистов) они не дают полного совпадения с приводимыми в литературе значениями литографической чувствительности, которые выражаются, как правило, в единицах дозы облучения на единицу площади. Параметры чувствительности в этом случае лучше рассматривать совместно с критериями контрастности. Чувствительность и контрастность зависят от свойств и структуры компонентов полимерных резистов: химического состава, ММ, ММР,  $T_c$ , плотности, средней атомной массы (только для рентгенорезистов); а также от параметров технологического процесса: состава проявителя, условий проявления, предварительного и заключительного отверждения.

Определение чувствительности негативных электронорезистов хорошо иллюстрирует рис. VII. 17, а. Полимерный резист, нанесенный на подложку, на заранее определенной площади экспонируется рядом подходящих доз облучения. После проявления в стандартных условиях для данных доз определяют толщину резиста  $d_e$  и нормализуют эти значения, т. е. относят их к максимально

достигнутой толщине слоя  $d_e^{\text{макс}}$  (как правило меньшей, чем первоначальная толщина резиста  $d$ ). Получают график в координатах  $h - \lg D$  (где  $h$  — нормализованная толщина слоя,  $h = d_e/d_e^{\text{макс}}$ ) и величиной  $D_r^i$ , как правило, характеризуют чувствительность негативного резиста. Эта величина отвечает дозе ионизирующего излучения до точки гелеобразования  $D_r$ , но может не совпадать с ней по абсолютному значению. Так же как и  $D_r$ ,  $D_r^i$  зависит от ММ полимера резиста  $\bar{M}_w(0)$  до облучения, что

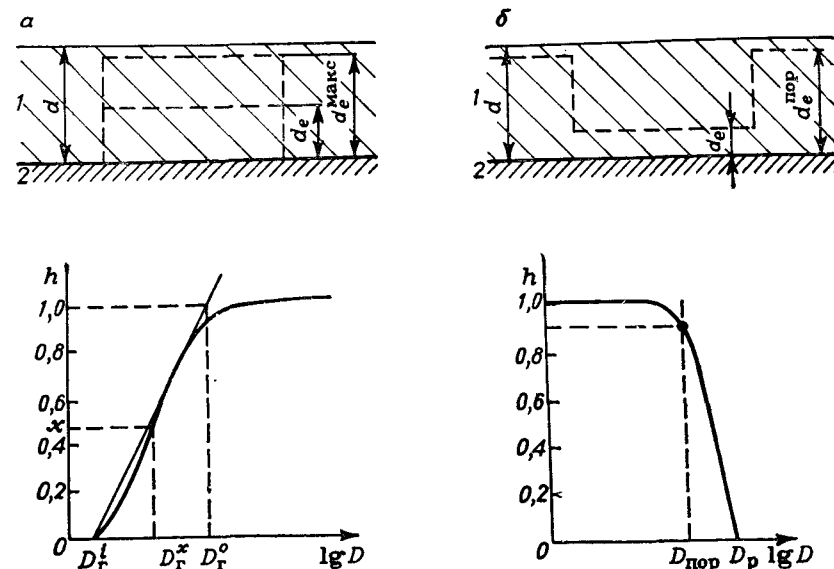


Рис. VII. 17. Кривые чувствительности негативных (а) и позитивных (б) электронорезистов 1 — резист; 2 — подложка.

является причиной различия в значениях, приводимых разными авторами для одного типа резиста. При необходимости сравнения чувствительности разных негативных резистов нельзя обойтись без  $\bar{M}_w$ , так как только произведение  $D_r^i \bar{M}_w(0)$  дает реальную основу для их сравнения. Однако и в этом случае причиной различных значений может быть ММР. Доза  $D_r^x$  на рис. VII. 17, а отвечает достижению  $h \approx 0,5$ . Коэффициент контрастности  $\gamma$  находят из соотношения:

$$\gamma = 1/(\lg D_r^0 - \lg D_r^i) = (\lg D_r^0/D_r^i)^{-1} \quad (\text{VII. 46})$$

где  $D_r^0$  — доза излучения, необходимая для 100 %-ного сшивания резиста, т. е. для достижения  $d_e^{\text{макс}}$ .

Коэффициент контрастности  $\gamma$  является мерой скорости структурирования, зависит прежде всего от ММР (с уменьшением ширины ММР  $\gamma$  возрастает) и, как будет показано ниже, прямо пропорционален разрешающей способности резиста.

Определение чувствительности позитивных резистов проводят двумя несколько различающимися способами. Первый способ [76], принцип которого подобен применяемому для негативных резистов, иллюстрируется рис. VII. 17, б. Полимерный резист экспонируют разными дозами и при условии одинакового режима проявления находят величины  $d_e$  и  $d_e^{\text{пор}}$ ; получают зависимость нормализованной толщины  $h = d_e/d_e^{\text{пор}}$  от  $\lg D$  ( $D_{\text{пор}}$  отвечает чувствительности позитивного резиста). Коэффициент контрастности  $\gamma$  для позитивных резистов по аналогии с негативными резистами определяют по уравнению:

$$\gamma = 1/(\lg D_p - \lg D_{\text{пор}}) = (\lg D_p/D_{\text{пор}})^{-1} \quad (\text{VII. 47})$$

где  $D_{\text{пор}}$  — экспозиционная доза, отвечающая началу изменения растворимости резиста ( $D_{\text{пор}}$  соответствует  $D_r^t$  для негативных резистов);  $D_p$  — минимальная экспозиционная доза, отвечающая полному растворению резиста.

Чувствительность, следовательно, определяется как доза излучения, вызывающая полное растворение резиста при данных условиях проявления. Как правило, эта доза не равна наиболее низкому значению, при котором можно растворить весь облученный полимер. В случае использования термодинамически лучшего растворителя [77] облучение может быть проведено меньшей дозой, но при этом возрастает также растворимость необлученного полимера, что часто является причиной технологического брака. Пельцбауер и Вагнер предложили [78] с целью исключения различий в чувствительности резистов, обусловленных разной толщиной и разной длительностью проявления, использовать стандартные толщину слоя 1 мкм и время проявления 1 мин.

Условию стандартизации определения чувствительности позитивных электронорезистов в наибольшей степени отвечает методика, разработанная в лабораториях фирмы IBM (США) [79]. Сначала экспериментально подбирают такие условия проявления, чтобы время полного проявления неэкспонированного слоя данного резиста толщиной 1 мкм составляло 1240 с (стандартный режим проявления). Затем регистрируют толщину слоя в процессе проявления резиста, экспонированного разными дозами (рис. VII. 18, а). Из этой зависимости для каждой дозы облучения и времени, соответствующего  $d = 0$ , находят толщину неэкспонированного слоя резиста  $d_{\text{расч}}$ , зависимость которой от дозы представлена на рис. VII. 18, б. Оптимальная чувствительность  $D_{\text{опт}}$  определяется из полученной таким образом зависимости графической экстраполяцией к исходной толщине резиста.

При определении величин  $D_r^t$ ,  $D_{\text{пор}}$ ,  $D_{\text{опт}}$  непосредственно не учитывается ММ резиста, в последнее время рекомендовано выражать чувствительность произведением  $D_{\text{пор}}\bar{M}_w^0$  или  $D_r^t\bar{M}_w^0$  где  $\bar{M}_w^0$  — среднемассовая ММ исходного резиста [25]. Однако и при таком способе выражения чувствительности в нем не находит отражение влияния ММР.

С точки зрения практического использования электронорезистов в данном технологическом цикле так же, как и в случае фото-резистов, наибольшее значение имеет так называемая литографическая чувствительность, т. е. доза, при которой достигаются минимальные отклонения экспонированных и неэкспонированных линий одинаковой ширины от размеров, заданных программой. Для негативных резистов эта доза примерно соответствует  $D_{0,5}$ .

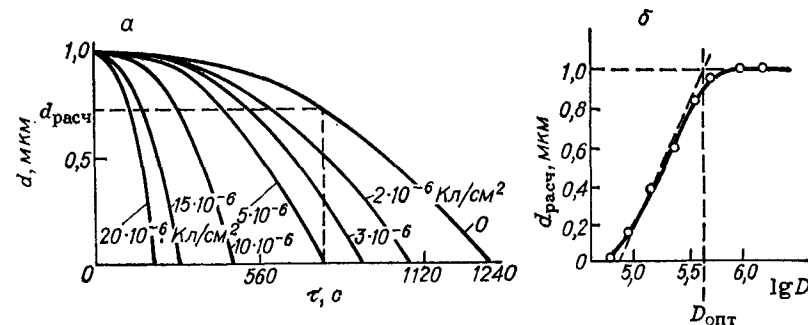


Рис. VII. 18. Экспериментальное определение чувствительности позитивных электронорезистов на основе измерения скорости проявления: а — кинетические кривые растворения слоя резиста при разных экспозиционных дозах; б — зависимость  $d_{\text{расч}}$  от дозы излучения, при которой достигается полное проявление соответствующего экспонированного слоя.

Новая техника определения радиационно-химического выхода сшивания  $G(X)$  или деструкции  $G(S)$  полимера приводится в разработке фирмы Bell [80].

Изменение растворимости при облучении позитивных электронорезистов, в значительной мере определяющей возможности их применения, изучалось применительно к литографии не только экспериментально, но и теоретически [81]. Для некоторых типов позитивных резистов изменение растворимости может изменить их чувствительность на порядок.

Разрешение, достигаемое на данной стадии литографического процесса, определяется параметрами экспонирующего устройства, свойствами резистов и факторами, влияющими на скорость обработки слоя резиста и образование нужного рельефа. Когда указывается разрешающая способность резиста, необходимо всегда приводить условия, в которых был образован рельеф, прежде всего ускоряющее напряжение, толщину слоя резиста, условия обработки резиста, а в некоторых случаях и последующих слоев [82], и способы измерения ширины линий. Без этих основных данных невозможно сравнивать отдельные материалы и сопоставлять результаты литографических процессов. Ниже перечислены факторы, оказывающие влияние на разрешающую способность электронной (I), рентгеновской (II) и ионной (III) литографии.

Экспонирующее устройство: ускоряющее напряжение источника (I), размер пучка измерения и его форма (I), геометрия рельефа

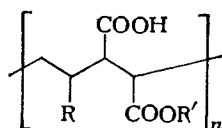


кость при травлении подложки плавиковой кислотой. Тем не менее, полисилоксаны были испытаны в производстве транзисторов [86].

Другим типом резистов, содержащих атомы кремния в боковых цепях, являются полимерные винилтриалкокси- и винилтриацетилксиланы [пат. США 4237208, 4301231; заявка Японии 54—24656]. Для нанесения полимера на подложку и проявления используется хлороформ. Поливинилтриэтоксисилан с  $M_w = 1000 \div 2000$  показал чувствительность к электронному излучению (10 кВ), равную  $10^{-5}$  Кл/см<sup>2</sup>.

Патентуются сополимеры, *n*-триалкилсилилстирола, триметилаллилсилана, β-(триалкилсилокси)этилакрилата и аналогичных соединений с различными ненасыщенными мономерами, например хлорметилстиролом, глицидилметакрилатом, диаллилфталатом; они отличаются высокой стойкостью к сухому травлению [европ. пат. 0096596]. В а. с. СССР 701324 описан гексаметилдивинилсилсесквиоксан, который в зависимости от экспозиционной дозы и способа проявления может служить позитивным или негативным резистом. Он наносится на подложку вакуумным напылением, образуя слой толщиной порядка 0,1 мкм. После экспозиции дозой  $5 \cdot 10^{-5}$  Кл/см<sup>2</sup> и проявления кислотой или плазмой ( $CF_4 + O_2$ ) получается позитивный рельеф, а после экспозиции  $10^{-7}$  Кл/см<sup>2</sup> и проявления нагреванием до 150°C в вакууме — негативный рельеф. Модификация γ-меркаптоалкоксисиланов ненасыщенными алкидными смолами дает резист с чувствительностью  $10^{-5}$  Кл/см<sup>2</sup> [пат. США 3825428].

Коул с сотрудниками [88, пат. США 3703402] использовали как электронорезисты выпускаемые промышленностью сополимеры виниловых эфиров с малеиновым ангидридом, модифицированные этерификацией ненасыщенными спиртами:



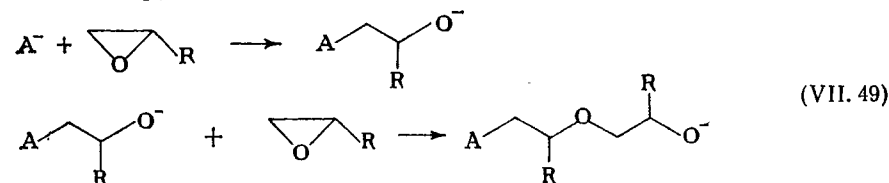
Структура сополимеров и их чувствительность при экспонировании пучком электронов (ускоряющее напряжение 9 кВ, толщина слоя 0,5 мкм, подложка Si с 0,2 мкм Cr) приведены ниже:

| R                                         | R'                                                                  | $D_f^i \cdot 10^4$ , Кл/см <sup>2</sup> |
|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| OC <sub>18</sub> H <sub>37</sub> (VZ-100) | CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>                                  | 4                                       |
| OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>            | CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>                                  | 3                                       |
| OSCH <sub>3</sub>                         | CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>                                  | 1                                       |
| H                                         | CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>                                  | 20                                      |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>             | CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>                                  | 200                                     |
| OC <sub>13</sub> H <sub>27</sub>          | CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>                                | 100                                     |
| OC <sub>18</sub> H <sub>37</sub>          | CH <sub>2</sub> C≡CH                                                | 30                                      |
| OC <sub>13</sub> H <sub>27</sub>          | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> | 3                                       |
| OC <sub>18</sub> H <sub>37</sub>          | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                     | 1000                                    |

Отмечается очень хорошая чувствительность некоторых резистов этого типа; в патентах, однако, отсутствуют данные о контрастности при структурировании. Хорошая стойкость к кислотным травителям у резиста VL-100 достигается при термообработке до 180°C.

Чувствительность полидиаллилортофталатов в качестве негативных резистов колеблется в пределах  $5 \cdot 10^{-7} — 5 \cdot 10^{-6}$  Кл/см<sup>2</sup> [89]. Ее можно повысить снижением ускоряющего напряжения, что соответствует теоретической зависимости распределения энергии электронного излучения от ускоряющего напряжения. Экспонирование на металлических подложках также подтверждает влияние природы подложки на распределение энергии излучения в резисте. По данным ДТА и ТГА, в интервале 150—170°C происходит структурирование полимера, разложение начинается при температуре выше 200°C, а полностью полимер деструктурирует при 350°C. На основе этих результатов для предварительной термообработки рекомендован интервал температур 100—130°C, для доотверждения — 170—190°C, когда протекает дополнительное сшивание. Резисты этого типа были успешно испытаны для создания рельефов с размером элементов 1—3 мкм.

Из функциональных групп, повышающих чувствительность полимеров к ионизирующему излучению, наиболее подходящей является эпоксигруппа [90]. Высокая чувствительность полимеров с эпоксигруппой приписывается цепным реакциям эпоксигрупп:



Приведенная схема структурирования не была подтверждена экспериментально.

Первыми полимерами этой группы, которые были испытаны в качестве негативных электронорезистов, были ЭПБ [пат. ФРГ 2706878] и ЭПИ [пат. США 3885060], которые могут содержать и атомы брома [пат. США 4279985]. Высокие значения чувствительности ( $D_f^i \approx 2 \cdot 10^{-9}$  Кл/см<sup>2</sup>) растут с понижением ускоряющего напряжения [91]. В предположении цепного механизма структурирования эпоксидных групп в работе [92] приведено следующее выражение для чувствительности резиста (в Кл/см<sup>2</sup>) в зависимости от степени эпоксидирования α:

$$D_f^i \cdot 10^6 = 1,1 + 11,8\alpha / (1 - 1,3\alpha) \quad (\text{VII. 50})$$

Растворы ЭПБ, однако, неустойчивы и требуют введения стабилизаторов (например, 10 % хлорида триметиллауриламмония, KI, CsI, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и др.). Возможность использования ЭПБ в качестве негативного резиста подробно описал Фейт с сотрудниками

[93], значения  $D_r^i$  порядка  $10^{-9}$  Кл/см<sup>2</sup>, однако коэффициент контрастности  $\gamma \approx 0,5 \div 0,9$ , что объясняется параллельно протекающей деструкцией. Не наблюдалось заметного влияния на чувствительность радикального ингибитора (Irganox 1010), радикального инициатора (бензоилпероксид) и акцептора электронов (N-фенилкарбазол) [94].

Работы по изучению ЭПБ показали, что необходимо получать новые типы полимеров с эпоксигруппами, которые имели бы чувствительность, сравнимую с чувствительностью ЭПБ, но больший коэффициент контрастности, и не были бы склонны к самопроизвольному структурированию. Эта задача решена в большинстве случаев при помощи сополимеризации мономера, содержащего эпоксигруппу [2,3-эпоксипропилметакрилата (глицидилметакрилата) или 2,3-эпоксипропилакрилата (глицидилакрилата)] с другим подходящим мономером. Одним из первых резистов такого типа был CER (Crosslinking Electron Resist), являющийся тройным сополимером метилметакрилата с этилакрилатом и глицидилметакрилатом, частично модифицированным метакриловой кислотой [94]. Чувствительность CER  $3 \cdot 10^{-7}$  Кл/см<sup>2</sup>, рассматриваемая как оптимальная для целей практического использования, приведена в работе [94] без данных по ММ и ММР. Хотя резист и был успешно испытан для изготовления хромовых масок, он до сих пор не нашел широкого применения.

Чувствительность сополимера глицидилметакрилата с этилакрилатом (70:30;  $\bar{M}_w = 160000$ ;  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2,3$ ), обозначаемого СОР,  $D_r^{0,5} = 3,2 \cdot 10^{-7}$  Кл/см<sup>2</sup>,  $\gamma = 1,0$  [95]. По данным ДТА сополимер при нагревании структурируется, поэтому температура предварительной термообработки рекомендована в интервале 60—75 °С, продолжительность термообработки 3—15 мин. При проявлении в метилэтилкетоне наблюдали деструкцию возникших структур из-за набухания сшитого полимера. Эта деструкция была подавлена при проявлении в смеси метилэтилкетона с этанолом (5:2). Температура доотверждения рекомендована в пределах 100—150 °С. Испытания показали очень хорошие литографические свойства СОР как при изготовлении хромовых масок, так и в некоторых случаях при прямом экспонировании на кремниевых подложках [96]. Минимальный размер элементов в технологических процессах составляет 1 мкм. Существенным недостатком при использовании этого сополимера для прямого экспонирования на кремниевых подложках является его низкая температура стеклования ( $T_g \approx 10$  °С), что на стадиях обработки при повышенной температуре ведет к деструкции образованной структуры. СОР стал первым промышленно производимым электронным резистом, предназначенным для производства хромовых масок. Подобные резисты запатентованы в ФРГ [пат. ФРГ 2543553, 2849996, 2450381].

В европ. пат. WO 82/01847 в качестве негативного рентгенорезиста с отличной разрешающей способностью описана смесь поли-2,3-дихлор-1-пропилакрилата с сополимером глицидилметакрилата с этилакрилатом.

В электронорезистах протекают различные пострадиационные реакции, вызванные возникшими радикалами, которые оказывают влияние на стабильность размеров скрытого изображения в пленке резиста после экспонирования. Эти реакции можно подавить введением подходящего ингибитора [пат. США 4279986]. Так, сополимер глицидилметакрилата с этилакрилатом (ММ 260 000) экспонировали дозой  $3,1 \cdot 10^{-7}$  Кл/см<sup>2</sup> при 20 кВ. После экспозиции пластинку выдерживали разное время в вакууме, а затем проявляли смесью метилэтилкетона с этанолом (5:2) в течение 90 с. Если проявление осуществлялось через 70 ч после экспонирования, толщина слоя резиста была в 2 раза больше, чем при проявлении непосредственно после экспонирования. Та же зависимость наблюдалась и для ширины линий рельефа. В случае добавления к резисту 5 % 1,1-дифенил-2-пикрилгидразила экспозиционную

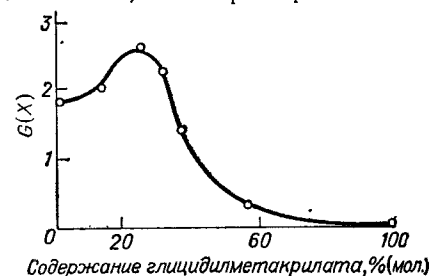


Рис. VII.19. Зависимость  $G(X)$  от состава сополимера глицидилметакрилата с бутадиеном.

дозу необходимо было повысить до  $5,4 \cdot 10^{-7}$  Кл/см<sup>2</sup>; зато через 70 ч толщина проявленной пленки увеличилась примерно на 10 %, а ширина линий — примерно на 18 %.

Сополимер глицидилметакрилата или глицидилакрилата с бутадиеном содержит как эпоксигруппу, так и двойные связи. При определении чувствительности к ионизирующему излучению было установлено, что зависимость  $G(X)$  от состава полимера имеет максимум при содержании в сополимере 25 % (мол.) глицидилметакрилата [75] (рис. VII.19). Значения  $D_r^i$  изменялись в интервале  $0,5 \cdot 10^{-7}$ — $4 \cdot 10^{-7}$  Кл/см<sup>2</sup> в зависимости от состава и ММ полимера. Ниже приведены свойства двух сополимеров глицидилметакрилата с бутадиеном равного состава:

|                                             |       |       |
|---------------------------------------------|-------|-------|
| Содержание глицидилметакрилата, % (мол.)    | 33,94 | 51,68 |
| $\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$                   | 6,57  | 8,98  |
| $\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$                   | 2,76  | 3,99  |
| Содержание ненасыщенных звеньев             |       |       |
| 1,2-                                        | 15,4  | 20,0  |
| 1,4-                                        | 84,6  | 80,0  |
| $D_r^{0,7} \cdot 10^6$ , Кл/см <sup>2</sup> |       |       |
| при 10 кВ                                   | 1,5   | 0,3   |
| при 15 кВ                                   | 1,8   | 1,2   |
| $\gamma$ при 10 кВ                          | 1,0   | 0,9   |
| $\gamma$ при 15 кВ                          | 1,1   | 1,1   |

ДТА этих сополимеров показал, что в интервале температур 70—340 °С наблюдается структурирование за счет двойных связей. При 340—500 °С протекает постепенная деструкция сополимера. Сушку сополимера рекомендуется проводить при температурах до 50 °С, доотверждение — при 140—250 °С. Проявление в термодина-

мически хорошем растворителе (бензол, тетрагидрофуран, 1,4-диоксан) ведет к сильному набуханию сшитого резиста и в результате к разрушению линий рельефа, чего, однако, можно избежать при проявлении в смеси бензол—гептан, когда набухание сводится к минимуму (рис. VII.20). Разрешающая способность резиста при толщине 0,5—0,7 мкм составляет приблизительно 1 мкм.

Серьезным недостатком всех приведенных выше эпоксидных негативных электронорезистов является низкая температура стеклования и в некоторых случаях также малая стойкость при плазменном травлении. Это вызвало необходимость создания новых

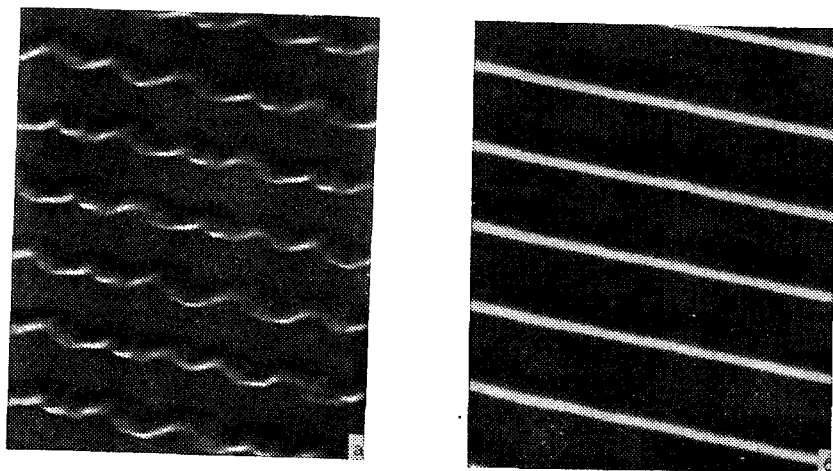


Рис. VII.20. Микрофотографии рельефов, полученных на основе сополимера глицидилметакрилата с бутадиеном после проявления в термодинамически хорошем растворителе — бензоле (а) и в смеси термодинамически хорошего и плохого растворителей — бензол: гептан = 54:55 (б); ширина линий рельефа 3 мкм.

типов сополимеров глицидилметакрилата и глицидилакрилата, которые при сохранении чувствительности  $2 \cdot 10^{-6}$ — $6 \cdot 10^{-6}$  Кл/см<sup>2</sup> при 20 кВ, рассматриваемой как предельно допустимая с точки зрения производительности электронной литографии, имели бы большую  $T_g$  и стойкость к плазменному травлению. Первыми были испытаны сополимеры со стиролом глицидилметакрилата (I) и глицидилакрилата (II) [97]:

|                                           | I    | I    | I    | II   | II   | II   |
|-------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| Содержание глицидилметакрилата, % (мол.)  | 45,0 | 63,8 | 79,0 | 22,0 | 43,8 | 56,6 |
| $M_w \cdot 10^{-4}$                       | 4,9  | 14,1 | 21,8 | 5,7  | 5,0  | 7,1  |
| $M_w/M_n$                                 | 1,7  | 1,8  | 1,9  | 1,6  | 2,0  | 1,8  |
| $D_g^i \cdot 10^{-2}$ , Кл/м <sup>2</sup> | 12,0 | 0,8  | 0,4  | 22,0 | 5,8  | 1,4  |
| $\gamma$                                  | 1,4  | 1,3  | 0,9  | 1,1  | 1,1  | 0,9  |

Как видно из этих данных, с ростом содержания акрилового эфира в сополимере возрастает чувствительность резистов и снижается контрастность, причины чего авторы работы [97] видят

в цепном характере реакций сшивания за счет эпокси групп. В зависимости от состава сополимера глицидилметакрилата со стиролом  $T_g$  можно сохранить в интервале 80—95 °С,  $T_g$  у сополимеров

ТАБЛИЦА VII.3. Характеристика сополимеров глицидилметакрилата с галогенпроизводными стирола, применяемых в качестве электронорезистов

| Сономер         | Содержание глицидилметакрилата, % (мол.) | $M_w \cdot 10^{-5}$ | $M_w/M_n$ | $D_g^i \cdot 10^2$ , Кл/см <sup>2</sup> | $\gamma$ | $T_g$ , °С |
|-----------------|------------------------------------------|---------------------|-----------|-----------------------------------------|----------|------------|
| Бромстирол      | 73                                       | 2,10                | 2,7       | $1,80 (D_g^{0,7})$                      | 1,0      | —          |
| 4-Хлорстирол    | 61                                       | 2,60                | 1,9       | 0,36                                    | 1,1      | 80         |
| 3-Хлорстирол    | 61                                       | 2,68                | 2,2       | 0,35                                    | 1,2      | 78         |
| 2-Хлорстирол    | 58                                       | 2,60                | 2,2       | $1,70 (D_g^{0,7})$                      | 1,1      | —          |
| Хлорстирол      | 60                                       | 2,50                | 2,0       | 0,35                                    | 1,1      | 79         |
| Хлорметилстирол | 48                                       | 0,76                | 2,0       | 0,88                                    | 1,7      | 77         |
| Метилстирол     | 53                                       | 1,03                | 1,9       | 2,40                                    | 1,4      | 80         |

глицидилакрилата со стиролом на 30—40 °С ниже. Чувствительность, удовлетворяющую практическим требованиям, можно, следовательно, получить у сополимеров с содержанием стирола 15—20 % (мол.), но удовлетворительную контрастность и стойкость к

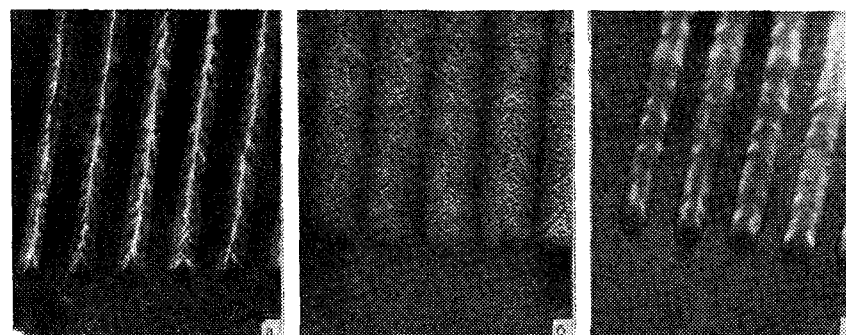


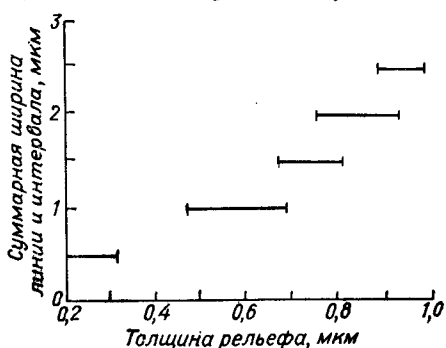
Рис. VII.21. Микрофотографии рельефов, полученных на основе сополимеров глицидилметакрилата с 4-хлорстиролом непосредственно после проявления (а), после обработки плазмой без нагревания (б) и с доотверждением (в).

плазменному травлению дают только сополимеры с содержанием стирола выше 50 % (мол.). По этой причине такие сополимеры не нашли широкого применения.

Учитывая хорошо известную высокую чувствительность к электронному излучению хлорсодержащих соединений [98], сделав попытку получить негативный электронорезист с большой чувствительностью, хорошей контрастностью и стойкостью при плазмен-

ном травлении сополимеризацией глицидилметакрилата с галогенпроизводными стирола [пат. США 4130424, 4262081; европ. пат. 0005551] (табл. VII.3).

Как видно из данных табл. VII.3, при близком соотношении компонентов в сополимере, наибольшая чувствительность наблюдается у сополимера с бромпроизводным стирола, однако его контрастность так же, как и стойкость к плазменному травлению, наименьшая. Наиболее подробно изучены литографические свойства сополимера глицидилметакрилата с 3-хлорстиролом. Для улучшения адгезии необходима предварительная термообработка пленки, при которой, однако, всегда происходит структурирование, а структурированный резист нужно после проявления (рис. VII.21, а)



удалять из необлученных участков плазменным травлением. После обработки плазмой слой резиста приобретает губчатую структуру, (рис. VII.21, б), образования которой можно избежать лишь до-

Рис. VII.22. Зависимость размеров элементов микрорельефа от его толщины для негативного электрорезиста на основе сополимера глицидилметакрилата с 3-хлорстиролом.

отверждением при температуре около 120°C (рис. VII.21, в). Зависимость разрешающей способности резиста от толщины слоя рельефа после проявления приведена на рис. VII.22. Разрешающая способность этого резиста выше, чем у СОР, значительно выше и стойкость к плазменному травлению, поэтому сополимер глицидилметакрилата с 3-хлорстиролом пригоден для непосредственного экспонирования на кремниевых подложках.

Сополимеры глицидилметакрилата с хлоралкилированными стиrolами ( $\bar{M}_w = 10^5$ ) показывают чувствительность  $10^{-6}$  Кл/см<sup>2</sup> при ускоряющем напряжении 20 кВ. Технология обработки их такая же, как и у резистов на основе сополимера глицидилметакрилата с 3-хлорстиролом [пат. США 4208211].

Гомополимер глицидилметакрилата является одним из самых чувствительных негативных резистов ( $D_r^i \bar{M}_w = 0,023$ ). Его широкому использованию препятствует низкий коэффициент контрастности ( $\gamma \leq 1,0$ ), причиной чего является цепной характер сшивания, а термическая стабильность рельефа ( $T_c$  полимера 78°C) и стойкость к плазменному травлению у резиста удовлетворительные.

Добавки низкомолекулярных эпоксидов, например циклогексилэпоксида, вводимые в концентрациях от 5 до 30 % в полистирол или полибутадиев, повышают чувствительность в 3 раза [франц. пат. 2250138; пат. США 3916035]. Сополимеры 2,3-эпипропиламетакрилата с эфирами акриловой и метакриловой кислоты, например метилметакрилатом, бутилметакрилатом, этилакрилатом,

показывают чувствительность  $1 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-7}$  Кл/см<sup>2</sup> при ускоряющем напряжении 5—20 кВ [пат. США 4315067]. С использованием этого резиста можно получить хромовую маску с разрешением 1 мкм.

Полистирол при облучении сшивается [27], его чувствительность низка ( $D_r^i \bar{M}_w = 5,5$ ), но контрастность высока (табл. VII.4). Гораздо большую чувствительность имеют галогенированные полимеры [99] (табл. VII.4). Чувствительность полихлорметилстирола зависит от степени хлорметилирования, с ростом которой возрастает и полидисперсность полимера, в результате чего падает контрастность и, следовательно, разрешающая способность.

ТАБЛИЦА VII.4. Характеристика полимеров на основе мономеров ароматического ряда, применяемых в качестве электронных резистов

| Полимер                                          | Степень галогенирования, % | $\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$ | $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ | $D_r^i \cdot 10^6$ , Кл/см <sup>2</sup> | $\gamma$ | $D_r^{0,8}/D_r^i$ | $T_c$ , °C |
|--------------------------------------------------|----------------------------|---------------------------|-----------------------|-----------------------------------------|----------|-------------------|------------|
| Полистирол                                       | 0                          | 2,58                      | 2,1                   | 18,7                                    | 1,9      | 4,9               | 100        |
| Поли-2-винилнафталин                             | 0                          | 0,40                      | 2,3                   | 250                                     | 2,1      | —                 | —          |
| Поли-4-хлорстирол                                | 100                        | 1,58                      | 1,9                   | 1,9                                     | 1,5      | 4,3               | 133        |
| Поли-3-хлорстирол                                | 100                        | 1,67                      | 2,3                   | 1,5                                     | 1,4      | 4,4               | 96         |
| Поли-2-хлорстирол                                | 100                        | 1,61                      | 2,1                   | 3,6                                     | 1,6      | 10                | 133        |
| Поливинилбензилхлорид                            | 100                        | 1,69                      | 1,9                   | 0,5                                     | 1,5      | 5,7               | 80         |
| Полихлорметилстирол                              | 79                         | 0,68                      | 1,05                  | 27,0                                    | 3,0      | —                 | 68         |
|                                                  | 43                         | 1,45                      | 1,1                   | 0,7                                     | 1,7      | —                 | 110        |
|                                                  | 42                         | 5,60                      | 1,1                   | 0,2                                     | 1,4      | —                 | 115        |
|                                                  | 10,5                       | 0,51                      | 3,0                   | 7,0                                     | 1,3      | —                 | —          |
| Хлорметилированный поли-2-винилнафталин          |                            |                           |                       |                                         |          |                   |            |
| Сополимер винилбензилхлорида с 2-винилнафталином | 21                         | 0,186                     | 1,6                   | 30,0                                    | 1,7      | —                 | —          |

Прямая полимеризация хлорметилированного стирола по радикальному механизму дает полихлорметилстирол, который также имеет высокую чувствительность, однако, при этом образуются, как правило, полимеры с  $\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 2$ , поэтому трудно получить высокие значения контрастности. Как следует из рис. VII.23, с ростом  $\bar{M}_w$  снижается контрастность и, следовательно, от  $\bar{M}_w$  зависит также разрешающая способность резиста. На слое из поливинилбензилхлорида с  $\bar{M}_w = 2 \cdot 10^4$  и  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,3$  при экспозиционной дозе  $14 \cdot 10^{-2}$  Кл/см<sup>2</sup> был получен рельеф с шириной линий 0,4 мкм, имеющих интервалы 0,6 мкм; у резиста же с  $\bar{M}_w = 3,7 \cdot 10^4$  и  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2,1$  при экспозиционной дозе  $0,5 \cdot 10^{-2}$  Кл/см<sup>2</sup> максимальная ширина линий составила 1 мкм, а интервалы 1 мкм [100].

Фейт с сотрудниками [пат. США 4201580] синтезировал замещенный полистирол с экстремально низкой полидисперсностью хлорированием полистирола, полученного при анионной полимеризации. Полистирол с  $\bar{M}_w = 1,5 \cdot 10^5$  и  $\bar{M}_w/\bar{M}_n \leq 1,06$  прохлорировали до введения в среднем 1 атома хлора на 1 арильную группу без изменения  $\bar{M}_w$ . После предварительной термообработки при

150°C в течение 30 мин чувствительность пленки составила  $10^{-5}$  Кл/см<sup>2</sup> при ускоряющем напряжении 10 кВ.

Очень хорошую разрешающую способность достигают при использовании хлорметилированного поли- $\alpha$ -метилстирола [99]. При толщине слоя резиста 0,75 мкм получают рельеф с шириной линий 0,4 мкм и такими же интервалами, а при толщине слоя резиста 0,3 мкм — с шириной линий 0,1 мкм.

Полученный термической радикальной полимеризацией в растворе поли-4-хлорстирол, фракционированный с помощью дифференциальной сольватации, обладает чувствительностью от  $2 \cdot 10^{-6}$

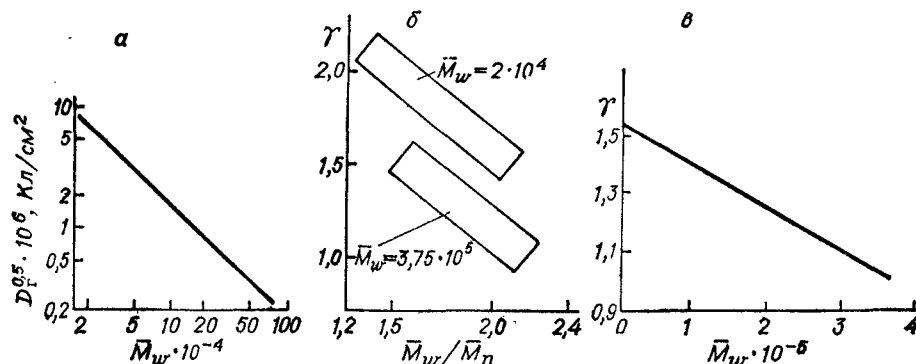


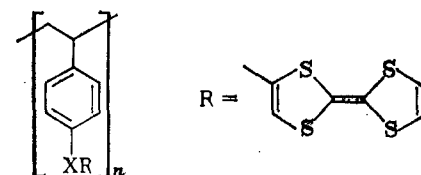
Рис. VII.23. Взаимосвязь литографических и молекулярных параметров полихлорметилстирола.

до  $5 \cdot 10^{-6}$  Кл/см<sup>2</sup> и коэффициентом контрастности 3,5 — наибольшим для известных полимерных негативных резистов. После проявления резист отверждают УФ-светом, что повышает его термостойкость [101]. Молекулярный дизайн негативных электронорезистов привел авторов работы [102] к сополимеру хлорметилстирола с 2-винилнафталином, обладающему оптимальными для подобных полимеров свойствами: светочувствительностью  $\sim 10^{-6}$  Кл/см<sup>2</sup>, разрешением более 0,5 мкм и высокой стойкостью к сухому травлению. Иодированный полистирол в качестве негативного электронорезиста на первых этапах экспонирования дегалогенируется, давая арильные радикалы и атомы иода, последующие превращения которых приводят к сшиванию полимера [103]. Хлорметилированный полинафтилметакрилат оказался хорошим электронорезистом, способным быть и фотополимерным резистом для среднего УФ-света [104].

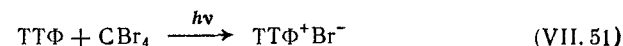
Галогенароматические полимеры, таким образом, в настоящее время представляют собой негативные резисты с оптимальным комплексом свойств: чувствительностью, разрешающей способностью и стойкостью при плазменном травлении. С ростом содержания атомов галогена повышается, но до определенного предела, способность к сшиванию. Этот предел зависит от природы атома галогена и наступает тем быстрее с ростом числа атомов галогена,

чем больше их размер. Сшивание цепей этих полимеров идет за счет радикалов, образованных при разрыве связи  $\text{C}-\text{Hal}$ ; радикалы остаются в полимере, не вызывая дальнейшего сшивания вследствие понижения активности атомов галогена, а также из-за высокой температуры стеклования полимеров, содержащих ароматические ядра [105]. Такие полимеры можно успешно использовать при производстве масок, а также и при прямом экспонировании на кремниевых подложках.

Качественно новым является негативный рельеф на основе полистирола, модифицированного замещенным тетратиофульваленом (ТТФ) [106]:



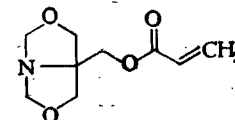
При облучении этого полимера в присутствии какого-либо акцептора, например  $\text{CBr}_4$ , возникает ионная пара:



Это вызывает практически полную нерастворимость облученных участков в неполярных растворителях, и полимер ведет себя как негативный резист, чувствительность которого определяется содержанием возникших ионных пар, но не степенью сшивания. Таким способом сведен к минимуму основной недостаток негативных электронорезистов — набухание при проявлении. Чувствительность резиста  $5,6 \cdot 10^{-6}$  Кл/см<sup>2</sup>, коэффициент контрастности 3,3. Резист показал отличную стойкость при травлении плазмой  $\text{CF}_4$ . При проявлении полярными растворителями тот же материал дает позитивное изображение.

Сополимеризацией стирола с бутадиеном получен резист с чувствительностью  $2,5 \cdot 10^{-5}$  —  $9,8 \cdot 10^{-8}$  Кл/см<sup>2</sup> [пат. Франции 2168593]; он отличается стойкостью к нагреванию и к 10 %-ной HF.

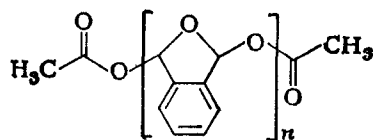
Хотя акрилатные полимеры ведут себя как позитивные резисты, в пат. США 4252886 описан гомополимер 1-аза-5-акрилоилоксиметил-3,7-диоксабицикло[3.3.0]октана, работающий как негативный фото-, электро- и рентгено-резист:



Полимер с  $\bar{M}_w = 32500$  и  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,9$  показывает чувствительность  $6,7 \cdot 10^{-6}$  Кл/см<sup>2</sup>. Нанесение полимерного слоя на подложку проводят из раствора в хлороформе, а проявление после экспонирования — смесью хлороформ — метилциклогексан.

Негативными резистами являются полиметакриламид [пат. США 4121936] и сополимеры метакриламида с акролеином, метакриловой кислотой, ее нитрилом или эфирами, алкиламидом, бариевыми и свинцовыми солями акриловой кислоты, винилизоцианатом, стиролом, содержащие до 10 % этих сомономеров. Полиметакриламид нерастворим в холодной воде, но растворяется в воде с температурой выше 90°C, оставаясь в растворе при охлаждении. При нагревании до 180—270°C выделяется аммиак и образуются имидные группировки. Чувствительность зависит от легкости превращения амида в имид, составляя  $2 \cdot 10^{-7}$ — $1 \cdot 10^{-3}$  Кл/см<sup>2</sup> при экспонировании электронным излучением (ускоряющее напряжение 10 кВ) и 0,01—50 Дж/см<sup>2</sup> рентгеновским. Проявление осуществляют водой или водными растворами щелочей. Растворимость при проявлении можно повысить предварительным нагревом до 200°C в течение 15 мин. Сомономер выбирают с учетом улучшения конкретных свойств. Так, акролеин повышает адгезию к подложке, винилизоцианат — чувствительность к электронному излучению, а соли тяжелых металлов акриловой кислоты — чувствительность к рентгеновскому излучению.

Гомополимер фталевого альдегида с  $M_n = 4 \cdot 10^4$  и  $M_w = 7,16 \cdot 10^4$



после экспонирования потоком электронов 5 кВ и проявления в смеси циклогексилацетат — бутилцеллозольв (65:35) показал чувствительность  $2,6 \cdot 10^{-6}$  Кл/см<sup>2</sup> и разрешение около 0,6 мкм.

1,2-Этилендикарбоксильная группа, вводимая в боковую цепь, полимера в количестве 1—20 % от массы мономерного звена, повышает чувствительность полимера к электронному излучению [пат. США 4273858, 4349647; заявка Японии 54—24657]. Модифицированный таким образом сополимер бутадиена со стиролом показал чувствительность около  $10^{-7}$  Кл/см<sup>2</sup> и контрастность 1,38 (27 кВ); при ускоряющем напряжении 10 кВ чувствительность составляет  $1,5 \cdot 10^{-10}$  Кл/см<sup>2</sup>, разрешение 0,7 мкм; чувствительность к рентгеновскому излучению 0,03 Дж/см<sup>2</sup>.

В качестве негативных резистов описаны [107; пат. США 4235958] мономолекулярные и полимолекулярные (лэнгмюровские) слои ненасыщенных жирных кислот, например  $\omega$ -трикозеновой, и их сложных эфиров, обладающие высокой чувствительностью. Мономолекулярный слой, наносимый из водного раствора, показывает разрешение около 0,1 мкм. Микрорельефы устойчивы к сухому травлению [71].

Предложен новый путь создания негативного рельефа, заключающийся в парофазной полимеризации мономера (стирола) на

тех участках промежуточного ПММА или силиконовой смолы, которые предварительно облучены потоком электронов. Высокое разрешение при обработке плазмой достигнуто в результате использования между силиконом и диоксидом кремния термолизованного слоя позитивного новолачного резиста AZ-1350J [108].

### VII. 3.2.2. Позитивные резисты

В качестве позитивных электронорезистов, помимо фоторезистов, испытывались прежде всего полимеры, действие электронного излучения на которые было изучено ранее. В отличие от негативных резистов в этом случае в первую очередь были выбраны полимеры с высоким значением  $G(S)$  и минимальным или нулевым значением  $G(X)$ . К изученным первым полимерам относятся ПМСТ, ПММА, ПБМА, ПФМА, ПИБ и некоторые другие. Ниже приведены параметры некоторых позитивных электронорезистов [76]:

|      | $G(S)$ | $D_{\text{пор}} \cdot 10^6$ , Кл/см <sup>2</sup> | $T_g$ , °C |
|------|--------|--------------------------------------------------|------------|
| ПММА | 1,0    | 50—100                                           | 104        |
| ПБМА | 0,7    | 0,4                                              | 19         |
| ПИБ  | 4,0    | 20                                               | —73        |
| ПФМА | —      | 150                                              | 110        |
| ПМСТ | 0,3    | 100                                              | 170        |

Литографическая чувствительность определяется не только чувствительностью полимера к ионизирующему излучению, но также и относительной скоростью растворения экспонированных участков слоя резиста.

Скорость растворения полимера  $s$  зависит прежде всего от его  $M$  и  $MMP$ , поэтому для нахож-

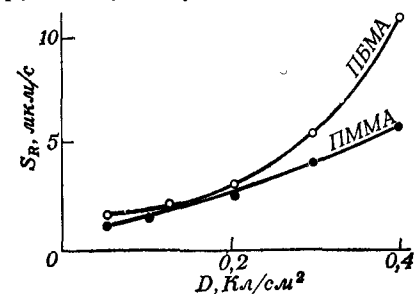


Рис. VII. 24. Зависимость относительной скорости растворения  $s_R$  слоя резиста от экспозиционной дозы.

дения  $s$  используется эмпирическая зависимость  $s = K M^\alpha$  (где  $K$  и  $\alpha$  необходимо определять экспериментально для каждого типа растворителя).

Нормированная скорость растворения экспонированных участков слоя резиста  $s_R$  определяется как отношение скоростей растворения облученных  $s_D$  и необлученных  $s_0$  участков слоя резиста. Разница в значениях  $s_R$  является причиной различия в чувствительности ПММА и ПБМА (рис. VII. 24). Из приведенных выше полимеров наибольшее внимание исследователей было уделено ПММА, несмотря на то что его чувствительность низкая. ПБМА не используется из-за низкой  $T_g$ . Та же причина ограничивает использование ПИБ, чувствительность которого значительно выше чувствительности ПММА.

ПММА в настоящее время является классическим позитивным электронорезистом, который в результате многочисленных работ [109], посвященных всестороннему изучению возможности его применения, рассматривается как «стандарт» при испытании не только новых электроно-, но и рентгено-резистов. ПММА может использоваться также как ионный резист [112]. Из промышленных марок ПММА наиболее широко используются в качестве резистов Elvacite 2041 и 2010 фирмы Dupont (США). Слой резиста чаще всего наносят из раствора в хлор- или *o*-дихлорбензоле, оптимальная температура предварительной термообработки 160—170 °С. Проявление стандартизовано для смесей метилизобутилкетона с изопропиловым спиртом в соотношении 1:1, 1:2 и 1:3. ПММА дает возможность получать рельефы субмикронных размеров.

Для повышения чувствительности синтезировали ПММА с высокой ММ и выделяли полимер с узким ММР ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n \leq 1,1$ ), полимеры с малой ММ ( $\bar{M}_w < 2 \cdot 10^5$ ) дополнительно термолизовали [110]; использовали стереотактические полимеры [франц. пат. 2394833; пат. США 3996363]. Однако при этом достигалось незначительное улучшение свойств.

Известна попытка связать чувствительность акрилатных полимеров с электрооакцепторным эффектом вводимых групп; прямая корреляция оказалась невозможной [111].

Ряд авторов пытались повысить чувствительность ПММА сополимеризацией метилметакрилата с другими мономерами [пат. Франции 2316633] или использованием смеси ПММА с другими полимерами. Так, применяли смесь ПММА с ПВА или полиизопропенилацетатом [пат. США 3931435]. При введении добавок скорость растворения экспонированных участков возрастает в 8—10 раз.

Использование сополимеров метилметакрилата с 2-гидроксиэтилметакрилатом [пат. США 3535137] и с акриловой кислотой [пат. США 3984582] не дает заметного повышения чувствительности по сравнению с ПММА [см. также пат. США 4024239, 4074031], хотя по данным а.с. СССР 721794 сополимеры метилметакрилата и метакриловой кислоты в несколько раз более электроночувствительны, чем ПММА.

В качестве позитивных резистов описаны сополимер метилметакрилата с метакрилоилхлоридом (90:10), показывающий чувствительность  $2 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-7}$  Кл/см<sup>2</sup> при  $\bar{M}_w = 3 \cdot 10^5$  и  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,8$  [пат. ФРГ 3024522], а также сополимеры метилметакрилата с галогенароматическими эфирами метакриловой кислоты, из которых, например, сополимер с пентахлорфенилметакрилатом (1:1) при 20 кВ показывает чувствительность  $4 \cdot 10^{-6}$  Кл/см<sup>2</sup> [европ. пат. 0008787]. У сополимеров метилметакрилата с изобутиленом с ростом содержания последнего в сополимере возрастают чувствительность (сополимер с 25 % изобутилена имеет чувствительность  $4,5 \cdot 10^{-6}$  Кл/см<sup>2</sup>) и адгезия, но понижается  $T_c$  [113]. У сополимеров метилметакрилата с метилизопропенилкетонам с ростом со-

держания сомономера чувствительность также возрастает в пределах  $0,2 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-5}$  Кл/см<sup>2</sup> [114]. Соплимеры испытаны для изготовления хромовых масок, а также для прямого экспонирования на кремниевых подложках.

Чувствительность сополимеров метилметакрилата с ненасыщенными кислотами (акриловой, метакриловой, кротоновой при низком содержании этих кислот составляет  $10^{-6}$ — $10^{-5}$  Кл/см<sup>2</sup> [пат. ФРГ 2628467]). Соплимер с итаконовой кислотой (от 20 до 30 %) обладает более высокой чувствительностью в качестве позитивного электронорезиста, чем ПММА; изучены и сополимеры эфиров итаконовой кислоты [115].

Описаны [пат. США 4243742; пат. ФРГ 2757932, 2757931] тройные сополимеры метакрилатов, метакрилоилхлорида и метакриловой кислоты (мольное соотношение 89:10:1). Чувствительность этих сополимеров  $2 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-7}$  Кл/см<sup>2</sup>, проявление осуществляют алифатическими кетонами, доотверждение при температурах до 180 °С.

Чувствительность сополимеров метилметакрилата с глицидилметилакрилатом [пат. ФРГ 2609218] определяется содержанием глицидилметакрилата: максимум около 0,5 % (мол.). Этот сополимер (мол. масса  $5 \cdot 10^6$ ) при 15 кВ показал чувствительность  $5 \cdot 10^{-6}$  Кл/см<sup>2</sup>.

Возможность улучшения свойств при использовании в качестве резиста ПММА или сополимеров метилметакрилата с метакриловой кислотой, метакриламидом или N-алкилметакриламидом состоит в нитровании около 10 % метильных групп [пат. ФРГ 2642269]. Чувствительность таких сополимеров достигает  $10^{-5}$  Кл/см<sup>2</sup>.

Бариевые, кальциевые, стронциевые и другие соли метакриловой кислоты повышают чувствительность и контрастность сополимеров метилметакрилата по сравнению с ПММА. Например, сополимер, состоящий из 90 % (мол.) метилметакрилата и 10 % (мол.) метакрилата свинца, показывает чувствительность  $3 \cdot 10^{-5}$  Кл/см<sup>2</sup> [пат. США 4156745].

В качестве высокочувствительных позитивных резистов хорошо зарекомендовали себя фторированные эфиры метакриловой кислоты (табл. VII.5) (пат. США 4125672; 116]. Для производства хромовых масок используют FBM, в качестве проявителя в этом случае применяют смесь изопропилового спирта с метилизобутилкетонам (100:0,7). FBM, однако, оказался неподходящим для прямого экспонирования на кремниевых подложках вследствие низкой  $T_c$ . Для этой цели лучше всего подходит FPM, проявляемый в смеси тех же растворителей (4:1). Очень высокая чувствительность всех фторированных эфиров метакриловой кислоты так же, как и ПБМА, обусловлена быстрым растворением облученных участков резиста, поскольку значения  $G(S)$  сравнимы с аналогичными значениями ПММА:  $G(S)_{\text{ПММА}} = 1,3$ ;  $G(S)_{\text{FBM}} = 0,70$ .

Позитивный электронорезист на основе полидиметакриламида, приготовленный из полиметакриловой кислоты действием аммиака

или низших аминов непосредственно на подложке [пат. США 3964908], проявил чувствительность к электронному излучению при 23 кВ порядка  $10^{-5}$  Кл/см<sup>2</sup>. Чувствительность полиметакрилонитрила ниже, чем у ПММА [117].

В последнее время исследователи значительное внимание уделяют полимерам и сополимерам  $\alpha$ -замещенных акрилатов [118]. Чувствительность всех полимеров составляет около  $10^{-5}$  Кл/см<sup>2</sup>, исключением является лишь политрифтор- $\alpha$ -хлоракрилат, обозначаемый EBR-9, который имеет чувствительность  $2,5 \cdot 10^{-6}$  Кл/см<sup>2</sup>

ТАБЛИЦА VII. 5. Характеристика полифторалкилметакрилатных позитивных электронорезистов

| Обозначение резиста | Эфирная группа                                                         | Дпор. $10^6$ Кл/см <sup>2</sup> | $\gamma$ | $T_c$ °C |
|---------------------|------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|----------|----------|
| FBM                 | $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$                                 | 0,4                             | 4,5      | 50       |
| FBM-A               | $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$                      | 6,0                             | 5,0      | 64       |
| FBM-B               | $(\text{CH}_3)_2\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$                             | 1,5                             | 3,0      | 83       |
| FBM-C               | $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$ | 1,0                             | 3        | 73       |
| FBM-D               | $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$                            | 1,0                             | 3        | 75       |
| FPM                 | $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$                | 1,5                             | 4        | 101      |
| FSPM                | $\text{CH}_2\text{CFCICF}_3$                                           | 1,5                             | —        | 90       |

и  $T_c = 133^\circ\text{C}$ , а поэтому весьма подходит для экспонирования на кремниевых подложках. Резист сушат при  $200^\circ\text{C}$  и проявляют смесью изопропилового спирта с метилизобутилкетонем (4:6). При этом достигаются разрешение 0,2 мкм и хорошая стойкость при плазменном травлении. Описаны [франц. пат. 2250200] поли- $\alpha$ -хлоракрилаты и поли- $\alpha$ -хлорметакрилаты, чувствительность обоих резистов  $5 \cdot 10^{-5}$  Кл/см<sup>2</sup>; рекомендованы сополимеры метилметакрилата и метил-2-бромметакрилата [119; пат. США 4289842].

Сополимеры метакриловых эфиров ненасыщенных спиртов могут быть использованы как негативные электроно- или рентгено-резисты с отличной стойкостью к плазменному травлению. Например, сополимер аллилметакрилата с 2-гидроксиэтилметакрилатом (молярное соотношение 75:25) с  $M_w = 487 \cdot 10^4$  имеет чувствительность  $1,8 \cdot 10^{-7}$  Кл/см<sup>2</sup> и стойкость к травлению смесью  $\text{CF}_4$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{N}_2$  (93:4:3) в 2 раза лучшую, чем сополимер глицидилметакрилата с этилакрилатом (72:28), разрешение также хорошее (до 0,3 мкм) [пат. США 4289842].

Гомополимеры  $\alpha$ -замещенных акрилатов и их статистические, привитые и блоксополимеры или совместимые смеси гомополимеров могут быть использованы в качестве чувствительных позитивных электронорезистов. Например, сополимер метилметакрилата с  $\alpha$ -хлоракрилонитрилом (молярное соотношение 50:50) с  $M_w = 1,04 \cdot 10^5$  стабилен до  $120^\circ\text{C}$ , а пленка толщиной 0,9 мкм, нанесенная из раствора в 1,3-дихлорпропане и проявленная в циклопентаноне, имеет чувствительность  $7 \cdot 10^{-6}$  Кл/см<sup>2</sup> и разрешающую способность 0,5 мкм [пат. США 4011351].

Для экспонирования потоком электронов и рентгеновским излучением особенно подходит сополимер этил- $\alpha$ -цианакрилата с этил- $\alpha$ -амидоакрилатом и метакрилонитрилом при соотношении компонентов в пределах:  $1,0 : 0,5 : 0 : 0,2 : 0 : 0,5$ . Чувствительность  $5 \cdot 10^{-7}$  Кл/см<sup>2</sup> для потока электронов (15 кВ) и  $2 \cdot 10^{-2}$  Дж/см<sup>2</sup> для рентгеновского излучения. На рис. VII.25 показано влияние ускоряющего напряжения потока электронов на чувствительность слоя полиэтил- $\alpha$ -цианакрилата с  $M_w \approx 10^5$ .

Полиметил- $\alpha$ -хлоракрилат, согласно данным авторов [пат. США 4133907], дает рельеф большой контрастности; при этом прямой поток электронов приводит к структурированию полимера, а отраженный поток не вызывает заметных изменений в местах экспонирования, по-видимому, из-за понижения энергии. Действительно, при экспозиционных дозах более  $5 \cdot 10^{-5}$  Кл/см<sup>2</sup> полимер ведет себя как негативный резист, дающий высокоразрешенные и контрастные рельефы, а при дозах менее  $5 \cdot 10^{-5}$  Кл/см<sup>2</sup> — как позитивный. Сополимер метил- $\alpha$ -хлоракрилата с метакрило-

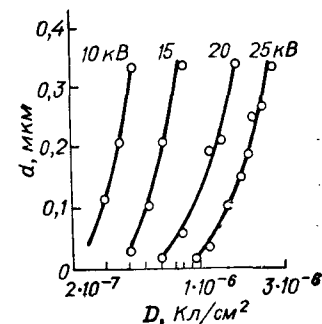


Рис. VII. 25. Влияние ускоряющего напряжения на чувствительность слоя полиэтил- $\alpha$ -цианакрилата с толщиной  $d$ .

нитрилом также проявляет повышенную чувствительность  $2 \cdot 10^{-5}$  Кл/см<sup>2</sup> [пат. США 4302529, 4304840].

В пат. ФРГ 2702427 описаны гомополимеры галогеналкилметакрилатов. Наилучшие результаты показывает поли-2,2,3,4,4,4-гексафторбутилметакрилат.

Полиметил- $\alpha$ -трифторметилакрилат, как и сополимер соответствующего мономера с метилметакрилатом в качестве позитивного резиста оказался более чувствительным, чем ПММА [120]. Политетрафторхлорпропилметакрилат является одним из наиболее высокочувствительных резистов, он устойчив к мокрому травлению, но менее устойчив, чем ПММА, к сухому травлению. При экспозиционных дозах  $4,5 \cdot 10^{-5}$  Кл/см<sup>2</sup> из позитивного он превращается в негативный резист [121]. Сополимер 2,2,2-трифторэтилметакрилата и метил- $\alpha$ -хлоракрилата (59:41) имеет чувствительность  $3 \cdot 10^{-6}$  Кл/см<sup>2</sup> [122]. Полифторакирилат, получаемый непосредственно на подложке из мономера при действии плазмы, имеет малую пористость (европ. пат. 0049884). Проявление после экспонирования проводят как мокрым способом, так и с использованием кислотной плазмы.

Один из путей воздействия на скорость растворения позитивного резиста — предварительное термоотверждение его перед облучением. Необлученные участки резиста остаются после экспонирования сшитыми и его растворимость, благодаря этому, значительно ниже, чем предварительно не структурированного. В результате для проявления можно использовать термодинамически лучший

растворитель и тем самым повысить чувствительность системы. В ряде работ отмечено повышение чувствительности ПММА за счет сополимеризации метилметакрилата с мономером, придающим системе способность сшиваться термически или под действием реагентов. Робертс [123] получил тройные сополимеры метилметакрилата, метакриловой кислоты и метакрилоилхлорида, которые термически отверждаются лучше, чем другие резистные материалы. Чувствительность этих позитивных резистов в зависимости от состава и степени предварительного сшивания  $8 \cdot 10^{-6}$ — $35 \cdot 10^{-6}$  Кл/см<sup>2</sup>, контрастность около 5,2 [пат. США 4273856]. Тройной сополимер указанных мономеров с  $M_w = 3 \cdot 10^5$  и  $T_c = 140^\circ\text{C}$  имеет  $D_{\text{пор}} 8 \cdot 10^{-6}$  Кл/см<sup>2</sup>,  $\gamma = 6,4$ , разрешение 0,2 мкм. В пат. США 4061832 приводится иной способ получения такой же сшитой структуры. Соплимер метилметакрилата с метакрилоилхлоридом гидролизуют после нанесения на подложку и образовавшуюся карбоновую кислоту дегидратируют нагреванием до 150—200 °C.

Описаны [пат. США 4276365, 4345020] подобные тройные сополимеры, получаемые из следующих мономеров: 1)  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$ , где R = алкил или галогеналкил  $\text{C}_{1-6}$ , бензил или циклогексил; 2) ненасыщенные моно-, ди- и трикарбоновые кислоты  $\text{C}_3-\text{C}_{12}$ ; 3) метакрилоилхлорид.

Широкое использование прежде всего в производстве многослойных печатных плат, нашли сополимеры метилметакрилата с метакриловой кислотой [124], карбоксильные группы которых в результате предварительной термообработки частично переходят в ангидридные. Модифицированный таким образом полимер наносят на подложку и термолизируют на ней при 200 °C, что приводит к сшиванию резиста. В зависимости от состава сополимера и его обработки чувствительность колеблется в интервале  $5 \cdot 10^{-6}$ — $2 \cdot 10^{-6}$  Кл/см<sup>2</sup>. Изменением состава можно изменить характер резиста с гидрофильного на гидрофобный.

Выдерживанием на подложке слоя поли-*трет*-бутилметакрилата при 210 °C получают в достаточной степени сшитый позитивный резист с очень хорошей чувствительностью ( $0,5 \cdot 10^{-6}$  Кл/см<sup>2</sup>) и высокой разрешающей способностью (0,5 мкм) [125]. При помощи ИК-спектроскопии найдено, что при нагревании поли-*трет*-бутилметакрилата протекает ангидризация и образуются поперечные связи между макромолекулами, т. е. происходит сшивание полимера. Подобный принцип положен в основу обработки других сополимеров метакриловой кислоты [пат. ФРГ 2946205; заявка Великобритании 2038492; пат. США 4264715].

К термически структурированным позитивным резистам относятся также поли-2,2,3-трихлорэтилметакрилат, обозначаемый EBR-1 [126]. При нагревании этого полимера, нанесенного на подложку, до 200 °C образуется сшитый полимер, который при экспонировании разрушается и становится растворимым. Чувствительность резиста  $1,25 \cdot 10^{-6}$  Кл/см<sup>2</sup> при  $T_c = 138^\circ\text{C}$ , поэтому он пригоден для экспонирования на кремниевых подложках.

Сополимер фенилметакрилата с метакриловой кислотой при нагревании до 200 °C также сшивается [франц. пат. 2498198; заявка Великобритании 2093048A]. Его чувствительность составляет  $5 \cdot 10^{-5}$  Кл/см<sup>2</sup>. На рис. VII. 26 приведена зависимость толщины слоя резиста от экспозиционной дозы при разной продолжительности проявления в смеси диоксан — диизобутилацетон (25:75). Резист очень устойчив при травлении и имеет хорошую адгезию к подложке.

Сополимеры алкилметакрилатов с бромалкил-, хлоралкил- и эпоксиметакрилатами можно сшить после экспонирования в атмосфере инертного газа и тем самым повысить его стойкость к травлению, или же действием ионов или плазмы вызвать в резисте сшивание и одновременно проводить травление открытых участков [пат. США 4278754]. Другим сшитым акрилатным резистом является сополимер этиленгликольметакрилата с триэтиленгликольметакрилатом, полученный полимеризацией мономеров непосредственно на подложке. Чувствительность этого резиста к электронному

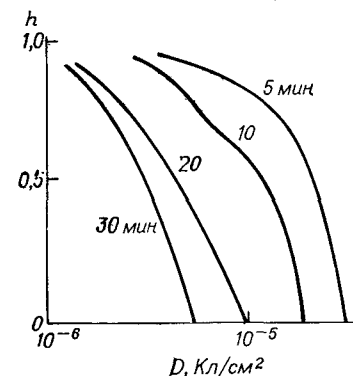


Рис. VII. 26. Влияние продолжительности проявления на зависимость нормализованной толщины  $h$  слоя резиста от экспозиционной дозы для сополимера фенилметакрилата с метакриловой кислотой (91,7 : 8,3).

излучению (20 кВ)  $3 \cdot 10^{-6}$  Кл/см<sup>2</sup>. Проявление рельефа после экспонирования проводят водой или низшими спиртами. Разрешение достигает 0,3 мкм.

Успешно используются в качестве позитивных резистов полиолефинсульфоны [пат. ФРГ 2536300; пат. США 3916036, 4397938, 4397939], получаемые сополимеризацией  $\text{SO}_2$  с ненасыщенными мономерами [127]. Они отличаются высокой чувствительностью и большим радиационно-химическим выходом деструкции. На практике прежде всего для производства хромовых масок, используют поли-1-бутенсульфон, чувствительность которого около  $10^{-6}$  Кл/см<sup>2</sup>. Некоторые сополимеры не требуют специального проявления, так как продукты их деструкции газообразны. Полиолефинсульфоны весьма лабильны, иногда до такой степени, что распад их макромолекул может происходить задолго до экспонирования при других операциях. Например, распад наблюдается при проявлении, а в случае нагревания деструкция может вызвать даже сублимацию пленки резиста [пат. США 3935331, 3935332]. Недостатком полиолефинсульфонов является также слабая стойкость при ионном травлении, а также травлении растворами электролитов. Этого серьезного недостатка лишены позитивные резисты новой системы, созданные фирмой Bell (США) [128]. Ее новый позитивный резист, обозначаемый NPR, состоит из новолачной матрицы и полиолефинсульфона — поли-2-метилпентенсульфона, играющего роль компо-

нента, чувствительного к излучению. Полиолефинсульфон в этом резисте определяет способность новолачной матрицы к растворению в щелочах, подобно хинондиазидам в позитивных фоторезистах [пат. США 4289845]. Таким способом удалось объединить в одном материале исключительную стойкость новолачных смол к травлению плазмой с очень хорошей чувствительностью полиолефинсульфонов (в данном случае около  $4 \cdot 10^{-6}$  Кл/см<sup>2</sup>). По-видимому, NPR будет использован как для приготовления масок, так и при прямом экспонировании резистного слоя на кремниевых подложках. Аналогичный материал разработан фирмой Hitachi (Япония) [пат. ФРГ 3322886]. Сополимеры SO<sub>2</sub> и винилтриалкилсиланов обладают не только высокой чувствительностью, но и стойкостью к кислородной плазме [пат. США 4396702].

К недостаткам полиолефинсульфонов [пат. США 4153741] относится возникновение механических дефектов в слое толщиной более 0,3 мкм в процессе проявления резиста, нанесенного на хромовую подложку. Это зависит от качества подложки, способа нанесения слоя, температуры термообработки и характеристик резиста. Введением в полимер подходящих пластификаторов можно подавить возникновение механических дефектов и получить слой толщиной до 0,6 мкм, однако присутствие пластификаторов оказывает отрицательное влияние на разрешающую способность и чувствительность резиста. Другим путем является введение в полимер, например полученный из  $\alpha$ -олефина и SO<sub>2</sub>, циклопентена, звеньев бициклопентена или метилметакрилата. Такие тройные сополимеры [пат. США 3898350], имеющие пониженную T<sub>с</sub>, устойчивы к возникновению механических дефектов даже в слоях толщиной 0,9 мкм и проявляют чувствительность около  $10^{-6}$  Кл/см<sup>2</sup>.

Улучшение таких параметров, как адгезия к подложке и стойкость необлученных слоев в процессе проявления, без уменьшения чувствительности достигается заменой части алкена алкиновой кислотой [пат. США 4355094].

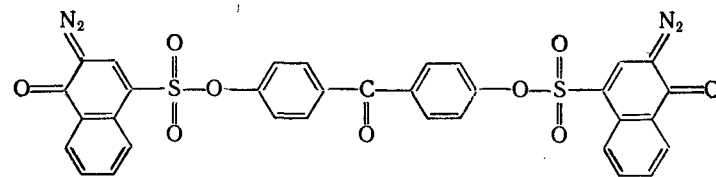
Поликарбонаты — группа термостойких резистов с хорошей чувствительностью [пат. США 3961099]. Их термическая стойкость во многих случаях достигает 400 °С. Так, у поли-2,2-пропанбис-4-фенилкарбоната с чувствительностью  $3 \cdot 10^{-6}$  Кл/см<sup>2</sup> при 15 кВ структура рельефа остается неизменной после 3-часовой выдержки при 260 °С.

В качестве позитивных резистов для электронной литографии исследованы также поли- $\alpha$ -алкенилкетоны, проявляющие чувствительность  $3 \cdot 10^{-6}$  Кл/см<sup>2</sup> при 15 кВ [пат. ФРГ 2536299].

Как отмечалось выше, гомополимер фталевого альдегида служит негативным электронорезистом. Однако сополимеры различных алифатических альдегидов, имеющих триметилсилильные группы в боковой цепи, являются высокочувствительными рентгено- и электроно-резистами, по крайней мере на 2 порядка более чувствительными, чем ПММА [европ. пат. 0109617].

Электроно- и рентгено-резисты, в отличие от фоторезистов, — в большинстве однокомпонентные материалы. В пат. США 4311782

описана смесь из соединения, которое при облучении образует кислоту, и полимера, имеющего в главной цепи ортоэфирную связь, способную разрушаться под действием кислоты, что повышает растворимость полимера. Такие материалы также могут служить позитивными фоторезистами (см. гл. II) [пат. США 3779778, 3915704, 3915706, 3917483, 3932514; пат. ФРГ 2610842]. Типичным полимером в этом случае служит поли-2-гидрокси-1,3-диоксан. Вещество, которое при облучении образует кислоту, нужно выбирать в зависимости от способа экспозиции (УФ-свет, электронное излучение, рентгеновское излучение). Для электронорезистов используют нафтохинондиазиды или галогензамещенные полимерные ортоэфиры. Для улучшения литографических свойств можно смешивать полимерные ортоэфиры с полиацеталами, поликеталами или новолачными смолами при содержании 14—45 % (масс.) полиортоэфира, а в качестве кислотного донора использовать 2-(4-этоксифенил)-4,6-бистрихлорметил-симм-триазин. При экспонировании пучком электронов с ускоряющим напряжением 11 кВ чувствительность резиста  $3 \cdot 10^{-2}$  —  $140 \cdot 10^{-2}$  Дж/см<sup>2</sup> при толщине слоя 2 мкм. Новолачная смола может содержать от 1 до 50 % (масс.) следующего ингибитора растворения [пат. США 4005437; см. также европ. пат. WO 080/02752; заявка Великобритании 2098346А, пат. США 4307178]:



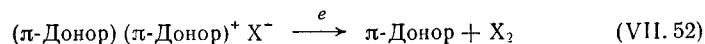
Некоторые новолачные смолы, полученные из фенолов с объемными заместителями, могут представлять интерес как позитивные электронорезисты. Резист, полученный на основе новолака из 2-хлор-5-метилфенола и формальдегида и содержащий диазанафалинон или поли-2-метил-1-пентенсульфон, имеет низкую чувствительность, хотя образует хорошие пленки [129]. Отмечено [130], что чувствительность возрастает в результате двукратного экспонирования существеннее, чем в случае облучения суммарной дозой.

Для повышения стойкости рельефа при плазменном травлении предложено использовать двухслойный резист [пат. Великобритании 1585299]. В качестве нижнего слоя на подложку наносят полиамидокислоту, которая при нагревании до 110—160 °С частично или полностью превращается в полиимид и на которую затем наносят подходящий резист (см. гл. VI). После экспонирования и проявления чувствительного слоя резиста проводят травление полиимидного слоя в растворе этилендиамина или щелочи, либо кислородной плазмой; травление металла на подложке — плазмой.

Так как полимеры являются диэлектриками, то во время экспонирования на поверхности резиста образуется электрический заряд, осложняющий экспонирование. Чтобы избежать этого, на ре-

зист наносят тонкий слой металла, отводящий заряд. Эту операцию можно исключить, если использовать в качестве электронных резистов соли с переносом заряда [131; пат. США 4338392, 4312935, 4312936],  $\pi$ -донорами в которых являются производные тетратиофульвалена, тетрагетеротетрацена, перилена, бисгетеропирана, тетраметил-*n*-фенилендиамина, а также фталоцианины никеля, меди, железа, кобальта, платины и комплексы порфиринов с переходными металлами.

При экспонировании слоев комплексных галогенидов этих  $\pi$ -доноров, нанесенных вакуумной сублимацией, наблюдается изменение строения субстрата и резкая дифференциация физических свойств участков слоя в результате обратного переноса заряда и удаления галогена; в экспонированных участках остается только  $\pi$ -донор:



В зависимости от свойств  $\pi$ -донора, характеристик электронного излучения и режимов последующих обработок получают негативный (полимеризацией  $\pi$ -донора) или позитивный (сублимацией непolyмеризующегося  $\pi$ -донора или его растворением слабополярным растворителем) микрорельеф. Рельеф имеет четкий край, разрешение лучше 1 мкм. Первоначальный слой — электропроводящий, а полученные негативные структуры — диэлектрики. При экспонировании наблюдают потерю слоев окраски, что делает возможным визуальный контроль. Хлоридные комплексы проявляют чувствительность примерно в 5 раз большую, чем бромидные. Чувствительность может быть повышена уменьшением содержания галогена в слое. В этом случае на слой  $\pi$ -донора перед экспонированием наносят комплекс.

Например, слой бромидов тетратиофульвалена толщиной около 0,5 мкм создают вакуумным испарением при давлении 1 Па и 185—190 °С за 10 мин. Состав слоя соответствует отношению тетратиофульвален : бром = 1 : 0,78. Негативный резист получают при экспонировании электронным пучком (доза  $10^{-4}$  Кл/см<sup>2</sup> при 10 кВ) и проявлении метанолом. Слой резиста тоньше 1 мкм остается без изменений при кипячении в хлорбензоле или диметилсульфоксиде, а также при нагревании до 275 °С в вакууме. При действии гидразина слой, однако, разрушается и полностью удаляется при комнатной температуре за 1—2 мин. Перед экспонированием слой поглощает при 380—550 нм, это поглощение при облучении исчезает. Одновременно падает электрическое сопротивление с 20 до  $10^{-7}$  Ом/см.

Очевидно, на использовании таких материалов может быть основано изготовление масок для фотолитографии (см. раздел VI. 2).

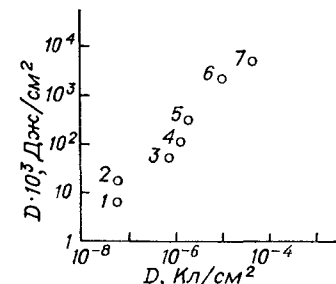
### VII. 3.3. Рентгенорезисты

Существует симбатность между чувствительностью резистов при электронной и рентгеновской литографии (рис. VII. 27). Рентгеновские спектры поглощения могут быть рассчитаны из табличных значений атомных коэффициентов поглощения и эмпирическим

методом определена плотность полимеров по отношению к этому излучению [132]. Различия в способах переноса энергии между электронным и рентгеновским излучением привели, однако, к получению специальных резистов, предназначенных прежде всего для рентгеновской литографии [пат. ФРГ 2520147]. К таким полимерам в первую очередь относятся сополимеры метилметакрилата с метакриловой кислотой, нейтрализованные подходящим основанием, а в некоторых случаях — сополимеры метилметакрилата с солями метакриловой кислоты, полученные прямой сополимеризацией [133].

В большинстве случаев резисты, созданные для электронной литографии, не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к резистам для рентгеновской литографии. В 1977 г. Тейлор описал [пат. США 4061829] хлор- и бромсодержащие полимерные негативные резисты для рентгеновской литографии. Резисты такого типа проявляют хоро-

Рис. VII. 27. Чувствительность резистов к электронному (20 кВ) и рентгеновскому излучению:  
1 — ЭПБ; 2 — сополимер глицидилметакрилата с этилакрилатом; 3 — полиглицидилметакрилат; 4 — поли-1-бутен-сульфон; 5 — поли-2,2,3,3-тетрафторпропилметакрилат (FBM-D); 6 — сополимер метилметакрилата с метакриловой кислотой; 7 — ПММА.



шую чувствительность к рентгеновскому излучению, так как атомы галогенов имеют большую атомную массу и высокий коэффициент поглощения рентгеновских лучей.

В группе полихлоралкилакрилатов лучшую чувствительность показал ПДХПА. Однако он имеет низкую адгезию, недостаточную для использования в литографии. Улучшить адгезию и разрешение удалось, в частности, при смешении ПДХПА с резистом СОР, при содержании последнего 1—20 % (масс.) [пат. США 4225664]. Для улучшения совместимости обоих компонентов ДХПА готовят в виде сополимера с малым содержанием [ниже 2 % (масс.)] глицидилметакрилата или глицидилакрилата. Рентгеновское поглощение атомов хлора лежит вблизи 0,44 нм, что соответствует излучению линии  $L_{\alpha}$  палладия — 0,437 нм, в большинстве случаев используемой в экспозиционных устройствах [пат. США 4061829, 3892973]. Чувствительность этого резиста  $8 \cdot 10^{-3}$  Дж/см². Стойкость к плазменному травлению ( $C_2F_6 : CHF_3 = 60 : 40$ ) относительно хорошая (27 нм/мин). Известны и другие композиции на основе ПДХПА. Наибольший интерес представляют смеси ПДХПА с сополимерами глицидилметакрилата с этилакрилатом, аллилметакрилата с гидроксипропилметакрилатом. Подробно изучена в качестве рентгенорезиста смесь 92,5 % ПДХПА и 7,5 % бис(акрилоилксибутилтетраметилдисиоксана) [134], который проявляется плазмой. Выявлено существенное влияние термического доотверждения слоя резиста на разрешение и чувствительность. Описаны [европ. пат. 0016679, франц. пат. 2461967] тройные сополимеры 2-фтор-, 2-хлор- и

2-бромметилметакрилатов или сополимеры двух из приведенных мономеров, а также тройные сополимеры этил-1-( $\alpha$ -галоген)метакрилата (где галоген — F, Cl или Br), являющиеся хорошими рентгенорезистами.

Чувствительность ПММА к рентгеновскому излучению может быть увеличена по крайней мере на 3 порядка — до  $10^{-3}$  Дж/см<sup>2</sup>, если проводить полимеризацию на подложке. Например, слой ПММА облучают малой дозой, вводят в контакт с парами мономера (акриловой кислоты) и получают после проявления хорошо разрешенный негативный рельеф, образованный новым сополимером. Аналогичный прием возможен и для электронной литографии [135].

В качестве отличного рентгенорезиста описан [пат. США 4330671] сополимер SO<sub>2</sub> с азиридином, чувствительность которого к электронному излучению  $10^{-6}$  Кл/см<sup>2</sup>.

Полихлорметилстирол с  $M_w = 3 \cdot 10^5$ , применяемый в качестве негативного резиста, позволяет достичь высокого разрешения из-за малого рассеяния электронов, а также равномерного распределения поглощенной энергии по глубине. Его термостойкость и стойкость к сухому травлению на уровне соответствующих характеристик позитивных новолачных фоторезистов AZ. Постэкспозиционное фотоотверждение резко уменьшает уход размеров рельефа вплоть до 300°C. Свойства резиста сопоставимы со свойствами хлорметилированного полистирола [136].

Для усовершенствованной рентгеновской литографии описано применение высокочувствительных новолачных резистов с использованием тех же средств проявления, что и для оптической и электроннолучевой литографии [137].

### VII. 3.4. Неорганические резисты

Термин «неорганические резисты» впервые использовал Синклэйр с сотрудниками [138] при изучении Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Облученный потоком электронов материал в этом случае растворяется в 6M HCl несравненно медленнее, чем необлученный, и ведет себя как негативный резист. Чувствительность, однако, по сравнению с органическими резистами гораздо ниже.

Интерес к неорганическим резистам возрос после опубликования ряда работ [139, пат. Великобритании 1151310, 1376836], показавших, что аморфные халькогенидные стекла при облучении УФ-светом или электронным излучением ведут себя как резисты. Пленки GeSe<sub>x</sub> наносят на подложку вакуумным испарением или из раствора и покрывают тонким слоем серебра (около 0,1 мкм) погружением пленки в водный раствор AgNO<sub>3</sub>. Аморфные халькогенидные пленки легко растворяются в водных растворах как неорганических, так и органических оснований. Сразу же после облучения резиста УФ-светом или электронным излучением серебро

диффундирует в матрицу халькогенида, которая при этом становится нерастворимой в основаниях. Материалы, следовательно, ведут себя как негативные резисты. Чувствительность резистов относительно низка ( $8 \cdot 10^{-5}$  Кл/см<sup>2</sup> при 10 кВ), однако контрастность исключительно высока ( $\gamma = 8$ ). Система при экспонировании электронным пучком дает линии шириной 0,3 мкм.

Подобные результаты получил Тай с сотрудниками [140] для системы халькогенидного стекла GeSe<sub>2</sub> с Ag<sub>2</sub>Se в качестве радиационно модифицируемого слоя.  $D_i^r$  таких резистов лежит в интервале  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  Кл/см<sup>2</sup>,  $\gamma > 6$ . Резисты совершенно не набухают, термически стабильны, обладают отличной стойкостью при плазменном травлении. Халькогенидные системы на основе As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> подробно изучены Чангом с сотрудниками [141]. Пленки резистов получают вакуумным испарением, а экспонирование проводят УФ-светом, электронным и рентгеновским излучением. Позже Чанг с сотрудниками [142] модифицировал эти резисты, покрыв халькогенидный слой (около 0,3 мкм) слоем AgCl (около 0,02 мкм). По мнению авторов, при облучении возникает соединение Ag—As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, стойкое в растворах оснований и при плазменном травлении CF<sub>4</sub>. Несмотря на то что система AgCl/As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> имеет большую чувствительность, чем As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, для практиче-

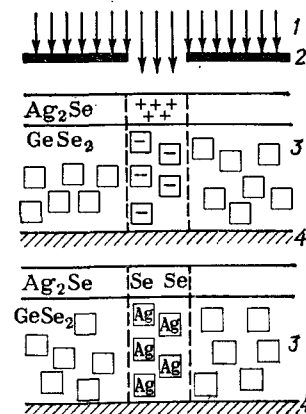


Рис. VII. 28. Изменения в системе Ag<sub>2</sub>Se/GeSe<sub>2</sub> после облучения:  
1 — излучение (УФ, электронное, рентгеновское); 2 — маска; 3 — резист; 4 — подложка.

ских целей эта чувствительность недостаточна. Предполагают [142, 143], что Ag выделившийся при облучении AgCl, диффундирует в слой As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, и образуется газообразный хлор. Ag, реагируя в слое с As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> дает соединение, которое изменяет растворимость халькогенидного стекла. Представление о путях реакций, ведущих к изменению растворимости в системе Ag<sub>2</sub>Se/GeSe<sub>2</sub>, дает рис. VII. 28 (см. также [144]). Для системы Ag<sub>2</sub>S/As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> предложен двухступенчатый процесс проявления, позволяющий улучшить характеристики рельефа и получить хорошо разрешенные линии шириной 30 нм в слое As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> толщиной 70 нм. Этот рельеф легко переносится в слой полиимида при травлении плазмой [145]. Система Ag/As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> использована для получения офсетных печатных форм как в позитивном, так и в негативном варианте [146]. Изучены возможности применения в литографии As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, GeSe<sub>2</sub> совместно с различными содержащими серебро веществами: Ag, Ag<sub>2</sub>S, Ag<sub>2</sub>Se, Ag<sub>2</sub>Te и др. [147]. В пат. Великобритании 1580170 описаны халькогенидные стекла SbS<sub>2</sub> и SbSe<sub>2</sub>, причем в качестве металлического слоя использовались не только Ag, но также Cu и Tl.

## Глава VIII

### МНОГОСЛОЙНЫЕ РЕЗИСТНЫЕ СИСТЕМЫ

Фактором, оказывающим влияние на разрешение, является также топология подложки, которая может иметь рельеф, созданный предыдущими операциями. При оптическом экспонировании происходит интерференция света, отраженного от подложки и краев топологического рельефа. Этот эффект особенно характерен для субмикронной области. При экспонировании пучком электронов наблюдается рассеяние электронов в обратном направлении, что

делает невозможным достижение высоких значений AR. Использование системы мно-

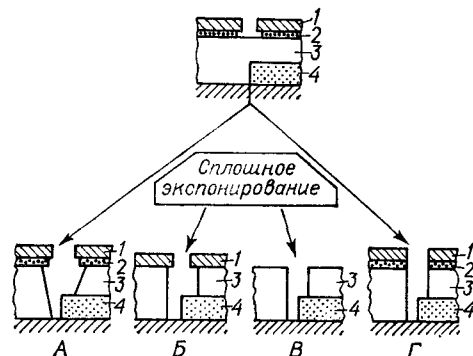


Рис. VIII.1. Литография с МСР при различных обработках планаризационного слоя:

А — ПХТ; Б — жидкостное проявление после сплошного экспонирования с сохранением верхнего слоя; В — то же с удалением верхнего чувствительного слоя; Г — ИХТ; 1 — чувствительный слой; 2 — промежуточный слой (для трехслойной системы); 3 — планаризационный слой; 4 — элемент рельефа подложки.

гослойных резистов (МСР) дает возможность решить эти проблемы, а также улучшить результаты переноса изображения в подложку при использовании обычных резистов [1; пат. США 4394437].

В основе МСР лежит образование относительно толстого слоя планаризационного резиста на поверхности подложки (рис. VIII.1), который затем покрывается слоем чувствительного резиста. После экспонирования и проявления слой чувствительного резиста служит маской при сплошном экспонировании планаризационного слоя. Эта маска называется *Portable Conformable Mask* — прилегающей маской (ПМ), так как точно воспроизводит поверхность планаризационного слоя. В ряде случаев между слоями планаризационного и чувствительного резиста вводят промежуточный слой, который служит маской при травлении. Можно использовать и большее число слоев, придав им соответствующие функции. Толщина планаризационного слоя зависит, помимо прочих факторов, от топологии подложки и обычно лежит в интервале 1—4 мкм. Толщина чувствительного слоя резиста обычно 0,3—0,5 мкм, толщина промежуточного слоя 0,05—0,2 мкм. Система МСР может быть использована как в оптической и электронной литографии, так и в рентгеновской и ионной. Во всех случаях достигают большего разрешения, чем при обычной однослойной технологии.

Использование МСР в оптической литографии имеет особое значение прежде всего для проекционного экспонирования, так как дает возможность свести к минимуму ограничения глубины

резкости однослойных систем и изменения ширины линий, обусловленные разной толщиной пленки резиста на рельефных подложках, а также различиями в интенсивности отраженного от подложки света и связанным с этим интерференционным эффектом. При контактной печати с зазором улучшается качество переноса изображения в результате выравнивания подложки планаризационным слоем и, следовательно, уменьшения непостоянства зазора и толщины слоя чувствительного резиста.

В проекционных системах используется излучение ртутных ламп, имеющее широкие полосы в ближней УФ и коротковолновой видимой области спектра. Если слой резиста толщиной  $d = 2$  мкм с показателем преломления  $n = 1,6$  экспонировать светом с длиной волны 436 нм с помощью объектива, имеющего апертуру  $A = 0,28$ , то глубина резкости  $\Delta z$  такой системы составит  $\Delta z \approx \lambda / 2A^2 \approx \approx 2,7$  мкм, при этом, используя достижимые в реальных условиях оптимальные режимы обработок, удается получать линии шириной  $\lambda / A \approx 1,5$  мкм. Имея в виду, что эффективная оптическая толщина слоя равна  $d/n = 1,25$  мкм, то область допустимых ошибок резкости (устойчивость системы к различному виду отклонений) составляет величину  $\sim 1,5$  мкм. Если же при общей толщине МСР 2 мкм чувствительный слой будет иметь толщину 0,5 мкм, то, очевидно, резко возрастает устойчивость совокупного резистного слоя к различному виду отклонений при общем высоком AR МСР. Такой эффект разделения функций между чувствительным и устойчивым к травлению планаризационным слоем позволяет применять объективы с большей апертурой и тем самым одновременно экспонировать большие площади [2].

Так как при экспонировании однослойного резиста происходит многократное отражение света от подложки и от границы резист — атмосфера, то нижние слои резиста экспонируются в меньшей степени, а после изотропного проявления профиль слоя позитивных резистов в верхних слоях расширен (*overcut*), а у негативных сужен. Разница в ширине проявленных линий на рельефной подложке зависит, следовательно, от толщины слоя резиста, определяемой высотой рельефа подложки. При экспонировании слоев на подложке, которая содержит несколько отражающих слоев ( $\text{SiO}_2$  на поли и монокристаллическом Si), интенсивность отраженного света в результате многократной интерференции зависит от толщины слоев [3]. При помощи системы МСР, особенно при использовании активно поглощающих свет планаризационных слоев, отражение света от подложки исключается, что улучшает качество передачи изображения. Для повышения поглощения в этот слой вводят краситель. Вместо окрашивания между планаризационным и чувствительным слоями рекомендуется использовать слой, поглощающий отраженный свет [4; заявка 59—14639].

Если показатели преломления слоев МСР одинаковы, то будет также образовываться стоячая волна. Эти волны весьма однородны в поперечном направлении и вызывают появление «гребенки» в профиле резиста. Правильно выбранной постэкспозиционной

термообработкой можно сгладить их отрицательное действие. При использовании тонких слоев резиста обычно снижается продолжительность экспонирования, однако у МРС время экспонирования возрастает, так как снимается действие света, отраженного от подложки. Необходимо поэтому, чтобы резист имел повышенную чувствительность.

Несмотря на то что в электронной литографии для достижения субмикронного разрешения используются апертуры меньшие, чем в оптической литографии, и достигается большая глубина резкости, в результате рассеяния электронов наблюдается расширение линий. Обычно используемая фокусировка пучка электронов до сечения радиусом 50 нм может привести к экспонированию участков с линейными размерами порядка нескольких микрометров (эффект близости). Кроме того, имеет место и отрицательное влияние накопления заряда диэлектриком (например,  $\text{SiO}_2$ ). Поскольку рассеяние и отражение электронов возрастает с ростом заряда ядра атомов элементов, входящих в состав подложки, влияние на эти величины Si и Se более ярко выражено, чем влияние органических материалов, состоящих только из углерода, водорода и кислорода, что и достигается в планаризационном слое.

Планаризационный резист ограничивает рассеяние в чувствительном слое резиста электронов, отраженных от подложки. Теоретические расчеты показывают, что этим способом можно получить в слое резиста вертикальное изображение краев с меньшими отклонениями при проявлении [5]. Для исключения влияния заряда, накапливающегося при экспонировании резиста на подложке  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , как и в случае однослойной системы, можно нанести на подложку тончайшие проводящие слои Al или Au, либо сильно легированные полупроводниковые слои Si или Ge. Это, однако, является дополнительной технологической операцией. Для большинства электронорезистов, имеющих чувствительность около  $10^{-6}$  Кл/см<sup>2</sup>, для использования в обычном однослойном варианте требуется высокое значение AR (COP, FBM, PBS, Sel N). Система МРС дает возможность уменьшить длительность экспонирования при использовании тонкого слоя электронорезиста и толстого слоя планаризационного резиста. При этом можно перенести изображение на подложку с очень высоким значением AR, используя резист с низким значением AR.

При использовании в качестве источника рентгеновского излучения синхротрона применение МРС не имеет преимуществ, так как этот источник дает коллимированное излучение, причем можно получить качественный профиль резиста во всем экспонированном поле. Использование МРС, однако, целесообразно при работе с квазиточечными источниками рентгеновского излучения. Определяющим фактором в этом случае является чувствительность резиста, а также возможность коррекции косо го профиля рельефа резиста, который образуется, когда линейные размеры экспонируемого участка сравнимы с расстоянием источника до подложки [6]. Квазиточечные источники рентгеновского излучения работают

в области длин волн 0,1—1 нм при 3—20 кВт. В этих условиях можно использовать приемлемые по длительности экспозиции — 60 с при дозе  $5 \cdot 10^{-3}$  Дж/см<sup>2</sup>. Такие резисты, как ПММА и FBM, вследствие малой чувствительности, требуют экспозиционной дозы 1 Дж/см<sup>2</sup> и 50 Дж/см<sup>2</sup> и создают изображение при малом AR [7]. ПДХПА в смеси с сополимером глицидилметакрилата с этилакрилатом, а также с N-винилкарбазолом и политетрафторпропилметакрилатом при толщине слоя 0,2 мкм требует для экспонирования дозу около 10 Дж/см<sup>2</sup> [6], что при использовании МРС обеспечивает достаточное AR. При косом пучке излучения из точечного источника края резиста на границах экспозиционного поля также косые (см. рис. I.23). Это ухудшает передачу ширины диагональных линий в предельных по разрешению структурах. Использование трехслойного МРС этот недостаток сводит к минимуму. Промежуточный слой можно травить изотропно, а нижний слой планаризационного резиста — анизотропно.

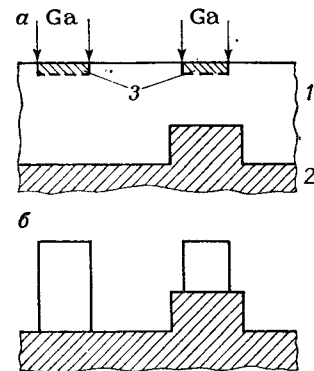


Рис. VIII.2. Образование ПМ для ИХТ при введении  $\text{Ga}^{3+}$  в толстый слой чувствительного резиста: а — система после введения галлия; б — рельеф после ИХТ; 1 — полимерный чувствительный резист; 2 — рельефная подложка; 3 — слой с галлием.

При экспонировании резиста ионами не наблюдается эффекта близости, так как ионы значительно тяжелее и путь их пробега в резисте и подложке зависит от типа ионов и их энергии. Легкие ионы, такие, как  $\text{H}^+$  и  $\text{He}^+$ , могут иметь пробег около 1 мкм, однако у более тяжелых ионов, таких, как  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Ga}^{3+}$ , пробег составляет сотни нанометров. Так как при действии ионов могут нарушиться полупроводниковые свойства подложки, использование МРС может обеспечить высокое качество экспонирования тонкого слоя чувствительного резиста, причем слой планаризационного резиста служит буфером для предотвращения действия ионов на подложку. Кроме того, можно образовать нужный изоляционный барьер, используя толстый слой чувствительного резиста и прямо ввода в него ионы при экспонировании [8]. Если соединения, образованные этими ионами (например,  $\text{Ga}^{3+}$ ), устойчивы при ИХТ, непосредственно образуется собственно ПМ и можно достичь эффективности МРС при использовании однослойного резиста (рис. VIII.2).

Как только стало ясно, что полупроводниковая память может превзойти систему памяти на магнитных доменах как с точки зрения технологии, так и стоимости, возникла необходимость в разработке методов изготовления субмикронных элементов и контроля ширины линий на рельефных поверхностях кремниевых подложек. Первоначально системы МРС были использованы для контролируемого изготовления узких линий при помощи образования ин-

версного профиля резиста («взрывная» литография, *lift-off*). Принцип взрывной литографии состоит в анизотропном напылении слоя Al на экспонированный и проявленный слой резиста, причем на открытых местах подложки образуются линии, ширина которых определяется шириной окон у наружной поверхности резиста. При этом резко уменьшается расширение профиля элементов (линий) у поверхности подложки. Металл, напыленный на поверхность резиста, затем удаляется вместе с резистом при последующем снятии слоя резиста растворителем. С помощью этой техники недавно удалось получить рельефное изображение с шириной линий 10—20 нм [9].

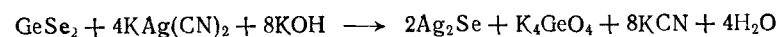
Для взрывной литографии использовали сначала трехслойную систему [пат. США 3873361; яп. заявка 58—151023, 58—151021]. Нижний планаризационный слой был образован сшитым негативным резистом KTFR или предварительно сильно отвержденным позитивным резистом AZ-111. В качестве промежуточного слоя использовался неорганический материал (преимущественно Al, Si, SiO, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и MgO [2, 10]), напыленный в вакууме. Верхним слоем служили обычные резисты [11]. После образования рельефа в верхнем слое проводили мокрое травление промежуточного неорганического слоя, а затем травление планаризационного слоя кислородной плазмой или ИХТ. Значительное упрощение было достигнуто при использовании ПДМС в качестве промежуточного слоя, преимущество которого состоит в возможности нанесения из раствора в бутилацетате [12; пат. США 4004044]; кроме того, ПДМС устойчив при ИХТ и благодаря прозрачности при толщине слоя до 0,15 мкм дает возможность, в отличие от неорганического слоя, легкого совмещения при экспонировании. Этот метод называется *Spin-on-Resin-Glass*.

В двухслойной системе для электронной литографии в качестве чувствительного или планаризационного слоя используются сополимеры метилметакрилата с метакриловой кислотой и двойное проявление. Сначала обрабатывают проявителем верхний слой резиста, причем проявитель составляют так, чтобы планаризационный слой растворялся значительно медленнее и нарушалась только поверхность раздела фаз за счет набухания. Для достижения чувствительности по крайней мере  $3 \cdot 10^{-5}$  Кл/см<sup>2</sup> необходимо использовать этот сополимер в качестве верхнего слоя. Затем проводят изотропное ПХТ планаризационного слоя, поэтому эта двухслойная система называется *wet-etch PM* [13; пат. США 4024293] (см. рис. VIII. 1).

Использование двухслойной системы для коротковолновой УФ-литографии основано на том, что позитивные резисты типа AZ-1350 сильно поглощают в коротковолновой области УФ-спектра и эта область может быть использована как рабочая для резистивной маски на планаризационном слое ПММА [14]. Систему можно использовать и для электронной литографии [15]. Слой позитивного резиста сначала экспонируют пучком электронов, например, дозой  $3 \cdot 10^{-5}$  Кл/см<sup>2</sup> при 25 кВ или «обычным» УФ-светом, а после проявления экспонируют целиком коротковолновым УФ-излучением. После сплошного экспонирования проявляют планаризационный слой, на котором слой резиста AZ-1350 может быть сохранен или удален путем подбора проявителя (см. рис. VIII. 1, Б, В). Это достигается при использовании в качестве проявителя соответственно толуола или метилизобутилкетона. Рекомендуется удалять возникший на границе фаз слой кислородной плазмой, особенно при экспонировании пучком электронов. Для снятия интерферен-

ционных эффектов после экспонирования УФ-светом рекомендуется нагрев.

Халькогенидное стекло GeSe, чувствительность которого повышена серебром, нанесенное на планаризационный органический слой, способно образовывать высококачественную маску для ИХТ [16]. Эта система позволяет достичь высокого разрешения, получить очень четкие края профиля резиста, а следовательно, и высокую точность передачи линий. Принцип системы состоит в вакуумном нанесении на планаризационный слой ПММА толщиной 2,5 мкм слоя Ge—Se толщиной 0,2 мкм. Повышение чувствительности этого слоя достигается введением серебра, что осуществляют сухим способом — напылением Ag или Ag<sub>2</sub>Se, либо, что предпочтительно, «мокрым» способом — действием раствора KAg(CN)<sub>2</sub> согласно уравнению [17]:



В процессе экспонирования серебро проникает в слой Ge—Se. С неэкспонированных участков Ag<sub>2</sub>Se удаляют раствором KI/KI<sub>3</sub> образующим растворимый комплекс KAgI<sub>2</sub>. Стекло Ge—Se с этих участков удаляется раствором NaOH, содержащим ионы S<sup>2-</sup>. В органическом слое можно затем создавать окна с помощью ИХТ в кислородной плазме, при этом Ge—Se служит маской. При введении Ag в слой Ge—Se в процессе экспонирования повышается оптическая плотность пленки Ag<sub>2</sub>Se. При этом, как и в случае обычных органических резистов, постепенно увеличивается экспозиция экспонируемых областей. В результате образования градиента концентрации Ag на краях изображения Ag может при засветке из неэкспонированного слоя диффундировать в экспонированные области. Хотя это и может привести к снижению пропускания в результате повышения концентрации Ag, однако в результате улучшается четкость краев, что наблюдается у линий шириной не более 0,5 мкм. Непрозрачность слоя Ag<sub>2</sub>Se/(Ge—Se) для УФ-света исключает влияние отраженного от рельефной подложки света и, наоборот, пропускание света длиной волны более 500 нм дает возможность легкого оптического контроля совмещения.

Двухслойная полисилоксановая система, предназначенная для ИХТ, основана на одновременном использовании нескольких положительных свойств поливинилметилсилоксана [2, 18]: а) высокой чувствительности при экспонировании пучком электронов; б) высокой чувствительности при экспонировании светом с длиной волны 220 нм; в) стойкости при ИХТ; г) возможности нанесения этого полимера из раствора на планаризационный резист (обычно AZ-1350 или AZ-1350J). Ниже указана последовательность операций при использовании двухслойной полисилоксановой системы: 1) нанесение центрифугированием на подложку из раствора слоя планаризационного резиста толщиной 2,5—3 мкм; 2) предэкспозиционная термообработка (200 °С); 3) нанесение центрифугированием из раствора слоя полисилоксана толщиной 0,25—0,3 мкм на слой планаризационного резиста; 4) экспонирование пучком электронов или УФ-светом с длиной волны 220 нм; 5) проявление полисилоксанового слоя растворителем; 6) ИХТ планаризационного слоя. Система позволяет достичь AR = 6. Для этой же цели рекомендован и хлорметилированный полидифенилсилоксан [19].

Современные трехслойные системы для ИХТ подобны системам, используемым для взрывной литографии, и пригодны для всех известных способов экспонирования [20]. В качестве маски, стойкой к ИХТ, можно использовать промежуточный слой  $\text{SiO}_2$ , нанесенный на планаризационный резист [21]. Маска удовлетворительна для получения рельефов на  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , полисилоксане, фосфорно-кремниевых стеклах и алюминии. В ПМ, пропускающей коротковолновое УФ-излучение, можно вместо  $\text{SiO}_2$  использовать алюминий [22], что, однако, исключает ИХТ. Предложена система фоторезист/ $\text{As}_2\text{S}_3$ /ПММА [23].

В последние годы системы МСР развивались в двух направлениях: создание ПМ для ИХТ (I) и для экспонирования коротковолновым УФ-излучением (II):

|                 |       |                         |             |                |
|-----------------|-------|-------------------------|-------------|----------------|
| Число слоев     | 2     | 2                       | 2           | 3              |
| Материал маски* | Ge—Se | HC                      | Сополимер** | Si             |
| Назначение ПМ   | II    | II                      | II          | I              |
| Литература      | [16]  | [29]                    | [28]        | [24, 25]       |
| Число слоев     | 3     | 3                       | 3           | 3              |
| Материал маски* | Ge    | $\text{Si}_3\text{N}_4$ | Ge—Se       | $\text{SiO}_2$ |
| Назначение ПМ   | I     | I                       | I, II       | I              |
| Литература      | [25]  | [26]                    | [28]        | [27]           |

\* Среднего слоя в 3-слойной системе.

\*\* Полистирол, модифицированный тетрагидрофураном.

Отметим некоторые особенности МСР. Использование кремния в качестве промежуточного слоя имеет ряд преимуществ: работа с ним безопасна и не возникают проблемы с загрязнением подложки; он образует маску, стойкую к ИХТ в кислороде, и непрозрачен при экспонировании в коротковолновой УФ-области, в то время как при 500 нм полностью прозрачен; однако слой кремния может быть легирован для повышения электрической проводимости и ограничения влияния заряда при экспонировании пучком электронов [30].

Если использовать в качестве промежуточного слоя пленку полимера +  $\text{SiO}_2$ , то в него можно ввести краситель и тем самым улучшить все показатели процесса [31]. Нанесение полисилоксана центрифугированием [27] позволяет исключить плазменное нанесение слоя  $\text{SiO}_2$ , что упрощает технологию.

С целью совершенствования систем МСР для экспонирования коротковолновым УФ-светом стали применять новые лампы низкого давления на основе кадмия, которые дают требуемую область излучения и работают с эффективностью, в 10 раз превышающей эффективность ксеноно-ртутных ламп [28]. Кадмиевая лампа мощностью 100 Вт способна дать 10 % мощности в коротковолновой (200—300 нм) области, причем в отличие от ртутной лампы, не излучает в области 254 нм. Такие кадмиевые лампы позволяют использовать HC для получения ПМ, работающих в этой области спектра.

Другим подходящим источником для сплошного экспонирования в коротковолновой УФ-области являются мощные импульсные

микроволновые ртутные лампы. Эти лампы в коротковолновой УФ-области дают 8-кратную мощность по сравнению с обычными ртутными лампами [28]. В результате специфических геометрических ограничений части лампы, в которой возникает УФ-излучение, можно, однако, использовать только 15 % этой мощности. Микроволновые ртутные лампы дают стабильный световой поток в течение длительного времени (за 500 ч службы мощность снижается лишь на 10 %) и выходят на рабочий режим за 3 с.

Система с использованием полистирола, модифицированного замещенным тетрагидрофураном, в качестве негативного электронорезиста и ПММА в качестве планаризационного слоя для коротковолновой УФ-области основана на разнице в чувствительности этого полимера ( $1 \cdot 10^{-5}$  Кл/см<sup>2</sup>) и ПММА ( $8 \cdot 10^{-5}$  Кл/см<sup>2</sup>) [29]. Экспонирование такого полимера, который не образует с ПММА межфазного подслоя, не оказывает влияния на свойства ПММА. Полученную при проявлении маску можно использовать для экспонирования коротковолновым УФ-светом. Слой этого полимера толщиной 0,3 мкм позволяет работать с  $\text{AR} \approx 2,7$ .

Специальной модификацией однослойного резиста можно приблизиться к технологическим решениям, достигаемым с помощью двухслойных систем. Модификация состоит в снижении скорости растворения поверхностного слоя резиста или в использовании резиста с подходящей оптической плотностью и чувствительностью, который способен образовывать рельеф, имеющий профиль, показанный на

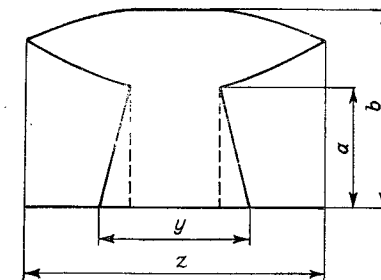


Рис. VIII. 3. Схематическое изображение профиля позитивного резиста AZ, экстрагированного хлорбензолом, с уширенным поверхностным слоем [уширение =  $(z - y)/2$ ].

рис. VIII. 3. В первой системе используется обычный хинондиазидный позитивный резист, который перед или после экспонирования смачивают хлорбензолом так, чтобы глубина проникновения ( $b - a$ ) составляла 0,3 мкм при общей толщине слоя ( $b$ ) 1 мкм [32, пат. США 4212935; яп. заявка 58—145133]. Экстракция низкомолекулярных компонентов HC хлорбензолом снижает скорость растворения поверхностного слоя резиста при проявлении и образованный профиль (см. рис. VIII. 3) можно затем использовать во взрывной литографии. Если слой резиста толщиной около 0,3 мкм достаточен в качестве маски для сухого травления, можно провести анизотропное сухое травление подложки или взрывную литографию [33]. В другой системе используется негативный резист MRS, содержащий одновременно компоненты, чувствительные в коротковолновой и средневолновой областях УФ-спектра [34], причем его чувствительность и поглощение выше в области коротковолнового УФ-излучения. У этого резиста из-за малой глубины проникновения коротковолнового УФ-света дости-

гается высокое разрешение в поверхностной части слоя; излучение же с большей длиной волны проникает в нижние слои и обеспечивает достаточно высокое значение AR. В результате создается профиль рельефа, как и в предыдущей системе с хлорбензолом.

Тщательное изучение планаризационного слоя с использованием механического глубиномера показало, что наибольший собственн планаризационный эффект наблюдается при использовании ПММА с ММ около 33000 [2]. Поскольку контрастность ПММА как позитивного резиста повышается с ростом его ММ, это необходимо учитывать при выборе ММ планаризационного резиста.

В результате использования тонких слоев чувствительного резиста с целью получения более точного переноса изображения система МСР оказывается более уязвимой по критерию пористости. Для определения числа пор проводят следующие операции. В производстве МДП-транзисторов наносят на проводник пленку  $\text{SiO}_2$  толщиной 35 нм и создают МСР в соответствии с полной технологической схемой, за исключением экспонирования. Диоксид кремния затем травят в местах дефектов мокрым или сухим (плазма  $\text{CF}_4$ ) способом. После этого резист удаляют, а на поверхность  $\text{SiO}_2$  наносят кружки алюминия диаметром 0,8 мм, подавая на них последовательно напряжение 1,5—3,0 В на 1 см. В качестве меры пористости используют отношение общего числа замыканий к общей площади алюминиевых кружков. Этот метод может быть использован для оценки вклада каждой технологической операции в создание пористости. Оказалось, что пористость обусловлена дефектами в слое чувствительного резиста AZ, но не дефектами в планаризационном слое ПММА [2]. При использовании органосилоксанов в качестве промежуточного слоя пористость составила  $3 \text{ см}^{-2}$ , которая столь мала, что не оказывает влияния на последующие технологические процессы.

Важной проблемой системы МСР является возникновение межфазного подслоя (вуали) между планаризационным и чувствительным слоями в двухслойной системе и между промежуточным полисилоксановым слоем и планаризационным слоем, а также чувствительным слоем в трехслойной системе.

В системе AZ/ПММА возникновение межфазного подслоя является диффузионным процессом, который усиливается с повышением температуры предэкспозиционной термообработки и концентрации резиста при постоянной частоте вращения центрифуги в операции формирования слоев. С ростом скорости центрифугирования толщина межфазного слоя уменьшается. Опытным путем сначала выбирают оптимальную температуру предэкспозиционной термообработки, а потом концентрацию резиста и частоту вращения центрифуги. Оптимизация проявителя состоит в использовании растворителя, который при проявлении планаризационного слоя одновременно немного растворяет и рельефный слой. При этом может быть обеспечено удаление межфазного подслоя. Планаризационный слой должен быть перед нанесением полисилоксана предварительно отвержден при  $200^\circ\text{C}$  так же, как и полисилоксановый слой

перед нанесением слоя чувствительного резиста с тем, чтобы избежать межфазного смешения и растрескивания силоксанового слоя.

При сухом травлении на поверхности подложки могут оседать остатки электродов. Чтобы избежать этого, кроме поддержания абсолютной чистоты камеры для травления резиста или проведения травления подложки и резиста в разных камерах, можно покрывать все экспонированные проводящие поверхности на подложке диэлектриком, например фоторезистом. Удаление осадков проводят ополаскиванием подложек в растворителе и слабым мокрым травлением с последующим ополаскиванием.

Вместо жидкостного проявления рекомендуется применять сухой процесс — создавать на полисилоксане после его экспонирования пучком электронов резистный рельеф в результате полимеризации мономера из газовой фазы на активированных участках [35].

Причиной ряда дефектов может быть возникновение напряжений в разных слоях, что проявляется прежде всего у трехслойных систем, содержащих промежуточный слой; с этой точки зрения особенно невыгоден слой Ti.

Удовлетворительные результаты при использовании МСР достигаются лишь в случае хорошего совмещения. При сплошном коротковолновом УФ-экспонировании чувствительный резист должен проявлять высокую поглощающую способность, что необходимо для достижения высокого контраста, и одновременно быть прозрачным для света, предназначенного для контроля совмещения. С этой точки зрения вполне удовлетворительными являются резисты, содержащие в качестве полимерной основы кремнийорганические полимеры или НС, непрозрачные для коротковолнового УФ-света, но прозрачные для света с большей длиной волны. Удовлетворительной является также и система Ge—Se [1].

Контроль полученного изображения в слое чувствительного резиста при экспонировании с помощью видимого света затруднен из-за малой толщины слоя и его прозрачности. Для измерения ширины линий при помощи электронно-оптических приборов необходима высокая контрастность и толщина линий. Поэтому применять эти приборы для контроля изображений не удастся. Вообще оптимальная методика контроля до сих пор не разработана. Для определения параметров проявления планаризационного резиста можно, однако, использовать типовые приемы, способные регистрировать окончание процесса проявления. Так, для системы МСР применяют методику определения конца проявления слоя резиста в крайней точке, экспонированного дозой, двойной по сравнению с оптимальной (*Double Exposure End Point Detection, DEEPDET*) [36].

Удаление органических слоев всех типов после травления подложки можно проводить в кислородной плазме при условии, что поверхность слоя резиста не была сильно модифицирована введением ионов при травлении. В противном случае лучше применять кислотную смесь ( $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—HNO}_3$ ).

Создание рельефов субмикронных размеров приведет к услож-

нению всего литографического процесса, к увеличению числа технологических операций и к повышению требований к резистам и приборам. Преимуществом однослойных систем является прежде всего простота процесса, состоящего из 4 операций, включая проявление. Даже при использовании хлорбензола в качестве ингибитора растворения поверхностного слоя резиста добавляется всего две операции. Для двухслойных систем с мокрым проявлением или ИХТ необходимо уже 7 технологических операций, система Ge—Se требует 8 операций. Достоинством модифицированных однослойных систем является возможность достижения хорошего разрешения и высокого AR при использовании обычного экспозиционного устройства.

Поскольку выбор материалов для однослойной системы существенно ограничен взаимоисключающими требованиями, дальнейшее улучшение чувствительности этих систем будет зависеть от создания новых материалов. Ограничение влияния стоячей волны при фотолитографии, эффекта близости в электронной литографии, косоуго профиля в рентгеновской литографии или малого пробега ионов в ионной литографии возможно только при использовании MCR [29]. Наиболее перспективными представляются двухслойные системы, хотя трехслойные системы и более универсальны, до сих пор неизвестно, будут ли высокие затраты на их создание окупаться стоимостью конечных изделий.

Недавно созданный при помощи так называемой методики CEL (Contrast Enhanced Lithography) MCR дает возможность расширить фотолитографию на создание элементов субмикронных размеров. При этом методе для повышения контрастности промышленных позитивных резистов используется снижение пороговой светочувствительности  $S_{пор}$ , что достигается нанесением на позитивный резист тонкой пленки (около 0,2 мкм), содержащей вещество, поглощающее в области экспонирующего света ( $\sim 436$  мкм).

При экспонировании происходит постепенное повышение прозрачности пленки и за обычное время слой резиста экспонируется главным образом в середине прозрачного участка шаблона, а на краях этого участка слой резиста не получает дозы, отвечающей  $S_{пор}$  (см. рис. 1.8). Результатом является резкое сужение линий образованного рельефа до предела, определяемого длиной волны света. Использование третьего противоореального слоя между подложкой и резистом дает возможность применять эту систему и на отражающих подложках. Увеличение числа технологических операций и в некоторой мере длительности экспонирования компенсируется возможностью изготовления рельефа с разрешением 0,45 мкм на промышленных фоторезистах с применением обычных проекционных устройств без существенных дополнительных капиталовложений. Этот метод в ближайшее время предполагают внедрить в технологическую практику, его разработка является доказательством того, что еще не в полной мере использованы возможности фотолитографии [37].

## ПРИЛОЖЕНИЕ. ПРОМЫШЛЕННЫЕ ФОТОРЕЗИСТЫ

В настоящее время наиболее широко изготавливаются и применяются составы (табл. 1—5), которые в основном обеспечивают запросы полупроводникового приборостроения и полиграфии [1—5]. Область их применения не исчерпывает потенциальных возможностей состава. Приведенные ниже параметры отвечают усредненным показателям при их традиционном использовании.

Негативные фоторезисты, выпускаемые в СССР (см. табл. 2), относятся к азидо-содержащим (например, ФН-11, ФН-11К, ПЦГД), циннаматым (например, ФН-57К), фотополимерным (ФПС). Кроме того разработаны и другие материалы, например, фотополимерные составы «Фотосет» или отличающийся великоколепными фототехническими параметрами ФСН [6]. Найденные константы фотолитиза и термолитиза ФН-11 и ФН-57К позволяют оптимизировать их применение [7]. Резисты ФН-11, ФН-11К имеют большую разрешающую способность по сравнению с фоторезистом ФН-57К и устойчивы в кислотах и щелочах.

Негативные фоторезисты чехословацкого производства приведены в табл. 3. Композиция SCR-3,1 подходит для слоев толщиной 3—5 мкм и репродукции элементов размером более 20 мкм, может использоваться для образования рельефных элементов на металлической фольге. Композиция SCR-3,2 подходит для получения слоев толщиной 1,5—3 мкм, разрешающая способность 10—30 мкм, может наноситься окуном. Резист SCR-3,3 разрешающая способность 10—30 мкм, может наноситься окуном. Резист SCR-3,4 пригоден для травления  $SiO_2$ , оптимальная толщина слоя 0,8—1 мкм. Резист SCR-7,1 тщательно очищен, имеет минимальную зольность, рекомендуется для создания полупроводников, особенно на кремнии. Композиция SCR-7,1р создана специально для травления кремния в производстве мощных транзисторов, подходит для травления до глубины 50 мкм, устойчив в агрессивных травильных растворах; оптимальная толщина слоя 6—8 мкм. Резист SCR-7,2 тщательно очищен, имеет минимальную зольность, пригоден для быстрого травления алюминия горячей концентрированной фосфорной кислотой и далее для травления  $SiO_2$ . Резист SCR-7,3 имеет повышенную адгезию в толстых слоях, стабилизирован для долговременной обработки в кислородной атмосфере, допускает нанесение окуном; можно проявлять в парах трихлорэтилена, подходит для травления подложки на большую глубину. Фоторезисты следует хранить в темной стеклянной посуде при 10—20 °С. После нанесения слой резиста 5—10 мин сушат при комнатной температуре, а затем 10—30 мин при 60—80 °С. Дотверждение проводят при 80—150 °С в зависимости от агрессивности используемого травителя.

Из позитивных резистов композиция SCR-5 отличается высокой разрешающей способностью; используется в микроэлектронике; разводится в отношении 1:1. Композиция SCR-9 рекомендуется для серийного производства многослойных печатных плат с металлизированными отверстиями; оптимальная толщина 5—10 мкм; наносится поливом, большая вязкость резиста предотвращает затекание в отверстия. Резист SCR-11 отличается хорошей адгезией к металлическим поверхностям, рекомендуется для образования элементов с разрывами в полупроводниковой технологии при травлении Al, Cr и  $SiO_2$  порядка 1 мкм; оптимальная толщина слоя 1—2 мкм; проявляется в проявителе для SCR-9, разведенном деионизованной водой в отношении 1:4.

Один из выпускаемых в США негативных фоторезистов (табл. 4) KPR (Kodak Photoresist) производится нескольких типов для получения пленок различной толщины, первоначально предназначался для полиграфии, может использоваться в производстве печатных плат. KPR и KPR-2 подходят для создания тонких слоев, KPR-3 — для травления аналогично толстым слоям. Резист KPL (Kodak Photosensitive Lacquer) применяется аналогично KPR, но имеет в 4 раза большее содержание сухого вещества и растворяется в значительно более летучих растворителях; дает более толстые пленки, применим для травления толстых слоев. Резист KOR (Kodak Ortho Resist) предназначен для ускоренного экспонирования, отличается повышенной светочувствительностью к зеленой части спектра. Композиция KMER (Kodak Metal-etch Resist) рекомендуется для тонких слоев; характеризуется высокой разрешающей способностью; различные марки имеют несколько отличающиеся состав и чистоту; предназначается для глубокого травления оксидов и металлов, таких как Mo, Ta, Ni, Cr, Al, Cu и нержавеющей сталь; отличается стойкостью к действию большинства травителей. Резист KTRF (Kodak Thin Film Resist) обладает очень хорошей адгезией к металлическим и оксидным слоям; устойчив к кислотам с сильным окисляющим действием и щелочным растворам. Microneg — исключительно чистый фоторезист (фильмован через поры 0,5 мкм), производимый в нескольких вариантах, различающихся по вязкости; равномерная толщина слоя достигается нанесением центрифугированием при 4000—7000 об/мин; сушат при 70—90 °С в течение 10—20 мин. Резист Waucol IC подобен резисту KTRF, перед нанесением фильтруется через поры 0,5 мкм. Micro-Image Isopore дает очень хорошее разрешение, разбавлением можно изменять вязкость в пределах от 10 до 500 мПа·с; максимальный размер твердых частиц 0,2 мкм; влияние кислоты до некоторой степени подавлено.

Один из выпускаемых в США позитивных фоторезистов (табл. 5) AZ-1350 подходит для создания рельефов с тонкими линиями в тонких слоях. AZ-1350H подобен AZ-1350, но имеет более высокое содержание сухого вещества и дает более толстые слои; пригоден для создания рельефа с элементами 2,5 мкм, рельеф отличается минимальным подтравливанием. Резист Micro-Image Isofine и растворы для его обработки фильтрованы через поры 0,2 мкм, при проекционной технике — до 2 мкм; имеет хорошую адгезию к  $SiO_2$ , Al, Cr, Cu и другим металлам; устойчив к травителям. Резист Microline, PR-102 перед нанесением фильруется через поры 0,25 мкм; пригоден для создания рельефов с размерами элементов 2,5 мкм.

Фоторезисты серий AZ-1300, AZ-1400, AZ-100, AZ-300 предназначены главным образом для стандартной фотолитографии в УФ-области 360—450 нм, причем типы AZ-1300 особенно подходят для производства полупроводниковых интегральных схем и солнечных батарей. Тип AZ-111 кроме производства полупроводников используется для изготовления печатных форм. Типы AZ-1400 особенно подходят для производства шаблонов и видеодисков.

ТАБЛИЦА 1. Позитивные фоторезисты, производимые в СССР [1, 2]

| Марка фоторезиста            | Массовая доля сухого вещества, % | Кинематическая вязкость, мкм <sup>2</sup> /с | Минимальный размер элемента/толщина слоя, мкм/мкм | Применение (ПТ — планарная технология)                                                                                                                                                                      |
|------------------------------|----------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ФП-383<br>ФП-РН-7            | 19,0—21,0<br>19,0—22,0           | 7,0—7,5<br>2,1—2,6                           | 4,5/1,0<br>2,0/0,9                                | ПТ, ИС                                                                                                                                                                                                      |
| ФП-РН-7-2<br>ФП-330<br>ФП-14 | 23,0±1,5<br>25,0                 | 2,5—3,5<br>6,0—6,3<br>4,2±0,1                | 2,5—3,0/1,0—2,0<br>1,0/1,0±0,1                    | ПТ, ИС; повышенная адгезия к фосфор- и борсиликатным стеклам<br>ПТ, ИС с рельефной поверхностью<br>ПТ, БИС со сложной поверхностью; нанесение пульверизатором<br>Высокомощные транзисторы, ПТ, металлизация |
| ФП-25                        | 30±2,0                           | 52,0—75,0                                    | 2,0—20,0/1,5—10,0                                 | Тонкослойные интегральные схемы, би- и триметаллические офсетные формы                                                                                                                                      |
| ФП-27-18БС<br>ФП-29          | 30±2,0                           | 18,5±1,5<br>70,0—85,0                        | 2,0—10,0/0,5—30,0                                 | ПТ, БИС со сложным рельефом поверхности, монометаллические офсетные формы; применяются при сухом плазмохимическом травлении оксида                                                                          |
| ФП-351К                      | 31,0±2,0                         | 55±5                                         | 2,0—3,0/2,5—2,5                                   | Контактная и проекционная фотолитография                                                                                                                                                                    |
| ФП-051Т                      | 29,0±1,0                         | 20,0±5,0                                     | 2/0,1,3—1,5                                       | Хромовые фотомаски                                                                                                                                                                                          |
| ФП-051Ш<br>ФП-051М<br>СК-17  | 25,0±1,0                         | 8,0±1,1                                      | 1,0/0,9—1,0<br>—/0,7—0,8<br>0,13/—                | Дифракционные решетки, голография                                                                                                                                                                           |
| ФП-РН-27В                    | 21,0—24,0                        | 2,5—3,5                                      | 2,5/1,0±0,2                                       | Прецизионные процессы фотолитографии                                                                                                                                                                        |
| ФП-РН-27В-2                  | 25,0—27,0                        | 3,5—4,5                                      | 25/1,6±0,2                                        | Использование на полупроводниковых подложках с рельефом и для микросхем с высокой степенью интеграции                                                                                                       |
| ФП-617                       | 30,0                             | 22,0—24,0                                    | 2,0/1,0±0,1                                       | Фотошаблоны по хрому и диоксиду кремния, БИС                                                                                                                                                                |
| ФП-626                       | —                                | 22,0±2,0                                     | 2,0/1,0±0,1                                       | Изготовление железоокисных фотошаблонов контактным и проекционным способами, ИС                                                                                                                             |
| ФП-636                       | 18,0±2,0                         | —                                            | —                                                 | —                                                                                                                                                                                                           |

ТАБЛИЦА 2. Негативные фоторезисты, производимые в СССР [1, 2]

| Марка фоторезиста          | Массовая доля сухого вещества, % | Кинематическая вязкость, мкм <sup>2</sup> /с | Область спектральной чувствительности, нм | Минимальный размер элементов/толщина слоя, мкм/мкм | Применение; особенности составов                                                                                                                                                                                                                                 |
|----------------------------|----------------------------------|----------------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| СПФ-2-20, тип 1            | —                                | —                                            | —                                         | 2,0/20,0                                           | Производство печатных плат; пленочный трехслойный фоторезист синего цвета<br>Для нанесения на печатные платы с рельефом проводящих элементов толщиной до 60 мкм (тип 1), до 80 мкм (тип 2) и до 100 мкм (тип 3). Пленочный трехслойный фоторезист зеленого цвета |
| СПФ-2-40, тип 2            | —                                | —                                            | —                                         | 2,5/40,0                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| СПФ-2-60, тип 3            | —                                | —                                            | —                                         | 3,3/60,0                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| СПФ-3, тип 1               | —                                | —                                            | —                                         | 300,0±30,0/60                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| СПФ-3, тип 2               | —                                | —                                            | —                                         | 300,0±30,0/80                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| СПФ-3, тип 3               | —                                | —                                            | —                                         | 300,0±30,0/90                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| ФН-5ТК<br>ФН-11К<br>ФН-11К | 15,0±1,0                         | 32,0—34,0<br>7,0—7,0                         | 260—460<br>310—480<br>310—480             | 10,0/1,5—2,0                                       | Светочувствительный защитный материал, химические и электрохимические процессы в производстве печатных плат, форм                                                                                                                                                |
| ФН-4ТВ<br>ПЦГД-ФН-1        | 15,0—1,0                         | 30,0±2,0                                     | 310—480<br>300—425                        | 1,0—1,5/0,6—0,8                                    | —                                                                                                                                                                                                                                                                |

ТАБЛИЦА 3. Фоторезисты, производимые в ЧССР [8]

| Тип фоторезиста * | Динамическая вязкость, мПа·с | Массовая доля сухого вещества, % | Плотность, г/см <sup>3</sup> |
|-------------------|------------------------------|----------------------------------|------------------------------|
| Негативные        |                              |                                  |                              |
| SCR-3.1           | 250—300                      | 28—29                            | 0,90                         |
| SCR-3.2           | 90—110                       | 21—22                            | 0,89                         |
| SCR-3.3           | 40—50                        | 16—17                            | 0,89                         |
| SCR-3.4           | 25—30                        | 15                               | —                            |
| SCR-7.1           | 800—1200                     | 22—24                            | 0,88                         |
| SCR-7.1p          | 600—800                      | 28                               | —                            |
| Позитивные        |                              |                                  |                              |
| SCR-7.2           | 300—500                      | 17—19                            | 0,88                         |
| SCR-7.3           | 70—90                        | 18—19                            | 0,88                         |
| SCR-5             | 6—7                          | 23—27                            | —                            |
| SCR-9             | 400—500                      | 25                               | —                            |
| SCR-11            | 17—21                        | 25—26                            | 1,04                         |

\* SCR — сокращение чешских слов *složlivitý roztok* — светочувствительный раствор.

ТАБЛИЦА 4. Некоторые негативные фоторезисты, производимые в США [8]

| Тип фоторезиста      | Динамическая вязкость при 25 °С, мПа·с | Массовая доля сухого вещества, % | Плотность, г/см <sup>3</sup> | Показатель преломления | Спектральная чувствительность, нм | Разбавитель | Проявитель | Фирма-изготовитель     |
|----------------------|----------------------------------------|----------------------------------|------------------------------|------------------------|-----------------------------------|-------------|------------|------------------------|
| KPR                  | 11,7—13,1                              | 6,4—7,6                          | 1,01                         | —                      | —                                 | KPR         | KPR        | Kodak                  |
| KPR 2                | 27,5—32,5                              | 8,4—9,2                          | 1,09                         | 1,611                  | 260—460                           | KOR         | KOR        | »                      |
| KPR 3                | 34,0—38,5                              | 9,1—9,9                          | 1,07                         | —                      | 260—460                           | KOR         | KOR        | »                      |
| KPL                  | 620—800                                | 23—27                            | 1,24                         | —                      | 260—460                           | KPR         | KPR        | »                      |
| KOR                  | 46—54                                  | 9,2—9,8                          | 1,04                         | 1,554                  | 250—550                           | KOR         | KOR        | »                      |
| KMER                 | 396—504                                | 25,4—28,0                        | 0,90                         | 1,541                  | 310—480                           | KMER        | KMER       | »                      |
| KTR                  | 485—555                                | 27,2—28,8                        | 0,89                         | 1,541                  | 310—480                           | KTR         | KTR        | »                      |
| Microneg             | 74—102                                 | 11,2—13,8                        | 0,88                         | 1,546                  | —                                 | Waycoat     | Waycoat    | Hunt Chem. Corp.       |
| Waycoat IC           | 56—62                                  | 9,7—15,0                         | 0,90                         | 1,546                  | 300—425                           | IC thinner  | Waycoat    | »                      |
| Micro-Image Iso-poly | 39—41                                  | 9,65                             | 0,875                        | 1,555                  | 300—515                           | —           | —          | Micro-Image Technology |

ТАБЛИЦА 5. Распространенные положительные фоторезисты, производимые в США фирмой Shipley [8]

| Тип фоторезиста                            | Динамическая вязкость, мПа·с | Массовая доля сухого вещества, % | Толщина слоя, мкм | Показатель преломления $n_D^{20}$ | Область спектральной чувствительности, нм | Разработчик | Проявитель |
|--------------------------------------------|------------------------------|----------------------------------|-------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------|-------------|------------|
| AZ-1350                                    | 4,5—4,6                      | 19,5                             | —                 | —                                 | 340—450                                   | AZ          | AZ         |
| AZ-1350H *                                 | 22,0—26,0                    | 29,25                            | —                 | 1,557                             | 340—450                                   | AZ          | AZ         |
| AZ-340                                     | —                            | —                                | —                 | —                                 | —                                         | AZ          | AZ-300     |
| AZ-111 *                                   | 34,4—36,8                    | 19,5                             | —                 | 1,555                             | 340—425                                   | AZ          | AZ-303     |
| AZ-119                                     | —                            | —                                | —                 | —                                 | —                                         | AZ-119      | AZ-303     |
| AZ-345                                     | —                            | —                                | —                 | —                                 | —                                         | A           | AZ-303     |
| AZ-165                                     | —                            | —                                | —                 | —                                 | —                                         | —           | AZ-303     |
| AZ-1350B                                   | —                            | 17                               | 0,3—0,5           | —                                 | —                                         | —           | MP-351     |
| AZ-1370                                    | —                            | 27                               | 0,9—1,3           | —                                 | 360—450                                   | —           | MP-351     |
| AZ-1350J                                   | —                            | 31                               | 1,5—2,2           | —                                 | 340—450                                   | —           | MP-351     |
| AZ-1375                                    | —                            | 38                               | 2,4—3,3           | —                                 | —                                         | —           | MP-351     |
| AZ-1450B                                   | —                            | 17                               | 0,3—0,5           | —                                 | —                                         | —           | MP-351     |
| AZ-1470                                    | —                            | 27                               | 0,9—1,3           | —                                 | —                                         | —           | MP-312     |
| AZ-1450J                                   | —                            | 31                               | 1,5—2,2           | —                                 | —                                         | —           | MP-312     |
| AZ-111S                                    | —                            | 20                               | 0,7—1,2           | —                                 | —                                         | —           | 311        |
| AZ-111M                                    | —                            | 25                               | 1,1—1,6           | —                                 | 285—330 (450)                             | —           | 303A       |
| AZ-2415                                    | —                            | 16                               | 0,2—0,6           | —                                 | —                                         | —           | 240        |
| AZ-2420                                    | —                            | 24                               | 0,7—1,2           | —                                 | —                                         | —           | 240        |
| AZ-2430                                    | —                            | 31                               | 1,3—3,1           | —                                 | 360—450                                   | —           | 303A       |
| AZ-340B                                    | —                            | 26                               | 0,8—1,3           | —                                 | 340—450                                   | KAR         | 303A       |
| AZ-119S *                                  | —                            | 27                               | 1,6—10            | —                                 | —                                         | —           | KAR        |
| KAR-3 **, Micro-Image Isofine *            | 10,0—14,0                    | 26,5—27,5                        | —                 | 1,555                             | —                                         | —           | —          |
| Micro-Image Isofine **, Microline PR-102 * | 6,0—7,0                      | 25,0                             | —                 | 1,550                             | —                                         | —           | —          |
| Microline PR-102 **, Microline PR-102      | 1,7—1,8                      | 17,1—18,1                        | —                 | 1,562                             | —                                         | —           | DO-14      |

\* Плотность AZ-1350H 1,040 г/см<sup>3</sup>, AZ-111 0,985 г/см<sup>3</sup>, Micro-Image Isofine 1,055 г/см<sup>3</sup>, Microline PR-102 0,88 г/см<sup>3</sup>

\*\* Изготовитель резиста KAR-3 — фирма Kodak, резиста Micro-Image Isofine — фирма Micro Image Technology, резиста Microline PR-102 — фирма GAF Corp.

## ЛИТЕРАТУРА

## К введению

1. Введение в фотолитографию/Под ред. В. П. Лаврищева. М.: Энергия, 1977. 400 с. Лаврищев В. П. — Электрон. пром., 1980, вып. 5, с. 10—14. 2. Никанчикова Е. А., Попова А. Л. Технология офсетного производства. М.: Книга, 1978. Ч. I. 368 с. 3. De Forest W. S. Photoresists: Materials and Processes. N. Y.: McGraw-Hill, 1975. 269 p. 4. Ефимов И. Е., Козырь И. Я. Основы микроэлектроники. М.: Высшая школа, 1983. 384 с.; Броддай И., Мерей Дж. Физические основы микротехнологии, пер. с англ. М.: Мир, 1985. 465 с. 5. Robinson A. L. — Science, 1980, v. 208, p. 1019—1022. 6. Singh D. N., Zarabi M. I. — J. Inst. Electron. Telecommun. Eng., 1983, v. 29, № 11, p. 525—533. 7. Varnell G. L., Shah P. L., Havemann R. H. — Proc. IEEE, 1983 v. 71, № 5, p. 612—639; VLSI Electronic Microstructure Science/Ed. N. G. Einspruch. N. Y.: Acad. Press, 1981, V. 2, p. 336.

## К главе I

1. Валиев К. А., Раков А. В. Физические основы субмикронной литографии в микроэлектронике. М.: Радио и связь, 1984. 350 с. 2. Elliott D. J. — Solid State Technol., 1982, v. 25, № 12, p. 91—95. 3. Гуров С. А., Эрлих Р. Д., Петрова Т. С. и др. — Электронная техника, сер. 2, 1972, № 7, с. 13—16. 4. De Forest W. S. Photoresists: Materials and Processes. N. Y.: McGraw-Hill, 1975. 269 p. 5. Fogiel M. Modern Microelectronics. N. Y.: Research and Education Press, 1972. 342 p. 6. Handbook of Thin Film Technology/Eds. L. I. Maissel, R. Glang. N. Y.: McGraw-Hill, 1970. 953 p. 7. Handbook of Materials and Processes for Electronics/Ed. C. A. Harper. N. Y.: McGraw-Hill, 1970. 858 p. 8. Burggraaf P. S. — Semicond. Int., 1981, v. 4, № 7, p. 71. 9. Kuang B. M., Chang C. B. — J. Vac. Sci. Technol., 1979, v. 16, № 6, p. 2025. 10. Polymer Handbook/Eds. J. Brandrup, E. H. Immergut. N. Y.: Interscience, 1966, 1172 p.

11. Burkman D. — Semicond. Int., 1981, v. 4, № 7, p. 103. 12. Flack W. W., Soong D. S., Bell A. T. e. a. — J. Appl. Phys., 1984, v. 56, № 4, p. 1199—1206; Ch. A., 1984, v. 101, 120365y. 13. Washo B. D. — IBM J. Res. Dev., 1977, v. 21, № 2, p. 190—198. 14. Diamond G. F. — Proc. Second Kodak Semin. Microminiaturization. Kodak Publ. P-89, 1966, Rochester, p. 36. 15. Dunham K. R. — Solid State Technol., 1971, v. 14, № 6, p. 41—46. 16. Thompson L. F., Willson C. G., Bowden M. J. Introduction to Microlithography: Theory, Materials and Processing, ACS Symposium Series, v. 219, Washington, 1983, p. 363. 17. Malac J., Simunkova E., Zelinger J. — J. Polym. Sci., 1969, A, v. 7, № 7, p. 1893—1904. 18. Клетченков И. И., Терехова Г. В. — Полупроводниковая техника и микроэлектроника, 1975, № 20, с. 95—97. 19. Peters D. A., Deckert C. A. — J. Electrochem. Soc., 1979, v. 126, № 5, p. 883—886. 20. Glang R., Holmwood R. A., Rosenfeld R. L. — Rev. Sci. Indust., 1965, v. 36, № 1, p. 7—10.

21. McGrath T. — Solid State Technol., 1983, v. 26, № 12, p. 165—169; Mura J., Doken M. — Kogaku, 1984, v. 13, p. 10—17; Ch. A., 1984, v. 100, 183021h; White J. C., Craighead H. G., Howard R. E. e. a. — J. Appl. Phys. Lett., 1984, v. 44, p. 22—24. 22. Melngalis J., Smith H. I., Efremov N. — IEEE Trans. Electron Devices, 1975, v. 22, № 7, p. 496—498. 23. Фотолитография и оптика/Под ред. Я. А. Федорова, Г. Поля. М.: Советское радио, 1974. 392 с. 24. Bruning J. H. — J. Vac. Sci. Technol., 1980, v. 17, № 5, p. 1147—1155. 25. King M. C. — In: VLSI Electronics Microstructure Science/Ed. N. G. Einspruch. N. Y.: Acad. Press, 1981, v. 1, p. 41—81. 26. Widmann D., Stein K. U. — Semiconductor Technologies with Reduced Dimensions Proc. 2nd Eur. Solid State Circuits Conf., 1976, v. 29, p. 1977. 27. Cuthbert J. D. — Solid State Technol., 1977, v. 20, № 6, p. 42. 28. Flanders D. S., Lyszczyk T. M. — J. Vac. Sci. Technol., 1983, B, v. 1,

р. 1190—1195. 29. Котлецов Б. Н. Микроизображения. Л.: Машиностроение, 1985. 260 с. 30. Березин Г. Н., Никитин А. В., Сурис Р. А. Оптические основы контактной фотолитографии. М.: Радио и связь, 1982. 103 с.

31. Гудмен Д. Введение в Фурье-оптику. М.: Мир, 1978. 343 с. 32. Hershel R. — Proc. SPIE, 1978, v. 135, p. 24—29. 33. Lacombe M., Massin J., Dubroeuq G. M. e. a. — Solid State Technol., 1980, v. 23, № 8, p. 115—122. 34. Jain K., Willson C., Lin B. — IEEE Electron Devices Lett., 1982, v. EDL-23, № 3, p. 53—55. 35. Dill F. H. — IEEE Trans. Electron Devices, 1975, v. ED-22, № 7, p. 440—444. 36. Dill F. H., Neureuther A. R., Tuttle J. A. e. a. — IEEE Trans. Electron Devices, 1975, v. ED-22, № 7, p. 456—464. 37. Walker E. J. — IEEE Trans. Electron Devices, 1975, v. ED-22, № 7, p. 464—466. 38. Rosenbluth A. E., Goodman D., Lin B. J. — J. Vac. Sci. Technol., 1983, B, v. 1, p. 1190—1195. 39. Васильев Б. Н. — Оптико-механическая промышленность, 1982, № 12, с. 47—53; Сатаров Г. Х., Блинов И. Г., Горяева Г. О. — Микроэлектроника, 1980, т. 9, с. 310—318; J. Vac. Sci. Technol., 1983, B, v. 1, № 4. 40. Scott J. P. — J. Appl. Phys., 1975, v. 46, № 2, p. 661—664.

41. Herritage M. B. — J. Vac. Sci. Technol., 1975, v. 12, p. 1135. 42. Chang T. H., Nixon W. — J. Sci. Instrum., 1967, v. 44, № 3, p. 231—234. 43. Mifsud V. J., Merrifield B. C., Mortimer S. H. — Semicond. Int., 1982, Luton, 1982, p. 101—108; Chapman P. A. — Ibid., p. 95—100. 44. Ballantyne J. P. — J. Vac. Sci. Technol., 1975, v. 12, p. 1257—1260. 45. Электронно-лучевая технология в изготовлении микроэлектронных приборов/Под ред. Дж. Брюэра, М.: Радио и связь, 1984. 334 с. 46. Pfeiffer H. C. — J. Vac. Sci. Technol., 1978, v. 15, № 5, p. 887—890. 47. Varnell G. L., Spicer D. F., Habley J. e. a. — J. Vac. Sci. Technol., 1979, v. 16, № 6, p. 1787—1793. 48. Herriott D. R., Collier R. J., Alles D. S. e. a. — IEEE Trans. Electron Devices, 1975, v. ED-22, № 7, p. 385—393. 49. Alles D. S., Ashley F. R., Johnson A. M. e. a. — J. Vac. Sci. Technol., 1975, v. 12, p. 1252.

50. Yourke H. S., Weber E. V. Tech. Digest IEDM, 1976, Washington, p. 431. 51. Wheeler M. J. — Semicond. Int., 1982, Luton, 1982, p. 109—114. 52. Eib N. K., Jones F. — J. Vac. Sci. Technol., 1983, B, v. 1, № 4, p. 1327—1330. 53. Kern D. P., Houzgo P. Y., Coane P. Y. e. a. — Ibid., p. 1096—1100; Howard R. E., Craighhead H. G., Jackel L. D. e. a. — Ibid., p. 1101—1104. 54. Смит Г. — Труды института инженеров по электротехнике и радиоэлектронике, 1974, т. 62, № 10, с. 78—109; Боков Ю. С., Кривошипный А. Д., Лаврищев В. П. и др. — Электронная промышленность, 1977, вып. 6(60), с. 93—99. 55. Аристов В. В., Баукина Г. А., Дорожкина Л. В. и др. — Поверхность, 1983, № 12, с. 113—118. 56. Tanino H., Hoh K. — Jpn. J. Appl. Phys., 1983, v. 22, pt. 2, p. 718—720; Tanino H., Hoh K., Hirata M. e. a. — Ibid., p. 677—679; Канцырев В. Л. — Поверхность, 1983, № 11, с. 50—55; Heuberger A. — Proc. SPIE, 1983, (publ. 1984), v. 448, p. 8—16; Ch. A., 1984, v. 100, 200751z; Neureuther A. R., Kim K. Y., Thompson A. C., Hoyer E. — Proc. SPIE, 1983 (publ. 1984), v. 448, p. 64—71; Ch. A., 1984, v. 100, 200823r; Silverman J. P., Haelbich R. P., Warlaumont J. M. — Proc. SPIE, 1983 (publ. 1984), v. 448, p. 50—59; Ch. A., 1984, v. 120, 218933m. 57. Heinrich K., Betz H., Heuberger A. — J. Vac. Sci. Technol., 1983, B, v. 1, № 4, p. 1352—1357. 58. Saunders T. E. — Solid State Technol., 1982, v. 25, № 5, p. 73—78. 59. Heukermans A. P., Garrettson G. A. — Hewlett-Packard J., 1982, v. 33, p. 14; Heukermans A. P. — Proc. SPIE, 1983, v. 393, pt. 2, p. 93—98; Ch. A., 1984, v. 100, 112070n. 60. Maydan D., Coquin G. A., Levinstein H. J. e. a. — J. Vac. Sci. Technol., 1979, v. 16, № 6, p. 1959—1961.

61. Rissman P., Watts M. — Hewlett-Packard J., 1981, v. 32, p. 12. 62. The Rosen Electron, Lett., Feb. 8, 1982, p. 7; Kunze R., Waesche M. — Wiss. Fortschr., 1984, v. 34, № 1, p. 5—8; Ch. A., 1984, v. 100, 129719d. 63. Shiokawa T., Aoyagi J., Kim P. e. a. — Jpn. J. Appl. Phys., 1984, v. 23, pt. 2, p. 232—233. 64. Kuwano H. — J. Appl. Phys., 1984, v. 55, p. 1149—1154. 65. Hall T. M., Wagner A., Thompson L. F. — J. Vac. Sci. Technol., 1979, v. 16, № 6, p. 1889—1892; Wagner A. — Proc. SPIE, 1983, v. 393, pt. 2, p. 167—176; Ch. A., 1984, v. 100, 112072g; Лаврищев В. П. — Электронная промышленность, 1981, вып. 3, с. 14—17. 66. Stengl G., Kaitna R., Loschner H. e. a. — Solid State Technol., 1982, v. 25, № 8, p. 104—109. 67. Adesida J., Anderson C., Wolf E. D. — J. Vac.

Sci. Technol., 1983, B, v. 1, № 4, p. 1182—1185. 68. Lin B. J., Chang T. H. — J. Vac. Sci. Technol., 1979, v. 16, № 6, p. 1669—1971; Hatzakis M., Hofer D., Chang T. H. — Ibid., p. 1631—1634. 69. Reekstin J. P., McCoy J. H. — Solid State Technol., 1981, v. 24, № 8, p. 68—73. 70. Galloway K. F., Mayo S. — J. Appl. Phys., 1978, v. 49, № 4, p. 2586—2588; Ning T. H. — Ibid., p. 4077—4082.

71. Peckerar M., Fulton R., Blaise P. e. a. — J. Vac. Sci. Technol., 1979, v. 16, № 6, p. 1658—1661. 72. Reiser A., Pitts E. — Photogr. Sci. Eng., 1976, v. 20, p. 225—229; Goldrick M. R., Playger L. R. — Photogr. Sci. Eng., 1973, v. 17, p. 386—389; Алфимов М. В., Назаров В. Б., Якушева О. Б. — Усп. науч. фотограф., 1978, т. 19, с. 229—238. 73. Ljalikov K. S., Kovaleva K. A., Gajiva G. L. — Photographische Korrespondenz, 1969, Bd. 105, S. 61—63; Taylor G. — Solid State Technol., 1984, v. 27, № 6, p. 105—110; Ляликов К. С., Гаева Г. Л. — Труды Ленинградского института киноинженеров, 1967, вып. 12, с. 153—157; Боков Ю. С., Корсаков В. С., Фурсов Р. Г. и др. — Электронная техника, сер. 6, 1971, вып. 5, с. 31—36; Чибисов К. В. — Общая фотография. М.: Искусство, 1984. 445 с. 74. Goldrick M. R., Plauser L. R. — Photogr. Sci. Eng., 1973, v. 17, № 4, p. 386—389. 75. Brunning J. H., Feldman M., Kinsel T. S. e. a. — IEEE Trans. Electron Devices, 1975, v. ED-22, № 7, p. 487—495. 76. Lazar M., Mikulasova D. Syntéza a vlastnosti makromolekulových latek. Bratislava: Alfa, 1976, S. 148, 153, 154. 77. Ueberreiter K. — In: Diffusion of Polymers/Ed. J. Crank. N. Y.: Acad. Press, 1968. 120 p. 78. Tu Y. O., Ouano A. C. — IBM J. Res. Develop., 1977, v. 21, № 2, p. 131—142. 79. Ouano A. C. — ACS Symp. Ser., 1984, v. 242, p. 79—90; Ch. A., 1984, v. 100, 183076e. 80. Leonard R. F., Sim G., Weiss R. — Solid State Technol., 1981, v. 24, № 6, p. 99—102.

81. Burkman D., Johnson A. — Solid State Technol., 1983, v. 26, № 5, p. 125—129. 82. Morgan J. M., Taylor G. N. — J. Vac. Sci. Technol., 1981, v. 19, № 4, p. 1127—1132. 83. Konnerth K. L., Dill F. H. — IEEE Trans. Electron Devices, 1975, v. ED-22, № 7, p. 452—456. 84. Albers J., Novotny B. — J. Electrochem. Soc., 1980, v. 127, № 6, p. 1400—1403; Ерусалимчик И. Г., Левин Д. М., Кривенко А. Ф. — Электронная техника, сер. 2, 1975, № 6, с. 27—33. 85. Itten D. F., Sutton R. J. — J. Electrochem. Soc., 1972, v. 119, № 4, p. 539—541; Боков Ю. С., Корсаков В. С., Малышева Н. С. и др. — Электронная техника, сер. 6, 1972, № 1, с. 108—112; Loprest F. J., Fitzgerald E. A. — Photogr. Sci. Technol., 1971, v. 15, p. 260. 86. Berning P. H. — In: Physics of Thin Films/Ed. G. Haas. N. Y.: Acad. Press, 1963, p. 69. 87. McGillis D. A., Fehrs D. J. — IEEE Trans. Electron Devices, 1975, v. ED-22, № 7, p. 471—477. 88. Reiser A., Pitts E. — Photogr. Sci. Eng., 1976, v. 20, № 5, p. 225—229. 89. Walker C. C., Helbert J. N. — Org. Coat. Appl., Polym. Sci. Proc., 1983, v. 48, p. 701—705; Ch. A., 1984, v. 100, 200818t. 90. Kolb G., Laessing W. — Polym. Sci. Technol., 1971, v. 11, p. 492.

91. Soutor Z., Šavel J., Zúrek J. Hybridní integrované obvody. Praha: SNTL, 1982. 397 s. 92. Hollahan J. R. — In: Techniques and Application of Plasma Chemistry. N. Y.: Wiley, 1971. 286 p.; Boenig H. — In: Plasma science and technology, 1982, München, Wienn: Carl Hansen Verlag, p. 278—281. 93. Kay E., Coburn J., Dilks A. — Topics in Current Chemistry, 1980, v. 94, p. 1—42. 94. Chapman B. N. Glow Discharge Processes. N. Y.: Wiley, 1980. 368 p. 95. Ephraim L. M., DiMaria D. J. — Solid State Technol., 1981, v. 24, № 4, p. 182. 96. Bollinger D., Iida S., Matsumoto K. — Solid State Technol., 1984, v. 27, № 6, p. 167—173. 97. Bondur J. A. — J. Vac. Sci. Technol., 1976, v. 13, № 5, p. 1023. 98. Melliar-Smith C. M., Mogab C. J. — In: Thin Film Processes/Eds. J. L. Vossen, W. Karn. N. Y.: Acad. Press, 1978, p. 497—556. 99. Horiike H. W., Shibagaki M. — In: Semiconductor Silicon/Eds. H. R. Ruff, D. L. Sirth. Proc. Electrochemical Society, 1977, p. 182. 100. Coburn J. W., Kay E. — IBM J. Res. Dev., 1978, v. 23, № 1, p. 33—41.

101. Flamm D. L. — Plasma Chem. Plasma Proc., 1981, v. 1, № 1, p. 37—52. 102. Flamm D. L., Donnelly V. M., Mucha J. A. — J. Appl. Phys., 1981, v. 52, № 5, p. 3633—3639. 103. Mogab C. J. — J. Electrochem. Soc., 1981, v. 128, p. 1262. 104. Van de Wen E. P., Zijlstra P. A. — Electrochem. Soc. Extended abstracts, 1980, v. 80, № 1, p. 253. 105. Howarth R., Zarewin C. B., Rosenberg R. — Electro-

chem. Soc. Extended Abstracts, 1980, v. 80, № 1, p. 294. 106. Boyd H., Tang M. S.—Solid State Technol., 1980, v. 22, № 4, p. 133—138. 107. Flamm D. L., Cowen P. L., Golovchenko J. A.—J. Vac. Sci. Technol., 1980, v. 17, № 6, p. 1341—1347. 108. D'Agostino R., Flamm D. L.—J. Appl. Phys., 1981, v. 52, № 1, p. 162—167. 109. Flamm D. L., Wang D. N., Maydan D. J.—J. Electrochem. Soc., 1982, v. 129, № 12, p. 2775—2760. 110. Mogab C. J., Levenstein H. J.—J. Vac. Sci. Technol., 1980, v. 17, № 3, p. 721—730.

111. Adams A. C., Capio C. D.—J. Electrochem. Soc., 1981, v. 128, № 2, p. 366—370. 112. Heinecke R. A.—Solid State Electron., 1976, v. 19, № 12, p. 1039—1040. 113. Matsuo S.—J. Vac. Sci. Technol., 1980, v. 17, № 2, p. 587—594. 114. Reinberg A. R., Dalle-Ave J., Steinberg G. e. a.—Electrochem. Soc. Extended Abstracts, 1981, v. 82, № 2, p. 669. 115. Donnelly V. M., Flamm D. L., Tu C. W. e. a.—J. Electrochem. Soc., 1982, v. 129, № 11, p. 2533—2537. 116. Smolinsky G., Chang R. P., Mayer T. M.—J. Vac. Sci. Technol., 1981, v. 18, № 1, p. 12—16; Klinger R. E., Greene J. E.—Appl. Phys. Lett., 1981, v. 38, № 8, p. 620—622; Hu E. L., Howard R. E.—Appl. Phys. Lett., 1980, v. 37, № 11, p. 1022—1024; Donnelly V. M., Flamm D. L., Collins G.—J. Vac. Sci. Technol., 1982, v. 21, № 3, p. 817—823; Coldren L. A., Rentschler J. A.—J. Vac. Sci. Technol., 1981, v. 19, № 2, p. 225—230. 117. Bosch M. A., Coldren L. A.—Appl. Phys. Lett., 1981, v. 28, № 4, p. 264—266. 118. Poulsen R. G.—J. Vac. Sci. Technol., 1977, v. 14, № 1, p. 266—274. 119. Herb G. K., Porter R. A., Cruzan P. D. e. a.—Electrochem. Soc. Extended Abstracts, 1981, v. 82, № 2, p. 710. 120. Hess D. W.—Plasma Chem. Plasma Proc., 1982, v. 2, № 2, p. 141—155.

121. Nakata H., Nishioka K., Abe H.—J. Vac. Sci. Technol., 1980, v. 17, № 6, p. 1351—1357. 122. Mogab C. J., Shankoff T. A.—J. Electrochem. Soc., 1977, v. 124, № 11, p. 1766—1771. 123. Harada T., Gamo K., Namba S.—Jpn. J. Appl. Phys., 1981, v. 20, № 1, p. 259—264. 124. Randall J. N., Wolf J. C.—Appl. Phys. Lett., 1981, v. 39, № 9, p. 742—743. 125. Legat W. H., Schillings H.—Electrochem. Soc. Extended Abstracts, 1975, v. 75, № 2, p. 336. 126. Parry P. D., Rodde A. F.—Solid State Technol., 1979, v. 22, № 4, p. 125—132. 127. Lehmann H. W., Widmer R.—Appl. Phys. Lett., 1978, v. 32, № 3, p. 163—165. 128. Jinno K.—Jpn. J. Appl. Phys., 1978, v. 17, № 7, p. 1283—1284; Helbert J. N., Schmidt M. A., Malkiewicz C. e. a.—Org. Coat. Appl. Polym. Sci. Proc., 1983, v. 48, p. 695—700; Ch. A., 1984, v. 100, 200817s. 129. Kegel B.—Print. Circuits Manuf., 1981, v. 21, p. 27. 130. Taylor G. N., Wolf T. M., Moran J. M.—J. Vac. Sci. Technol., 1981, v. 19, № 4, p. 872—880.

131. Tamamura T., Imamura S., Sugawara S.—Proc. Org. Coat. Appl. Polym. Sci., 1983, v. 48, p. 150. 132. Flamm D. L., Donnelly V. M.—Plasma Chem. Plasma Proc., 1981, v. 1, № 4, p. 317—363. 133. Tu Y. Y., Chuang T. J., Winters H. F.—Phys. Rev., 1981, B, v. 23, № 2, p. 823—825. 134. Kleinknecht H. P., Meier H. J.—J. Electrochem. Soc., 1978, v. 125, № 5, p. 798—803. 135. D'Agostino R., Cramarossa F., DeBenedictis S. e. a.—J. Appl. Phys., 1981, A, v. 52, № 3, p. 1259—1265. 136. Raby B. A.—J. Vac. Sci. Technol., 1978, v. 15, № 2, p. 205—208; Oshima M.—Jpn. J. Appl. Phys., 1978, v. 17, № 3, p. 579. 137. Chuang T. J.—J. Appl. Phys., 1980, v. 51, № 5, p. 2614—2619; Miller T. A.—Plasma Chem. Plasma Proc., 1981, v. 1, № 1, p. 3—18; Hargis P. J., Kusher M. J.—Appl. Phys. Lett., 1982, v. 40, № 9, p. 779—781; Heaven M., Miller T. A., Freeman R. R. e. a.—Chem. Phys. Lett., 1982, v. 86, № 5—6, p. 458—462. 138. Thin Film Processes/Eds. J. L. Vossen, W. Kern. N. Y.: Acad. Press, 1978, 564 p.; Bollinger D., Fink R.—Solid State Technol., 1980, v. 23, № 11, p. 79—84. 139. Mayer T. M., Barket R. A.—J. Electrochem. Soc., 1982, v. 129, № 3, p. 585—591. 140. Hannon J. J., Cook J. M.—J. Electrochem. Soc., 1984, v. 131, № 5, p. 1164—1169.

141. Bansal J. K., Vanzant P.—Solid State Technol., 1983, v. 26, № 12, p. 193—194. 142. Deckert C. A., Petes D. A.—Print. Circuits Manuf., 1978, v. 18, p. 22. 143. Deckert C. A., Petes D. A.—Thin Solid State Films, 1980, v. 68, № 2, p. 417—420. 144. Lee L. H.—J. Appl. Polym. Sci., 1968, v. 12, p. 719—730. 145. Kaplan L. H., Bergin B. K.—J. Electrochem. Soc., 1980, v. 127, № 2,

p. 386—395. 146. Maricane Y. C., McGibbon R. C.—J. Electrochem. Soc., Accel. Brief. Comm., 1982, p. 2390. 147. Weiss A.—Semicond. Int., 1982, № 5, p. 65.

## К главе II

1. Anderson L. C., Roedel M.-J.—J. Am. Chem. Soc., 1945, v. 67, № 6, p. 955—958. 2. Володарский И. Л., Белов Б. И., Козлов В. В.—ЖОХ, 1965, т. 35, № 11, с. 2071—2074; Bendig J., Elger J., Schilling R. D.—Z. Chem., 1983, Bd. 23, № 10, S. 376—377. 3. Казыцина Л. А., Тхань Нгок Динь, Володарский И. Л.—ЖОХ, 1971, т. 7, № 5, с. 1017—1024. 4. Hacker N. P., Turro N. J.—Tetrahedron Lett., 1982, v. 23, № 17, p. 1771—1774. 5. Miller R. D., Willson C. G., McKean D. R. e. a.—Org. Coat. Appl. Polym. Sci. Proc., 1983, v. 48, p. 54—59; Ch. A., 1984, v. 101, № 8, 63532q; ACS Symp. Ser., 1984, v. 242, p. 25—40; Ch. A., 1984, v. 101, № 10, 81549q; Willson C. G., Miller R. D., McKean D. R. e. a.—Polym. Eng. Sci., 1983, v. 23, № 18, p. 1004—1011. 6. Калибачук В. А., Дидковский В. Е.—ЖФХ, 1981, т. 55, № 7, с. 2161—2163; Калибачук В. А., Дидковский В. Е., Калибачук Н. Н.—ЖФХ, 1976, т. 50, № 6, с. 1457—1460. 7. Pacansky J., Johnson D.—J. Electrochem. Soc., 1977, v. 124, № 6, p. 862—865. 8. Pacansky J., Lyerla J. R.—IBM J. Res. Develop., 1979, v. 23, № 1, p. 42—55. 9. Бочбар Д. А., Гамбарян Н. И., Мищенко В. В., Казыцина Л. А.—ДАН СССР, 1967, т. 175, № 4, с. 829—832. 10. Фодиман З. И., Левин Э. С., Хмельницкая Е. Ю.—Электрохимия, 1972, т. 8, с. 1437—1446.

11. Дидковский В. Е., Калибачук Н. Н., Калибачук В. А.—ЖОХ, 1974, т. 44, № 3, с. 679—683. 12. Казыцина Л. А., Ключева Н. Д., Ашикинадзе Л. Д.—ДАН СССР, 1968, т. 180, № 2, с. 353—355. 13. Калибачук Н. Н., Дидковский В. Е., Калибачук В. А.—Укр. хим. ж., 1976, № 5, с. 476—478. 14. Meler H., Zeller K. P.—Angew. Ch. Int. Ed., v. 14, № 1, p. 32—43; Ersov V. V., Nikiforov G. A., De Jong C. R. Quinonediazides, Amsterdam: Elsevier, 1981. 301 p. 15. Динабург М. С. Светочувствительные диазосоединения и их применение. М.—Л.: Химия, 1964. 256 с. 16. Yates P., Robb E. W.—J. Am. Chem. Soc., v. 79, № 11, p. 5760—5768. 17. Clinging R., Dean F. M., Mitchell G.—Tetrahedron, 1974, v. 30, p. 4067—4065. 18. Ried W., Mengler H.—Forsch. chem. Forsch., 1965, Bd. 5, № 1, S. 1—88. 19. Smith P. A., Berry W. L.—J. Org. Chem., 1961, v. 26, № 1, p. 27—36. 20. Сахарова Н. А., Родионова Г. Н., Эрлих Р. Д.—ЖВХО им. Менделеева, 1978, т. 23, № 2, с. 232—233.

21. Парамонов А. И., Прохоцкий И. Н., Эрлих Р. Д.—Ж. научн. прикл. фот. и кин., 1974, т. 19, с. 127. 22. Пономарева Р. П., Комагоров А. М., Андропова Н. А.—ЖОХ, 1980, т. 16, № 1, с. 146—157. 23. Lowe G., Parker J.—Chem. Comm., 1971, № 18, p. 1135—1136. 24. Комагоров А. М., Пономарева Р. П.—ЖОХ, 1976, т. 12, № 8, с. 1758—1763. 25. Řehák V., Poskočil J., Majer J. e. a.—Coll. Czech. Chem. Comm., 1979, v. 44, № 3, p. 756—761. 26. Böttcher H., Marx J., Lukas J. e. a.—J. pr. Chem., 1982, Bd. 324, № 2, S. 237—245. 27. Орлов Ф. И., Калибачук Н. Н., Никанчикова Е. А. Способы записи информации на бессерверных носителях, 1973, № 4, с. 70—74. 28. Мартыненко А. П., Корсаков В. С., Журавлев Г. И. и др.—ЖФХ, 1974, т. 48, № 7, с. 1826—1828. 29. Боков Ю. С.—Электронная техника, 1972, сер. 6, № 1, с. 108. 30. Řehák V., Poskočil J., Dvořáček I.—Coll. Czech. Chem. Comm., 1979, v. 44, № 6, p. 1772—1778.

31. Эрлих Р. Д., Проценко Н. П., Курковская Л. Н. и др.—ЖВХО им. Менделеева, 1975, т. 20, № 5, с. 593—594. 32. Родионова Г. Н., Тучин Ю. Г., Проценко Н. П. и др.—ЖВХО им. Менделеева, 1973, т. 18, № 3, с. 355—357. 33. Pacansky J., Coufal H.—J. Am. Chem. Soc., 1980, v. 102, № 1, p. 410—412. 34. Maier G., Reisenauer H. P., Sayras T.—Chem. Ber., 1982, Bd. 115, № 12, S. 2192—2201. 35. Zeller K. P.—J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1975, p. 317—318; Комагоров А. М., Пономарева Р. П., Исаев И. С. и др.—Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, № 4, с. 943—945. 36. Böttcher H., Werner R., Becker G. O.—Z. Chem., 1973, Bd. 13, № 10, S. 374—375. 37. Stankoff T. A., Trozzolo A. M.—Photogr. Sci. Eng. 1975, v. 19, № 3, p. 173—175; Trozzolo A. M. Accomnts

- Chem. Res., 1968, p. 329—335. 38. *Babie W. T., Chow M. F., Moreau M. M.* — ACS Symp. Ser., 1984, v. 242, p. 41—53; Ch. A., 1984, v. 101, № 8, 63533a. 39. *Кольцов Ю. И., Журавлев Г. И.* — Зав. лаб., 1976, т. 42, № 4, с. 408—410. 40. *Григорович С. Л., Никольский В. Г.* — ЖПХ, 1975, т. 48, № 6, с. 1307—1311. 41. *Pampalone T. R.* — Solid State Technol., 1984, v. 27, № 6, p. 115—120. 42. *Треушников В. М., Зеленова В. В., Максимова Л. И. и др.* — Ж. научн. прикл. фот. и кин., 1982, т. 27, № 4, с. 278—283; *Динабурге В. А., Ерусалимчик И. Г., Зелова В. С. и др.* — Электронная техника, 1972, сер. 2, вып. 7(71), с. 17—48. 43. *Мартыненко А. П., Стрижков Б. В.* — Электронная техника, сер. Материалы, 1973, вып. 2, с. 82—86. 44. *Скачков Б. К., Соломенко Г. В., Кольцов Ю. И.* — Ж. научн. прикл. фот. и кин., 1980, т. 25, № 2, с. 102—107. 45. *Dill F. H., Shaw J. M.* — IBM J. Res. Develop., 1977, v. 21, № 3, p. 210—218. 46. *Nakamura Y., Yamamoto Sh., Komine T. e. a.* — Nippon Kagaku Kaishi, 1984, № 2, p. 321—328; Ch. A., 1984, v. 100, № 16, 129771q. 47. *Kuthan J., Kurfürst A.* — Jnd. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1982, v. 21, p. 191—261. 48. *Delzenne G. A., Laridon U., Peeters H.* — Eur. Polymer J., 1970, v. 6, p. 933—943. 49. *Förster T.* — Z. Electrochem., 1950, Bd. 50, S. 42. 50. *Weller A.* — Z. Electrochem., 1952, Bd. 56, S. 662. 51. *Bartok W., Hartman R., Luschesi P.* — Photochem. Photobiol., 1965, v. 4, p. 449—504. 52. *Моррисон Г. А.* — В кн.: Химия нитро и нитрозогрупп/Под ред. Г. Фойера. М.: Мир, 1972. 120 с. 53. *Barzynski H., Sängner D.* — Angew. Makromol. Chem., 1981, Bd. 93, S. 131—141. 54. *Pillai V. N. R.* — Synthesis, 1980, v. 1, № 1, p. 1. 55. *Белякова А. П., Боков Ю. С., Лаврищев В. П. и др.* — Высокомол. соед., 1966, т. 8, № 5, с. 910—912. 56. *Shirai M., Tanaka M.* — J. Appl. Polym. Sci., 1973, v. 17, p. 1617—1619. 57. *Petropoulos C.* — J. Polym. Sci., 1977, A, v. 15, p. 1637—1644. 58. *Тюдеш Ф., Кенде И., Бережных Т. и др.* — Кинетика и катализ, 1965, т. 6, № 2, с. 203—211.

### К главе III

1. *Cox A., Kemp T. J., Payne D. R. e. a.* — J. Am. Chem. Soc., 1978, v. 100, № 15, p. 4779—4783; *Scaiano J. C., Nguyen Kim-Thuan* — J. Photochem., 1983, v. 23, № 3, p. 269—278; *Scaiano J. C., Nguyen Kim-Thuan, Leigh W. J.* — J. Photochem., 1984, v. 24, № 1, p. 79—86; *Benad R., Fassler D., Bazold D.* — Sb. Prednášek-Symp. Fotochem. Fotoliz. Ved. Fotogr.: Fotogr. Acad. Mezinar. Učasti 11 th., 1982, S. 170—182; Ch. A., 1984, v. 100, № 26, 218909h. 2. *Oikawa S., Tsuda M., Nogami A. e. a.* — Photogr. Sci. Eng., 1983, v. 27, № 3, p. 123—129. 3. *Becker H. G. O.* — Wiss. — Z. Tehn. Hochsch. Leuna Merzeburg., 1978, Bd. 20, S. 253—270; *Porter N. A., Dubay G. R., Green J. G.* — J. Am. Chem. Soc., 1978, v. 100, № 1, p. 920—925; *Israel G., Vetter H. U., Becker H. G. O.* — Z. Chem., 1983, Bd. 23, № 10, p. 379—380; *Becker H. G. O., Pfeifer D., Radeglia R.* — Z. Naturforsch., 1983, 38B, S. 1592—1597; *Timpe H. J., Israel G., Becker H. G. O.* — Chem. Phys. Lett., 1983, v. 99, № 3, p. 275—280; *Kriwanek Y., Fanqhanel E.* — Sb. Prednášek-Symp. Fotochem. Fotoliz. Ved. Fotogr. Acad. Mezinar. Učasti, 11th 1982, S. 155—169; Ch. A., 1984, v. 101, № 2, 14891q. 4. *Okubo J., Hoshi T., Minegishi T. e. a.* — Nippon Shashin Gakkaishi, 1983, v. 46, № 5, p. 410—415; Ch. A., 1984, v. 100, № 12, 93633c. 5. *Baumann H., Müller H., Pfeifer D.* — J. pr. Chem., 1982, Bd. 324, № 2, S. 217—226. 6. *Долгопосок Б. А., Тинякова Е. И.* Генерирование свободных радикалов и их реакции. М.: Наука, 1982. 253 с. 7. *Schlesinger Sh.* — Polym. Eng. Sci., 1974, v. 14, № 7, p. 513—515. 8. *Schlesinger Sh.* — Photogr. Sci. Eng., 1974, v. 18, № 4, p. 387—393. 9. *Baumann H., Timpe H. J., Böttcher H.* — Z. Chem., 1983, Bd. 23, № 11, S. 394—402. 10. *Bal T. S., Cox A., Kemp T.* — J. Polym., 1980, v. 21, № 4, p. 423—428. 11. *Crivello J. V.* — In: UV-Curing: Science and Technology/Ed. S. P. Pappas. Stamford: Technol. Market. Corp., 1978, p. 24—78; *McGinnis V.* — Dev. Polym. Photochem., 1982, v. 3, p. 1; *Pappas S. P.* — Radiat. Curing, 1981, № 8, p. 28. 12. *Crivello J. V.* — In: Developments in polymer photochemistry/Ed. N. S. Allen, Appl. Sci. Publ. Ltd., London: v. 2, 1981, p. 1—38. 13. *Crivello J. V., Lam H. W.* — ACS Symp. Ser., 1979, v. 114, p. 1—16. 14. *Watt W. R.* — Ibid., p. 17—46. 15. *Crivello J. V., Lam J. H.* — Macromol., 1977, v. 10, № 6, p. 1307—

1315. 16. *Crivello J. V., Lam J. H.* — J. Polym. Sci., 1979, A, v. 17, p. 977—999. 17. *Crivello J. V.* — Org. Coat. Appl. Polym. Sci., Proc., 1983, v. 48, p. 65—69; Ch. A., 1984, v. 100, № 16, 129716a. 18. *Ягуловский Л. М., Ефименко Н. И., Лозинский М. О. и др.* — ЖОрХ, 1973, т. 9, № 9, с. 1308—1311. 19. *Crivello J. V., Lam J. H.* — J. Polym. Sci., 1979, A, v. 17, p. 1047—1057. 20. *Crivello J. V., Lam J. H.* — Ibid., 1980, A, v. 18, p. 1021—1034.

21. *Crivello J. V., Lam J. H.* — Ibid., 1979, A, v. 17, p. 2877—2892. 22. *Crivello J. V., Lam J. H.* — Polym. Prepr., 1979, v. 20, p. 415—418. 23. *Knapczyk J. W., Lubinkowski J. J., McEwen W. E.* — Tetrahedron Lett., 1972, p. 3739. 24. *Knapczyk J. W., McEwen W. E.* — J. Org. Chem., 1970, v. 35, p. 2539. 25. *Pappas S. P., Gatechair L., Pappas B. R.* — J. Photochem., 1981, v. 17, № 1—2, p. 120. 26. *Харченко В. К., Чайко А. К., Магдинец В. В. и др.* — Укр. хм. ж., 1984, т. 50, № 1, с. 29—32. 27. *Pappas S. P., Pappas B. R., Gatechair L. R. e. a.* — J. Polym. Sci., 1984, A, v. 22, № 1, p. 69—76. 28. *Timpe H. J., Fil P., Baumann H. e. a.* — Z. Chem., 1983, Bd. 23, № 3, S. 102—103. 29. *Crivello J. V., Lam J. H.* — J. Polym. Sci. A, 1978, A, v. 16, p. 2441—2451. 30. *Pappas S. P., Jilek J.* — Photogr. Sci. Eng., 1979, v. 23, № 3, p. 140—143.

31. *Crivello J. V., Lam J. H.* — J. Polym. Sci., 1979, v. 17, A, p. 1059—1065. 32. *Crivello J. V., Lam J. H.* — Macromol., 1981, v. 14, № 5, p. 1141—1148. 33. *Pappas S. P., Gatechair L. R., Jilek J. H.* — J. Polym. Sci., 1984, A, v. 22, № 1, p. 77—84. 34. *Ketley A. D., Jung-Hsien-Tsao.* — J. Radiat. Curing, 1979, № 2, p. 22—26. 35. *Perkins W. S.* — J. Radiat. Curing, 1981, № 1, p. 16—26. 36. *Baumann H., Timpe H. J.* — Z. Chem., 1984, Bd. 24, № 1, S. 17—20; *Baumann H., Strehmel B., Timpe H. J. e. a.* — Macromol. Chem., 1983, Bd. 184, № 13, S. 2409—2419.

### К главе IV

1. The Chemistry of Azido Group/Ed. S. Patai. L.—N. Y.: Interscience Publ., 1971. 624 p. 2. Nitrenes/Ed. W. Lwowski. N. Y.—L.: Interscience Publ., 1970. 456 p. 3. *Tsuda M., Oikawa S., Jokota A. e. a.* — Polym. Eng. Sci., 1983, v. 23, p. 993—999. 4. *Nonogaki S.* — Polym. Eng. Sci., 1983, v. 23, p. 985—987. 5. *Alvarado R., Grivet J. P., Igier C. e. a.* — J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 1977, v. 73, p. 844—856. 6. *Leyshon L. J., Reiser A.* — J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1972, v. 68, p. 1918—1927. 7. *Stankovsky S., Kovac S.* — Chem. Zvesti, 1974, v. 28, p. 243—246. 8. *Smirnov V. A., Brichkin S. B.* — Chem. Phys. Lett., 1982, v. 87, p. 548—551. 9. *Ельцов А. В., Юппе Т. А., Кокурина А. М. и др.* — ЖПХ, 1977, т. 50, с. 2549—2547. 10. *Clecak N. J., Cox R. J., Moren W. M.* — Polym. Eng. Sci., 1974, v. 14, p. 491—496.

11. *Бричкин С. Б., Смирнов В. А., Алфимов М. В. и др.* — Химия высоких энергий, 1980, т. 14, с. 23—27. 12. *Sumitani M., Nagakura S., Joshihara K.* — Bull. Chem. Soc. Jpn., 1976, v. 49, p. 2995—2998. 13. *Elkasaby M. A.* — Ind. J. Chem., 1980, v. 19, p. 1080—1081. 14. *Tsuda M., Oikawa S., Jabuta M. e. a.* — Jpn. J. Appl. Phys., pt. 1, 1984, v. 23, p. 259—264. 15. *Nakane H., Jokota A., Yamamoto S. e. a.* — Polym. Eng. Sci., 1983, v. 23, p. 1050—1053. 16. *Tamura S., Imaizumi H., Hashida J. e. a.* — Bull. Chem. Soc. Jpn., 1981, v. 54, p. 301—302. 17. *Tsuda M., Oikawa S., Nagayama K.* — Photogr. Sci. Eng., 1983, v. 27, p. 118—122. 18. *Lewis F. D., Saunderson W. H.* — J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 645—649. 19. *Lewis F. D., Saunderson W. H.* — J. Am. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 7031—7038. 20. *Lewis F. D., Dalton J. C.* — J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 5260—5263.

21. *Reiser A., Wagner H. M., Marley R. e. a.* — Trans. Faraday Soc., 1967, v. 63, p. 2404—2410. 22. *Ywayanagi T., Hashimoto M., Nonogaki S. e. a.* — Polym. Eng. Sci., 1983, v. 23, № 17, p. 935—940. 23. *Jamaoka T., Kashiwagi H., Nagaura S.* — Bull. Chem. Soc. Jpn., 1972, v. 45, p. 361—365. 24. *Kashiwagi H., Iwata S., Jamaoka T. e. a.* — Bull. Chem. Soc. Jpn., 1973, v. 46, p. 417—421. 25. *Shimizu S., Bird G. R.* — J. Electrochem. Soc., 1977, v. 124, № 9, p. 1394—1400. 26. *Jamaoka T., Tsunoda T., Koseki K. e. a.* — ACS Simp. Ser., 1980, v. 115, p. 186—204. 27. *Iwagaki M., Shingaki T.* — Chem. Lett., 1982, № 1, p. 9—12.

28. *Chapman O. L., Sheridan R. S., Le Roux J. P.* — J. Am. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 622—624. 29. *Kitamura T., Tsunashima S., Sato S.* — Bull. Chem. Soc. Jpn., 1981, v. 54, p. 54—59. 30. *Hamada J., Tsunashima S., Sato S.* — Bull. Chem. Soc. Jpn., 1982, v. 55, p. 1739—1742.

31. *Reiser A., Leyshon L. J.* — J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 7487—7489. 32. *Кокурина А. М.* Автореф. канд. дисс. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1978. 33. *Shimizu S., Bird G. R.* — J. Electrochem. Soc., 1979, v. 126, p. 273—277. 34. *Юрпе Т. А., Шабуров В. В., Ельцов А. В.* — ЖВХО им. Менделеева, 1974, т. 19, с. 412—423. 35. *Hajishi J., Swern D.* — J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 2041—2043. 36. *Stuber F. A., Ulrich H., Rao D. V. e. a.* — Photogr. Sci. Eng., 1973, v. 17, p. 446—449. 37. *Дубровская С. И., Юрпе Т. А., Ельцов А. В.* — ЖПХ, 1978, т. 51, № 1, с. 160—165. 38. *Ельцов А. В., Юрпе Т. А.* — ЖПХ, 1979, т. 52, № 2, с. 365—371. 39. *Shtraishi H., Ueno T., Suga G. e. a.* — Polym. Prepr., 1984, v. 25, № 1, p. 293—294; Ch. A., 1984, v. 100, № 22, 165344z. 40. *Reiser A., Leyshon L. J., Johnston L.* — Trans. Faraday Soc., 1971, v. 67, p. 2383—2396.

41. *Akagi M., Nonogaki S., Kohashi T. e. a.* — Polym. Eng. Sci., 1977, v. 23, № 6, p. 353—356. 42. *Kohashi T., Akagi M., Nonogaki S.* — Photogr. Sci. Eng., 1979, v. 23, № 3, p. 168—171. 43. *Эфрос Л. С., Юрпе Т. А., Даровских Т. Т.* — В кн.: Электронная техника, сер. 2. М.: ЦНИИ «Электроника», 1972, вып. 7(71), с. 5—7. 44. *Harita J., Ishikawa M., Harada K. e. a.* — Polym. Eng. Sci., 1977, v. 17, № 6, p. 372—376. 45. *Tsunoda T., Jamaoka T.* — Photogr. Sci. Eng., 1976, v. 20, № 4, p. 188—194. 46. *Tsunoda T.* — Photogr. Sci. Eng., 1979, v. 23, № 3, p. 172—175. 47. *Ulrich H., Stuber F. A., Peters G. M. e. a.* — J. Polym. Sci., 1976, A, v. 14, p. 565—571.

#### К главе V

1. *Zimmerman H. E.* — Science, 1966, v. 153, № 3738, p. 837—844. 2. *Zimmerman H. E.* — Pure Appl. Chem., 1964, v. 9, p. 493—498. 3. Organic Photochemistry/Ed. O. L. Chapman. N. Y.: Dekker, 1973. V. 3. 312 p. 4. *Reiser A., Egerton P. L.* — Photogr. Sci. Eng., 1978, v. 23, p. 144—150. 5. *Egerton P. L., Pitts E., Reiser A.* — Macromol., 1981, v. 14, p. 95—100. 6. The Chemistry of Alkenes/Ed. S. Patai. N. Y.: Interscience Publ., 1964. 796 p. 7. *Zimmerman H. E., Swenton J. S.* — J. Am. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 1436—1437. 8. *Woodward D. W., Chambers V. C., Cohen A. B.* — Photogr. Sci. Eng., 1963, v. 7, p. 360—366. 9. *Egerton P. L., Hyde E. M., Trigg J. F. e. a.* — J. Am. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 3859—3863. 10. *Beynon P., Payne A. W., Trigg J. F.* — J. Photogr. Sci., 1982, v. 30, p. 23—30.

11. *Shmidt G. M.* — Pure Appl. Chem., 1971, v. 27, p. 647—676. 12. *Cohen M. M.* — Angew. Chem. Int. Ed., 1975, v. 14, p. 386—389. 13. *Ninomiya A., Nishikawaki T., Anda K. e. a.* — Bull. Techn. Assoc. Graph. Arts Jpn., 1981, v. 19, p. 113—119. 14. *Mustafa M.* — Chem. Rev., 1952, v. 51, p. 1—24. 15. *Tsuda M.* — Bull. Chem. Soc. Jpn., 1969, v. 42, p. 905—908. 16. *Minsk L. M.* — J. Appl. Polym. Sci., 1959, v. 2, p. 302—307. 17. *Robertson E. M., VanDensen W. P., Minsk L. M.* — J. Appl. Polym. Sci., 1959, v. 2, p. 308—312. 18. *Delzenne G. A.* — J. Macromol. Sci. Rev. Polym. Technol., 1971, v. 1, p. 185—192. 19. *Robertson E. M.* — J. Appl. Polym. Sci., 1959, v. 2, p. 308—311. 20. *Ренби Б., Рабек Я.* Фотодеструкция, фотоокисление, фотосенсибилизация полимеров. М.: Мир, 1978. 676 с.

21. *Tsuda M.* — J. Soc. Sci. Photogr. (Jpn.), 1969, v. 32, p. 51—55. *Shindo S., Horie M.* — Nippon Kagaku Kaishi, 1984, № 1, p. 184—191; Ch. A., v. 100, 192454d. 22. *Reiser A., Pitts E.* — Photogr. Sci. Eng., 1976, v. 20, p. 225—229. 23. *Пресс Ф. П.* Фотолитографические методы в технологии полупроводниковых приборов. М.: Советское радио, 1978. 96 с. 24. *Kosar J. Light* — Sensitive Systems. N. Y.: Wiley, 1965. 146 p. 25. *Stephan H., Buhr G., Vollmann H.* — Angew. Chem. Int. Ed., 1982, v. 21, p. 455—469. 26. *Gates A. P.* — Photopolym. Systems, 18th Fall Symposium, Washington: Pub. Soc. Photogr. Sci. and Eng., 1978, p. 16—18. 27. *Farral M. J.* — Polym. Bull. (Berlin), 1984, v. 11, № 2, p. 191—194; Ch. A., v. 100, № 16, 165339p. 28. *Tanaka H., Tsuda M., Nakant-*

*shi H.* — J. Polym. Sci., 1972, A-1, v. 10, p. 1729—1743. 29. *Scheffer J. R., Wastradowski R. A., Dooby K. C.* — Chem. Commun., 1971, p. 1217—1221. 30. *Unruh C. C., Smith A. C.* — J. Appl. Polym. Sci., 1960, v. 3, p. 310—313.

31. *Tsuda M.* — J. Polym. Sci., 1964, A-1, v. 2, p. 2907—2908. 32. UV-Curing: Science and Technology/Ed. S. P. Pappas. Stamford: Technol. Market. Corp., 1978. 266 p. 33. *Mitsuno T., Hattori S., Tawata M.* — J. Opt. Soc. Am., 1977, v. 67, p. 1651—1653. 34. *De Schrijver F. C., Boens N.* — J. Oil Col. Chem. Ass., 1976, v. 59, p. 171—176. 35. *Zweifel H.* — Photogr. Sci. Eng., 1983, v. 27, № 3, p. 114—118. 36. *De Boer C. D.* — J. Polym. Sci., Polym. Lett., 1973, v. 11, p. 25—29.

#### К главе VI

1. *Lin B. J.* — J. Vac. Sci. Technol., 1975, v. 12, № 6, p. 1317; *Lin B. J.* — IBM J. Res. Develop., 1976, v. 20, № 5, p. 213; *McCullough A. W., Sewell H.* — Proc. SPIE, 1983, v. 394, pt. 2, p. 107—113; Ch. A., 1984, v. 100, № 10, 77259q; *Wilkins G. W., Jr; Reichmanis E., Chandross E. A., Hartless R. L.* — Polym. Eng. Sci., 1983, v. 23, № 18, p. 1025—1028; *Kunze R., Waesche M.* — Wiss. Fortschr., 1984, Bd. 34, № 3, S. 76—77; Ch. A., 1984, v. 101, № 2, 14881d. 2. *Leonard R. F., Cordes M. F.* — Proc. SPIE, 1983, v. 394, pt. 2, p. 125—133; Ch. A., 1984, v. 100, № 12, 94427c. 3. *Toukhy M. A.* — Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), 1984, v. 25, p. 295; Ch. A., 1984, v. 100, № 22, 183071z. 4. *Bachur J.* — Solid State Technol., 1982, v. 25, № 2, p. 124—127; *Matthews J. C., Ury M. G., Birch G. D. e. a.* — Proc. SPIE, 1983, v. 394, pt. 2, p. 172—183; Ch. A., 1984, v. 100, № 12, 94428d. 5. *Jain K., Rice S.* — Polym. Eng. Sci., 1983, v. 23, № 18, p. 1019—1021. 6. *Mimura Y., Ohkubo T., Takeuchi T. e. a.* — Jpn. J. Appl. Phys., 1978, v. 17, № 3, p. 541—550. 7. *Hiraoka H., Welsh W. Z., Bargon J.* — J. Vac. Sci. Technol., 1983, v. 1, № 4, p. 1062—1065. 8. *Srinivasan R.* — J. Vac. Sci. Technol., 1983, B, v. 1, № 4, p. 923—926. 9. *Tsuda M., Oikawa S., Nakamura Y. e. a.* — ACS Symp. Ser., 1980, v. 121, p. 281—298. 10a. *Вайнер А. Я., Якименко А. Н., Лиманова В. Ф., Дюмаев К. М. и др.* — Микроэлектроника, 1984, т. 13, вып. 4, с. 311—314. 10b. *Mimura Y., Ohkubo T., Takeuchi S. e. a.* — Proc. 12th Symp. Semiconductors and Integrated Circuits Technol., Tokyo, May 1977 (The Electrochem. Soc. Jpn.), p. 54.

11. *Yamashita Y., Ogura K., Kunishi M. e. a.* — J. Vac. Sci. Technol., 1979, v. 16, № 6, p. 2026—2029. 12. *Chandross E. A., Reichmanis E., Wilkins C. W. e. a.* — Solid State Technol., 1981, v. 24, № 8, p. 81—85. 13. *Wilkins C., Reichmanis E., Chandross E. A.* — J. Electrochem. Soc., 1980, v. 127, № 11, p. 2510—2513. 14. *Reichmanis E., Wilkins C., Chandross E.* — J. Electrochem. Soc., 1980, v. 127, № 11, p. 2514—2517. 15. *Hartless R. L., Chandross E. A.* — J. Vac. Sci. Technol., 1981, v. 19, № 4, p. 1333—1337. 16. *Kinoshita A., Namariyama V., Higashi H. e. a.* — Nippon Shashin Gakkaishi, 1983, v. 46, № 5, p. 395—404; Ch. A., 1984, v. 100, № 12, 94431z. 17. *Tsuda M., Oikawa S., Nakamura Y. e. a.* — Photogr. Sci. Eng., 1979, v. 23, № 5, p. 290—296. 18. *Bowden M. J., Thompson L. F.* — Solid State Technol., 1979, v. 22, № 5, p. 72—82. 19. *Hiraoka H., Welsh L. W.* — ACS 185 National Meeting, Preprints of Papers, 1983, p. 48—52; ACS Symp. Ser., 1984, v. 242, p. 55—64; Ch. A., 1984, v. 100, № 20, 165352n; Appl. Polym. Sci. Proc., 1983, v. 48, p. 48—52; Ch. A., v. 100, № 16, 129762n. 20. *Himics R. J., Ross D. L.* — Polym. Eng. Sci., 1977, v. 17, № 6, p. 350—352.

21. *Jain K., Willson C. G., Lin B. J.* — IEEE Electron Devices Lett., 1982, v. EDL-3, № 3, p. 53—55. 22. *Grant B. D., Clecak N. J., Twieg R. J. e. a.* — IEEE Trans. Electron Devices, 1981, v. ED-28, № 11, p. 1300—1305. 23. *Dill F. H., Hornberger W. P., Hauge P. S. e. a.* — IEEE Trans. Electron Devices, 1975, v. ED-22, p. 445. 24. *Reichmanis E., Wilkins C. W., Chandross E. A.* — J. Vac. Sci. Technol., 1981, v. 19, № 4, p. 1338—1342. 25. *Wilkins C. W., Reichmanis E., Chandross E. A.* — J. Electrochem. Soc., 1982, v. 129, № 11, p. 2552—2555. 26. *Crivello J. V.* — ACS 185 National Meeting, Preprints of Papers, 1983, p. 65—69. 27. *Ito H., Wilson C. G.* — ACS 185 National Meeting, Preprints of Papers, 1983, p. 60—64; ACS Symp. Ser., 1984, v. 242, p. 11—23; Ch. A., 1984, v. 101, № 14, 31029z. 28. *Iwayanagi T., Kohashi T., Nonogaki S.* — J. Electro-

chem. Soc., Accelerated Brief communication, 1980, v. 127, № 11, p. 2759—2760. 29. Tsuda M., Oikawa S., Yabuta M. e. a. — Jpn. J. Appl. Phys., prt. 1, 1984, v. 23, № 2, p. 259—264; Tsuda M., Oikawa S., Yokota A. e. a. — Polym. Eng. Sci., 1983, v. 23, № 18, p. 993—999. 30. Iwayanagi T., Kohashi T., Nonogaki S. e. a. — IEEE Trans. Electron Devices, 1981, v. ED-28, p. 1306—1310.

31. Селиванов Г. К., Мишенская Т. А., Мозжухин Д. Д., Грибов Б. Г. — Микроэлектроника, 1984, т. 13, вып. 4, с. 291—300. 32. Bowden M. J., Thompson L. E. — Polym. Eng. Sci., 1974, v. 14, № 7, p. 525—528; Thompson L. E., Bowden M. J. — J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 1973, v. 120, № 12, p. 1722—1726. 33. Bowden M. J., Thompson L. E. — Polym. Eng. Sci., 1977, v. 17, № 4, p. 269—273. 34. Bowden M. J., Thompson L. E. — J. Appl. Polym. Sci., 1973, v. 17, № 10, p. 3211—3220. 35. Hiraoka H. — J. Electrochem. Soc., 1981, v. 128, № 5, p. 1065—1071. 36. Taylor G. N., Wolf Th. M. — J. Electrochem. Soc., 1980, v. 127, № 12, p. 2665—2674. 37. Корчиков В. П., Мартынова Т. Н. — Матер. электрон. техн., Новосибирск, 1983, т. 2, с. 135—150. 38. Penn T. C. — IEEE Trans. Electron Devices, 1979, v. ED-26, № 4, p. 640—643. 39. Tsuda M., Oikawa S., Kanai W. e. a. — J. Vac. Sci. Technol., 1981, v. 19, № 2, p. 259—261; Tsuda M., Yabuta M., Oikawa S. e. a. — In: Microcircuit Eng. 83 Rds. H. Ahmed, J. Cleaver, G. A. Jones, London: Acad. Press, 1983, p. 371—380; Ch. A., 1984, v. 101, № 8, p. 63545f. 40. Meyer W. H., Curtis B. J., Brunner H. R. — Microelectron. Eng., 1983, v. 1, № 1, p. 29—40; Ch. A., 1984, v. 100, № 2, 15234m.

41. Geis M. W., Randall J. N., Deutsch T. F. e. a. — J. Vac. Sci. Technol., 1983, v. 1, № 4, p. 1178—1181. 42. Devis G. C. — ACS Symp. Ser., 1984, v. 242, p. 259—269; Ch. A., 1984, v. 101, № 6, 46173i. 43. Крюков А. И., Шерстюк В. П., Дилунг И. И. Фотоперенос электрона и его прикладные аспекты. Киев: Наукова думка, 1982. 238 с. 44. Kerwin R. E., Goldrik M. R. — Polim. Eng. Sci., 1971, v. 11, № 5, p. 426—430. 45. Rubner R., Ahne H. — Photogr. Sci. Eng., 1979, v. 23, № 5, p. 303—309. 46. Корзо В. Ф., Курочкин В. А., Демин В. П. Пленки из элементоорганических соединений в электронике. М.: Энергия, 1973. 232 с.; Бочканс П. Л., Пундур П. Я., Фелтынь И. Я. — Изв. АН Латв. ССР. Сер. физ. и техн. наук, 1973, № 5, с. 37—42; Бочканс П. Я., Дубровская А. С., Пундур П. Я. и др. — Там же, с. 42—44. 47. Фоторезисты-диффузенты в полупроводниковой технологии/Под ред. А. В. Ельцова. Л.: Наука, 1984. 118 с. 48. Beyer K. D. — J. Electrochem. Soc., 1976, v. 123, № 10, p. 1556—1560. 49. Mar K. M. — Там же, 1979, v. 126, № 7, p. 1252—1257; Beyer K. D. — Там же, 1977, v. 124, № 4, p. 630—632. 50. Ельцов А. В., Юрре Т. А., Гук Е. Г. — Письма в ЖТФ, 1975, т. 1, вып. 12, с. 571—574.

51. Юрре Т. А., Ельцов А. В., Бусыгина Л. А. и др. — В кн.: Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров. Казань, КХТИ им. С. М. Кирова, 1981, с. 56—60. 52. Ельцов А. В., Юрре Т. А. — ЖПХ, 1979, т. 52, с. 367—371. 53. Ельцов А. В., Юрре Т. А., Гук Е. Г. и др. — Вопросы радиоэлектроники, сер. ТПО, 1977, вып. 1, с. 55—59. 54. Pastor A. C., Tangelan G. L., Pastor R. C. e. a. — Thin Solid Films, 1980, v. 67, p. 9—12. 55. Никанчикова Е. А., Попова А. Л. Технология офсетного производства. М.: Книга, 1978. 366 с. 56. Лапатухин В. С. Способы печати. М.: Книга, 1976. 272 с. 57. Маркова Н. В. Автореф. канд. дисс. М., МИП, 1974. 58. Revue ATUP, 1974, v. 28, № 3, p. 139. 59. Андреева В. И., Маркова Н. В., Бесков В. В. и др. Труды ВНИИКПП. М.: 1980, т. 30, вып. 1, с. 41—59. 60. Бесков В. В., Маркова Н. В., Андреева В. И. и др. — Полиграфия, 1978, № 4, с. 13—15.

61. Shimokawa J. — Austral. Lithogr. Print. Packag., 1980, v. 13, № 76, p. 18—19. 62. Jacot C. M. — Tipograph. Monatsh., 1981, Bd. 100, № 3, S. 54—55. 63. Кокурина А. М. Автореф. канд. дисс. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1978. 64. Sol-da J. — Tipograph., 1982, v. 85, № 1, p. 28—29.

#### К главе VII

1. Bethe H. A., Ashkin J. Experimental Nuclear Physics/Ed. E. Serge. N. Y.: Wiley, 1953, V. 1, 450 p. 2. Гейтлер В. Квантовая теория излучения. М.: Издат-инлит, 1956. 491 с. 3. Махлис Ф. А. Радиационная физика и химия полимеров. М.: Атомиздат, 1972. 326 с. 4. Van Leeuwen G., Jansen G. H. — Optik (Stutt-

gart), 1983, v. 65, № 3, p. 179—207; Ch. A., 1984, v. 100, 42902j. 5. Aristov V. V., Babin S. V., Erko A. Y. e. a. — Microcircuit Eng. 83, 1983, p. 57—63; Vettiger P., Forster Th., Kern D. — J. Vac. Sci. Technol., 1983, B, v. 1, № 4, p. 1378—1382; Paraszczak C., Kern D., Hatzakis M. e. a. — Ibid., p. 1372—1377; Chow D., McDonald G. F., King D. e. a. — Ibid., p. 1383—1390. 6. Hawryluk R. J. — J. Vac. Sci. Technol., 1981, v. 19, № 1, p. 1—17. 7. Nosker R. W. — J. Appl. Phys., 1969, v. 40, p. 1872. 8. Kyser D., Viswanathan N. S. — J. Vac. Sci. Technol., 1975, v. 12, p. 1305. 9. Kyser D. — J. Vac. Sci. Technol., 1983, B, v. 1, № 4, p. 1391—1397. 10. Greeneich J. S., Van Duzer T. — IEEE Trans. Electron Devices, 1974, v. ED-21, № 5, p. 286—289.

11. Heidenreich R. D. — J. Appl. Phys., 1977, v. 48, № 4, p. 1418—1425. 12. Chang M. S., Tai K. L. — Proc. 8th Intl. Conf. on Electron and Ion Beam Sci. and Technol. Electrochem. Soc./Ed. R. Bakish. Washington, 1978, 242 p. 13. Heidenreich R. D., Ballantyne J. P., Thompson L. F. — J. Vac. Sci. Technol., 1975, v. 12, p. 1284. 14. Vettiger P., Forster T., Kern D. — J. Vac. Sci. Technol., 1983, B, v. 1, № 4, p. 1378—1382. 15. Greeneich J. S. — J. Electrochem. Soc., 1975, v. 122, № 7, p. 970—976. 16. Wolf E. D., Ozdemir F. S., Perkins W. E. e. a. — Proc. 11th Symp. on Electron, Ion and Laser Beam Technol./Ed. R. F. Thornley. San Francisco Press, 1971, p. 331—336. 17. Hatzakis M. — J. Vac. Sci. Technol., 1975, v. 12, p. 1276. 18. Samoto N., Shimizu R., Hashimoto H. e. a. — J. Vac. Sci. Technol., 1983, B, v. 1, № 4, p. 1367—1371. 19. Saito O. — J. Phys. Soc. Jpn., 1958, v. 13, p. 198—206. 20. Gordon M., Ross-Murphy S. B. — Pure Appl. Chem., 1975, v. 43, № 1, p. 1—11.

21. Charlesby A., Pinner S. H. — Proc. Roy. Soc., ser. A, 1959, v. 249, p. 367—386. 22. Inokuchi M., Dole M. — J. Chem. Phys., 1963, v. 38, p. 3006—3009. 23. Pearson D. S., Skutnik B. J., Bohm G. G. — J. Polym. Sci., 1974, B, v. 12, № 5, p. 925—939. 24. With E. — J. Polym. Sci., 1959, v. 41, p. 507. 25. Tanigaki K., Ohnishi V., Fujiwara S. — Org. Coat. Appl. Polym. Sci. Proc., 1983, v. 48, p. 179—183; Ohnishi V., Tanigaki K., Furuta A. — Ibid., p. 184—188. 26. Helbert J. N., Poindexter E. H., Pittman C. U. — Polym. Eng. Sci., 1980, v. 20, № 9, p. 630—636. 27. Bohm G. G. — In: Radiation Chemistry of Macromolecules/Ed. M. Dole, N. Y.: Acad. Press, 1973. V. 2, p. 196—256. 28. Parkinson W. W., Sears W. C. — Advan. Chem. Ser., 1967, v. 66, p. 57—70. 29. Thompson E. V. — J. Polym. Sci., 1965, B, v. 3, № 8, p. 675—681. 30. Kusy R. P., Turner D. T. — Macromol., 1977, v. 10, № 2, p. 493—497.

31. Partridge R. M. — In: The Radiation Chemistry of Macromolecules/Ed. M. Dole. N. Y.: Acad. Press, 1973. V. 1. 32. Golub M. A. — In: Radiation Research/Ed. G. Silini, Amsterdam; North-Holl and Publ., 1967. 339 p. 33. Bohm G. G. — J. Polym. Sci., 1976, B, v. 14, № 3, p. 437—449. 34. Zott H., Heusinger H. — Macromol., 1975, v. 8, № 2, p. 182—185. 35. Новиков Г. Ф., Козлов В. Т., Яковлев Б. С. и др. — Химия выс. энергий, 1970, т. 4, с. 337. 36. Франкевич Е. Л., Яковлев Б. С. — ЖФХ, т. 37, № 5, с. 1106—1112; Яковлев Б. С., Франкевич Е. Л. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, № 3, с. 402—407. 37. Козлов В. Т., Тарасова З. Н. — Высокомолекуляр. соед., сер. А, 1966, т. 8, с. 943. 38. Blachford J., Robertson R. F. — J. Polym. Sci., 1965, A, v. 3, № 4, p. 1289—1302. 39. Козлов В. Т. — Высокомолекуляр. соед., сер. А, 1967, т. 9, № 3, с. 515—521. 40. Pacansky J. — Proc. SPIE. v. 393, p. 20—26; Ch. A., 1984, v. 100, 77257e.

41. Fox R. B., Price T. R. — J. Appl. Polym. Sci., 1967, v. 11, p. 2373. 42. Багдасарьян Х. С., Кронауц В. А., Кардаш Н. С. — Докл. АН СССР, 1962, т. 144, с. 101—104; Милотинская Р. И., Багдасарьян Х. С. — ЖФХ, 1964, т. 38, № 3, с. 776—778; Бровкова В. А., Багдасарьян Х. С. — Химия выс. энергий, 1967, т. 1, с. 340. 43. Gardner D. G., Henry G., Ward D. — In: Energy Transfer in Radiation Processes/Ed. G. O. Phillips. Amsterdam: Elsevier, 1966, p. 37. 44. Wilske J., Heusinger H. — Radiochim. Acta, 1969, v. 11, № 3—4, p. 187—193. 45. Ho S. K., Siegel S. — J. Chem. Phys., 1969, v. 50, № 3, p. 1142—1152. 46. Campbell D. — Macromol. Rev., 1970, v. 4, p. 91. 47. Kircher J. F., Stiemers F. A., Markle R. A. e. a. — J. Phys. Chem., 1965, v. 69, № 1, p. 189—193. 48. Shultz A. R. — J. Polym. Sci., 1959, v. 35, p. 369—379. 49. Chapiro A. — In:

Radiation Chemistry of Polymeric Systems. N. Y.: Interscience, 1962. 513 p. 50. Todd A. — J. Polym. Sci., 1960, v. 42, p. 223—247.

51. Hiraoka H. — IBM J. Res. Dev., 1977, v. 21, № 2, p. 121—130. 52. Helbert J. N., Chen C. Y., Pittman C. U. e. a. — Macromol., 1978, v. 11, № 6, p. 1104—1109. 53. Babu G. N., Lu P. H., Hsu S. L. e. a. — J. Polym. Sci., 1984, A, v. 22, № 1, p. 195—211. 54. Tomma S. Z., Hamill A. W. — J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 86, p. 1487. 55. Dole M. — In: Adv. in Radiation Chem. N. Y.: Wiley, 1974, v. 4, p. 68. 56. Bowmer T. N., Bowden M. J. — Org. Coat Appl. Polym. Sci. Proc., 1983, v. 48, p. 171; Bowden M. J., Allara D. L., Vroom W. I. e. a. — Ibid., p. 161. 57. Harrah L. A. — Mol. Cryst. Liquid Crystallogr., 1969, v. 9, p. 197—210. 58. Wilske J., Heusinger H. — J. Polym. Sci., 1969, A1, v. 7, № 4, p. 995—1010. 59. Babu G. N., Lu P. H., Hsu S. L. e. a. — J. Polym. Sci., 1984, A, v. 22, № 1, p. 213—223. 60. Heusinger H., Rösenberg A. — In: Symposium on Large Radiation Sources for Industrial Processes/Ed. E. R. A. Beck, Vienna: IAEA Publ., p. 151.

61. Torikai A., Fucki K. — Polym. Degrad. Stab., 1984, v. 6, № 2, p. 81—93; Ch. A., 1984, v. 100, 86244a; Tabata G., Tagawa S., Washio M. — Polym., Prepr., 1984, v. 25, № 1, p. 287—288; Ch. A., 1984, v. 100, 18307y. 62. Matsuo H., Dole M. — J. Phys. Chem., 1959, v. 63, p. 837—843. 63. Böhm C. G. — J. Polym. Sci., 1967, A2, v. 5, № 4, p. 639—652. 64. Ohnishi S. I., Sugimoto S. I., Nitta I. — J. Polym. Sci., 1963, A1, v. 1, p. 605. 65. Fischer H., Hellwege K. H., Neudörfl P. — Ibid., p. 2109—2117. 66. Pittman Ch., Wallace E., Jayaraman T. V. e. a. — Proc. IUPAC, I.U.P.A.C. Macromol. Symp. 28th, 1982, p. 443; Ch. A., 1984, v. 100, 94423y. 67. Schnabel W., Sotobayashi H. — Prog. Polym. Sci., 1983, v. 9, № 4, p. 293—365. 68. Tamamura T., Imamura S., Sugawara Sh. — Org. Coat. Appl. Polym. Sci. Proc., 1983, v. 48, p. 150—155; ACS Symp. Ser., 1984, v. 242, p. 103—118. 69. Lane J. G. — Proc. SPIE, 1983 (Publ. 1984), v. 448, p. 119—129. 70. Lai J. H. — ACS Symp. Ser., 1984, v. 242, p. 213—223; Ch. A., 1984, v. 101, 63535c.

71. Roberts E. D. — Solid State Technol., 1984, v. 27, № 6, p. 135—141; Polym. Eng. Sci., 1983, v. 23, № 17, p. 968—974. 72. Taylor G. — Solid State Technol., 1984, v. 27, № 6, p. 124—131. 73. Jensen J. — Ibid., p. 145—150. 74. Pittman C. U., Igbal M., Chen C. Y. e. a. — J. Polym. Sci., 1978, A, v. 16, № 10, p. 2721—2724. 75. Bednář B., Devátý J., Králíček J., Zachoval J. — Org. Coat. Appl. Polym. Sci. Proc., 1983, v. 48, p. 706—710; ACS Symp. Ser., 1984, v. 242, p. 201—211. 76. Bowden M. J. — J. Polymer Sci., Polym. Symp., 1975, v. 49, p. 221—226. 77. Greeneich J. S. — J. Electrochem. Soc., 1975, v. 122, № 7, p. 970—976. 78. Pelzbaur Z., Wagner R. — J. Appl. Polym. Sci., 1984, v. 29, № 4, p. 1427—1432. 79. Konnerth K. L., Dill F. M. — IEEE Trans. Electron Devices, 1979, v. ED-22, p. 452. 80. Nowembre A., Bowmer T. — Polym. Prepr., 1984, v. 25, № 1, p. 324—325; Ch. A., 1984, v. 100, № 20, 165349s.

81. Tu Y. O., Ouano A. C. — IBM J. Res. Develop., 1977, v. 21, № 2, p. 131—142. 82. Howard R. E., Craighead H. G., Mankiewicz P. M. e. a. — J. Vac. Sci. Technol., 1983, B, v. 1, № 4, p. 1101—1104. 83. Kern D. P., Houze-go P. J., Coane P. J. e. a. — J. Vac. Sci. Technol., 1983, B, v. 1, № 4, p. 1096—1100. 84. Bowden M. J. — Solid State Technol., 1981, v. 24, p. 79. 85. Paal G., Strahle V. D., Kielhorn G. — J. Electrochem. Soc., 1973, v. 120, № 12, p. 1714—1716. 86. Roberts E. D. — J. Electrochem. Soc., 1973, v. 120, № 12, p. 1716—1721. 87. Yatsui Y., Nakata T., Umehara K. — J. Electrochem. Soc., 1969, v. 116, № 1, p. 94—97. 88. Cole H. S., Skelly D. W., Wagner B. C. — IEEE Trans. Electron Devices, 1975, v. ED-22, № 7, p. 417—420. 89. Bartelt J. L. — Appl. Polym. Symp., 1974, v. 23, p. 139—145. 90. Hatzakis M. — Polym. Eng. Sci., 1974, v. 14, № 7, p. 516—517.

91. Hirai T., Hatano Y., Nonogaki S. — J. Electrochem. Soc., 1971, v. 118, № 4, p. 669—672. 92. Nonogaki S., Morishito H., Saito N. — Appl. Symp., 1974, v. 23, p. 117. 93. Feit E. D., Heidenreich R. D., Thompson L. F. — Ibid., p. 125—138. 94. Bartelt J. L., Feit E. D. — J. Electrochem. Soc., 1975, v. 122, № 4, p. 541—544. 95. Thompson L. F., Ballantyne J. P., Feit E. D. — J. Vac.

Sci. Technol., 1975, v. 12, p. 1280. 96. Ballantyne J. P. — J. Vac. Sci. Technol., 1975, v. 12, p. 1257; Henderson R. S., Voschenkov A. M., Mahoney G. E. — Ibid., p. 1261. 97. Thompson L. F., Stillwagon L. E., Doerries E. M. — J. Vac. Sci. Technol., 1978, v. 15, № 3, p. 938—943. 98. Feit E. D., Thompson L. F., Wilkins C. W. e. a. — J. Vac. Sci. Technol., 1979, v. 19, № 6, p. 1997—2002. 99. Suhegawa K., Sugawara S. — Jpn. J. Appl. Phys., 1981, v. 20, № 8, p. L583—L586; Choong H. S., Kahn F. J. — J. Vac. Sci. Technol., 1981, № 4, v. 19, p. 1121; Imamura S., Tamamura T., Kogura O. — Polym. J., 1984, v. 16, № 5, p. 441—444. 100. Tarascon R., Hartney M., Bowden M. J. — Polym. Prepr., 1984, v. 25, p. 289—290; Ch. A., 1984, v. 101, 14932w; Kamoshida J., Koshiba M., Joshimoto H. e. a. — J. Vac. Sci. Technol., 1983, B, v. 1, № 4, p. 1156—1159.

101. Liutkus G., Hatzakis M., Shaw G. — Polym. Eng. Sci., 1983, v. 23, № 18, p. 1047—1049. 102. Ohnishi J., Tanigaki K., Furuta S. — ACS Symp. Ser., 1984, v. 242, p. 191—200; Appl. Polym. Sci. Proc., 1983, v. 48, p. 184—188. 103. Ueno T., Shiraishi H., Nonogaki S. — J. Appl. Polym. Sci., 1984, v. 29, № 1, p. 223—235. 104. Imamura S., Tamamura T., Kogura O. — Polym. J., 1984, v. 16, № 5, p. 391—400. 105. Imamura S., Tamamura T., Suhegawa K. e. a. — J. Electrochem. Soc., 1984, v. 131, № 5, p. 1122—1129. 106. Kaufman F. B., Hofer D. C., Kramer S. R. — Org. Coat. Plastics Chem., 1980, v. 43, p. 375—379; Appl. Phys. Lett., 1980, v. 37, p. 314. 107. Barrand A., Rosilio C., Ruau-del-Texier A. — J. Vac. Technol., 1979, v. 16, № 6, p. 2003—2007. 108. Morita M., Imamura S., Tamamura T. e. a. — J. Vac. Sci. Technol., 1983, B, v. 1, № 4, p. 1171—1173. 109. Hatzakis M. — Appl. Polym. Symp., 1974, v. 23, p. 73—86. 110. Deckman H. W., Dumsmuir J. H. — J. Vac. Sci. Technol., 1983, B, v. 1, № 4, p. 1166—1170.

111. Serre B., Schue F., Eranian A. e. a. — Proc. SPIE, v. 393, p. 205—212. 112. Mladenov G. M., Emmoth B., Braun M. — Vacuum, 1984, v. 34, № 5, p. 551—553; Adesida J., Anderson C., Wolf E. — J. Vac. Sci. Technol., 1983, B, v. 1, № 4, p. 1182—1185; Валуев К. А., Данилов В. А., Раков А. В. и др. — Микроэлектроника, 1984, т. 13, № 2, с. 167—168. 113. Gipstein E., Moreau W., Need O. — J. Electrochem. Soc., 1976, v. 123, № 7, p. 1105—1109. 114. Levine A. W., Kaplan M., Poliniak E. S. — Polym. Eng. Sci., 1974, v. 14, № 7, p. 518—524. 115. Namaste J. M., Obendorf S. K., Anderson C. C. e. a. — J. Vac. Sci. Technol., 1983, B, v. 1, № 4, p. 1160—1165; Anderson C. C., Krasicky P. D., Rodriguez F. e. a. — ACS Symp. Ser., 1984, v. 242, p. 119—127. 116. Kakuchi M., Sugawara S., Murase K. e. a. — J. Electrochem. Soc., 1977, v. 124, № 10, p. 1648—1651; Bednář B., Devátý J., Králíček J., Zachoval J. — Org. Coat. Appl. Polym. Sci., 1983, v. 48, p. 711. 117. Helbert J. N., Cook C. F., Chen C. Y. e. a. — J. Electrochem. Soc., 1979, v. 126, № 4, p. 694—696. 118. Pittman C. U., Ueda M., Chen C.-Y. e. a. — J. Electrochem. Soc., 1981, v. 128, № 8, p. 1758—1762. 119. Babu G. N., Chien J. — Polym. Prepr., 1982, v. 23, № 2, p. 85—86. 120. Willson G., Ho H., Miller D. e. a. — Polym. Eng. Sci., 1983, v. 23, № 18, p. 1000—1003.

121. Bednář B., Devátý J., Králíček J., Zachoval J. — ACS Symp. Ser., 1984, v. 242, p. 129—134. 122. Wallace E., Pittman Ch., Kwiatkowski J. e. a. — Polym. Prepr., 1983, v. 24, № 1, p. 157—158. 123. Roberts E. D. — Appl. Polym. Symp., 1974, v. 23, p. 87—98. 124. Hatzakis M., Johnson D., Merritt D. e. a. — J. Vac. Sci. Technol., 1979, v. 16, № 6, p. 1984—1988. 125. Miura A., Hideyama S. — Ibid., p. 1996. 126. Tada T. — J. Electrochem. Soc., 1979, v. 126, № 9, p. 1635—1636. 127. Yamazaki T., Watahabe Y., Suzuki Y. e. a. — J. Electrochem. Soc., 1980, v. 127, № 8, p. 1859—1861; Bowden M. J., Thompson L. F., Balantyne J. P. — J. Vac. Sci. Technol., 1975, v. 12, p. 1294. 128. Bowden M. J., Thompson M. F., Fahrenholtz S. R. e. a. — J. Electrochem. Soc., 1981, v. 128, № 6, p. 1304—1313. 129. Hiraoka H., Pacansky G., Schumaker K. e. a. — Polym. Prepr., 1984, v. 25, p. 322—323; Fahrenholtz S. R. — J. Vac. Sci. Technol., 1981, v. 19, № 4, p. 1111—1117. 130. Shiraishi H., Isobe A., Murai F. e. a. — ACS Symp. Ser., 1984, v. 242, p. 167—176; Ch. A., 1984, v. 100, 18307ff.

131. Tomkiewicz Y., Engler E. M., Kuptsis J. D. e. a. — Appl. Phys. Lett., 1982, v. 40, p. 90—92. 132. Kaplan M. — Polym. Eng. Sci., 1983, v. 23, № 18, p. 957—962. 133. Haller I., Feder R., Hatzakis M. e. a. — J. Electrochem. Soc., 1979, v. 126, № 1, p. 154—159. 134. Taylor G. N., Hellman M., Feather M. D.

R.  
5C  
  
be  
p.  
A.  
1C  
19  
Sc  
It  
p.  
p.  
A.  
or  
1F  
  
Cl  
1C  
D  
Sc  
ta  
N  
e.  
1C  
v.  
C  
v.  
p.  
1C  
  
P.  
T  
74  
N  
C  
v.  
v.  
p.  
p.  
19  
N  
  
p.  
J.  
g  
11  
S.  
17  
87  
p.  
D  
1C  
p.  
  
N  
v.  
p.  
N

e. a. — Polym. Eng. Sci., 1983, v. 23, № 18, p. 1029—1038. 135. Lin W. T., Corelli J. C., Steckl A. J. e. a. — J. Appl. Phys. Lett., 1984, v. 44, p. 973—975. 136. Choong H. S., Kahn F. J. — J. Vac. Sci. Technol., 1983, B, v. 1, № 4, p. 1066—1071. 137. Lane J. G., Maldonado J. R., Cleland A. N. e. a. — J. Vac. Sci. Technol., 1983, B, v. 1, № 4, p. 1072—1075. 138. Sinclair W. R., Rousseau D. L., Stancavish J. J. — J. Electrochem. Soc., 1974, v. 121, № 7, p. 925—928. 139. Костышин М. Т., Михайловская Е. В., Романенко П. Р. — Физика твердого тела, 1966, т. 8, с. 571—572; Yoshikawa A., Ochi O., Nagai H. e. a. — Appl. Phys. Lett., 1977, v. 31, № 3, p. 161—163; Inoue E. — Jpn. J. Soc. Appl. Phys., 1977, v. 49, p. 101. 140. Tai K. L., Sinclair W. R., Vadimsky R. G. e. a. — J. Vac. Sci. Technol., 1979, v. 16, № 6, p. 1977—1979.

141. Chang M. S., Hou T. W. — Thin Solid Films, 1978, v. 55, № 3, p. 463—471. 142. Chang M. S. — Proc. IEEE 3 Biennial University, Industry, Government Microelectronics Symp., May 21—23. Dallas: Texas Tech. University, 1979. 128 p. 143. Shirakawa T., Shimizu I., Kokado H. e. a. — Photogr. Sci. Eng., 1975, v. 19, № 2, p. 139—142. 144. Ong E., Tai K. L., Vadimsky R. G. e. a. — Proc. SPIE, 1983, v. 394, p. 39—48; Ch. A., 1984, v. 100, p. 772581. 145. Singh B., Beanmont S. P., Ewebb A. e. a. — J. Vac. Sci. Technol., 1983, B, v. 1, № 4, p. 1174—1177. 146. Stoicheva-Topalova R., Burov A. — J. Signalaufzeichnungsmater., 1984, Bd. 12, № 1, S. 19—24. 147. Lis S. A., Lavine J. M., Goldberg G. M. — Proc. SPIE, v. 393, p. 34—40; Ch. A., 1984, v. 100, 59544v.

#### К главе VIII

1. Lin B. J. Fine Line Litography/Ed. R. Newman. N. Y.: Nort-Holland Publishing Co., 1980. 289 p.; Ong E., Hu E. — Solid State Technol., 1984, v. 27, № 6, p. 155—160; Reichmanis C., Wilkins C., Ong E. — Polym. Eng. Sci., 1983, № 18, p. 1039—1042; Ting C., Lianw K. — J. Vac. Sci. Technol., 1983, B, v. 1, № 4, p. 1225—1234. 2. Lin B. J. — In: ACS Symp. Ser./Eds. L. F. Tompson, C. G. Wils, M. J. Bowden, 1983, v. 219, p. 287. 3. Lacombat M., Dubroeuq G. M. — Proc. SPIE, 1979, v. 174, p. 28—36. 4. Lin Y. C., Jones S., Fuller G. — J. Vac. Sci. Technol., 1983, B, v. 1, p. 1215—1218; Lin Y. C., Marriot V., Orvek K. — Proc. SPIE, 1984, v. 469, p. 30—37; Ting C., Liauw K. L. — Ibid., p. 24—29. 5. Greeneich J. S. — Electrochem. Soc., Extended Abstracts, 1980, v. 80, № 1, p. 261; White L. — J. Vac. Sci. Technol., 1983, B, v. 1, № 4, p. 1235—1240; Jones F., Paraszczak J., Speth A. — J. Appl. Phys., 1984, v. 55, № 8, p. 3022—3027. 6. Taylor G. N., Wolf T. M. — J. Electrochem. Soc., 1980, v. 127, № 12, p. 2665—2674. 7. Kakuchi M., Sugawara S., Murase K. e. a. — J. Electrochem. Soc., 1977, v. 124, № 10, p. 1648—1651. 8. Ryssel H., Habberger K., Kranz H. — J. Vac. Sci. Technol., 1981, v. 19, № 4, p. 1358—1362. 9. Graighead H. — J. Appl. Phys., 1984, № 12, v. 55, p. 4430—4435; Gamo K., Yamashita Kh., Namba S. — Jpn. J. Appl. Phys., 1984, v. 23, pt. 2, p. 141—143. 10. Grebe K., Ames I., Ginzberg A. — J. Vac. Sci. Technol., 1974, v. 11, № 1, p. 458—460.

11. Shirashi H., Ueno T., Suga O. e. a. — Polym. Prepr., 1984, v. 25, № 1, p. 293—294. 12. Havas J. R. — Electrochem. Soc., Extended Abstracts, 1976, v. 76, № 1, p. 743. 13. Grobman W. D., Luhn H. E., Donehue T. P. e. a. — IEEE Trans. Electron Devices, 1979, v. ED-26, p. 360. 14. Lin B. J. — J. Electrochem. Soc., 1980, v. 127, № 1, p. 202—205; McCullough A., Pavelchek E., Windischmann H. — J. Vac. Sci. Technol., 1983, B, v. 1, № 4, p. 1241—1246; Ong E., Baker R., Hale L. — Ibid., p. 1247—1250. 15. Lin B. J., Bassous E., Chao V. W. e. a. — J. Vac. Sci. Technol., 1981, v. 19, № 4, p. 1313—1319. 16. Tai K. L., Sinclair W. R., Vadimsky R. G. e. a. — J. Vac. Sci. Technol., 1979, v. 16, № 6, p. 1977—1979. 17. Vadimsky R. G., Tai K. L. — Electrochem. Soc., Extended Abstracts, 1980, v. 83, № 2, p. 824. 18. Shaw J., Hatzakis M., Paraszczak J. e. a. — Polym. Eng. Sci., 1983, v. 23, p. 1054—1058. 19. Tanaka A., Morita M., Imamura S. e. a. — Polym. Prepr., 1984, v. 25, p. 309—310. 20. Moran J. M., Maydan D. — J. Vac. Sci. Technol., 1979, v. 16, № 6, p. 1620—1624.

21. Gupta S., Audian C. — Proc. SPIE, 1984, v. 469, p. 179—188; Ch. A., 1984, v. 101, 81553m. 22. Lin B. J., Chang T. H. — J. Vac. Sci. Technol., 1979, v. 16, № 6, p. 1669—1671. 23. Singh B., Chern G., Lauks J. — Appl. Phys. Lett.,

1984, v. 45, № 1, p. 74—76. 24. Wats R. K., Fichtner W., Fuls E. N. e. a. — Proc. IEDM, 1980, p. 772. 25. Kruger J. B., Rissman P., Chang M. S. — J. Vac. Sci. Technol., 1981, v. 19, № 4, p. 1320—1324. 26. O'Toole M. M., Lin E. D., Chang M. S. — Proc. SPIE, 1981, v. 275, p. 128. 27. Ray G. W., Peng S., Burriesci D. e. a. — J. Electrochem. Soc., 1982, v. 129, № 9, p. 2152—2154. 28. Batchilden W. T., Tahemoto C. — Semicond. International, 1981, v. 7, p. 213. 29. Lin B. J., Chao V. W., Kaufman F. B. e. a. — Electrochem. Soc., Extended Abstracts, 1982, v. 82, № 1, p. 275. 30. Tennant D. M., Jackel L. D., Howard R. E. e. a. — J. Vac. Sci. Technol., 1981, v. 19, № 4, p. 1304—1307.

31. Matsui Sh., Endo N. — Microelectron. Eng., 1983, v. 1, № 1, p. 51—67. 32. Hatzakis M. — IBM J. Res. Dev., 1980, v. 24, № 4, p. 452—460; Halverson R. M., Macintyre M. W., Motsiff W. T. — Ibid., 1982, v. 26, № 5, p. 590—595. 33. Batschelder W. T. — Solid State Technol., 1982, v. 25, № 2, p. 112. 34. Matsuzawa T., Tomioka H. — IEEE Trans. Electron Devices, 1981, v. ED-28, p. 1284. 35. Morita M., Imamura S., Tamamura T. e. a. — J. Electrochem. Soc., 1984, v. 131, № 3, p. 653—654. 36. Lin B. J. — IEEE Trans. Electron Devices, 1978, v. ED-25, p. 419. 37. Griffing B. F., West P. R., Heath B. A. — IEEE Electron Devices Lett., 1983, v. EDL-4, № 1, p. 14—16; ibid., № 9, p. 317—320.

#### К приложению

1. Герасимов Б. Г., Гуров С. А., Эрлих Р. Д. и др. — Хим. пром., 1981, № 10, с. 40—43. 2. Боков Ю. С. Фото-, электро- и рентгенорезисты. М.: Радио и связь, 1982, 136 с. 3. Лаврищев В. П., Лубашевская А. В., Порвин Л. М. — Электронная техника, сер. 3, 1981, вып. 2(92), с. 82—91. 4. Климкович А. В., Микуртумов Ю. А., Николаев А. В. — Электронная техника, сер. 3, 1983, вып. 6 (165), с. 38—41; Никифоров Э. Я., Хворостина А. И. — Электронная техника, сер. 7, 1980, вып. 6 (103), с. 7—9; Микуртумов Ю. А., Бухаров Б. М., Верников М. А. и др. — Электронная техника, сер. 2, 1984, вып. 3 (169), с. 20—26. 5. Варшавер Л. Я., Никифоров Э. Я., Хворостина А. И. — Электронная техника, сер. 7, 1977, вып. 6 (85), с. 10—13; Кольцов В. Ю., Соломонович Г. Н. — Там же, сер. 3, 1980, вып. 2 (86), с. 39—43; Гуцин М. Б., Иванов Р. Д., Петров В. М. — Там же, 1981, вып. 3 (93), с. 64—68; Ажара З. И., Лаврищев В. П., Прохоров Ю. И. — Там же, 1976, вып. 3 (63), с. 59—63. 6. Маневич М. Л., Фокин Е. П., Фокина И. А. и др. — Электрон. и полупроводник. приборостроение. Новосибирск, 1977, с. 203—207; РЖЭ, 1978, 11Б717. 7. Ерусалимчик И. Г., Крейман Р. И., Кривенко А. Ф. — Электронная техника, сер. 2, 1974, вып. 7 (89), с. 86—90. 8. Soutor Z., Savel J., Zurek J. — Hybridní integrované obvody. Praha: SNTL, 1982.