

УДК 541(14+64)

**ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ СПИВАНИЯ
В СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ
НА ОСНОВЕ ЦИКЛОКАУЧУКА**

**Ю. С. Боков, В. С. Корсаков, В. Г. Калюжная,
В. Н. Лаврищев**

Показано, что абсолютные значения параметров светочувствительности и степени спивания композиций на основе циклокаучуков и азидов определяются толщиной исходной пленки и уровнем энергии облучения. Эффект действия азидов определяется строением последних и снижается при экранировании азидных групп соседними группами, а также вследствие возможной внутримолекулярной перегруппировки радикалов. Светочувствительность композиций определяется концентрацией азида при оптимальном его действии, объясняемом эффектом клетки Франка – Рабиновича. Увеличение молекулярной массы полимера и сужение границ его ММР приводят к увеличению светочувствительности композиций. Механизм фотохимического спивания полимеров в присутствии азидов определяется в основном взаимодействием нитренов с полимерными молекулами при отрыве подвижных водородных атомов, находящихся в α -положении к двойной связи, и последующей рекомбинацией макрорадикалов.

Целенаправленное проведение процессов фотохимического структурирования полимерных материалов находит в настоящее время широкое практическое применение в различных областях техники в технологии фотолитографии [1]. Среди светочувствительных композиций (фоторезистов), используемых для этой цели, значительное место занимают составы, содержащие циклокаучук и азиды. Изучению их параметров и технологии применения посвящены работы [2–5]. Ряд авторов [2] предполагают, что фотохимическое структурирование полимера происходит при взаимодействии продуктов фотолиза бисазида с двойными связями соседних макромолекул. Однако подобный механизм реакции не объясняет полностью фотохимическое поведение полимеров в присутствии азидов.

Цель данной работы – рассмотрение характеристик светочувствительности композиций на основе циклокаучука и азидов в зависимости от соотношения типа компонентов, а также оценка особенностей механизма фотохимических процессов спивания, протекающих в системах полимер – азид.

В работе использовали циклокаучук с $M=1700-2000$ и $6000-8000$. В качестве светочувствительных добавок использовали азиды, указанные в табл. 1, синтезированные по известным методикам. Концентрация азидов – 0,5–10% от веса полимеров. Светочувствительные слои формировали на кварцевых пластинках методом центрифугирования из 15%-ных растворов в смеси толуола и *n*-ксилола (1–2 об. ч.).

Сформированные слои сушили в течение 15 мин. при комнатной температуре и 30 мин. при 80° . Интегральную светочувствительность слоев определяли по методике [6]. Интенсивность излучения лампы СВД-120-А на поверхности пластин определяли фотопирометром с погрешностью 8–10%. Облученные слои обрабатывали (проявляли) в трех порциях толуола. Толщину спищих пленок измеряли на микрointерферометре МИИ-4. Спектральные характеристики слоев определяли на спектрофотометрах UR-10 и SV-50A «Шимадзу». Спектральную светочувствительность фотослоев измеряли на кварцевом монохроматоре.

Полный анализ светочувствительности полимерных композиций, т. е. их свойства изменять свою растворимость при световом облучении, возможен при рассмотрении характеристической кривой, выражющей зависимость толщины спитого слоя d от энергии экспонирования H (рис. 1). Наибольший вклад в получение необходимой информации вносят следующие критерии оценки светочувствительности: S_{π} — пороговая светочувствительность — величина, обратная экспозиции, необходимой для начала образования в слое нерастворимых фракций; $S_{\text{ин}}$ — точка инерции — величина, обратная экспозиции, необходимой для образования спитой пленки

Таблица 1
Зависимость светочувствительности * композиции на основе циклопекканона от толщины исходной пленки

Исходная толщина слоя, мкм	$\frac{S_{\pi}}{\delta}$	$\frac{S_{\text{ин}}}{\delta}$	$\frac{S_{d=0,5}}{\delta}$	$\frac{S_{90\%}}{\delta}$	γ
3,8±0,2	235 1,022	117 1,055	16,7 1,66	—	2,04
2,4±0,2	2,35 1,031	117 1,075	25,2 1,66	1,48 4,82	1,71
1,1±0,2	117 1,074	117 1,074	1,66 —	—	0,28

* Светочувствительная добавка — 2,6-бис-(*n*-азидобензаль)-4-метилциклогексанон.

Примечание. S выражено в см²/дэж.

Таблица 2
Показатель Шварцшильда для композиций на основе циклопекканона *

d , мкм	Интервал $E \cdot 10^{-4}$, ет/см ²			d , мкм	Интервал $E \cdot 10^{-4}$, ет/см ²		
	68—137	137— 250	250—450		68—137	137— 250	250—450
0,4	1,32	1,88	2,31	0,8	1,20	1,54	2,56
0,6	1,26	1,74	2,4	1,0	1,08	1,43	2,5

* Светочувствительная добавка — 2,5% ДЦГ.

такой толщины, что дальнейшее ее приращение происходит пропорционально экспозиции; $S_{d=0,5}$ — величина, обратная экспозиции, необходимой для образования спитого слоя, равного половине исходной толщины; $S_{90\%}$ — величина, обратная экспозиции, необходимой для образования спитой пленки толщиной 90–95% от исходной толщины; $\gamma = \tan \alpha$ — коэффициент контрастности, определяющий скорость образования спитого слоя при облучении; L — диапазон экспонирования, соответствующий пропорциональному росту толщины спитой пленки, называемой фотографической широтой [7].

Толщина спитого слоя определяется количеством нерастворимой гель-фракции в пленке. Вследствие этого светочувствительность можно характеризовать как дозу облучения, необходимую для появления в фотослой либо определенного количества гель-фракций, либо достижения определенного значения коэффициента сшивания. Ранее [8] было показано, что вза-

имосвязь между коэффициентом сшивания δ и толщиной облученной и проявленной пленки фоторезиста d определяется формулой

$$1-d+\sqrt{1-d}=2/\delta$$

Пороговая светочувствительность означает в этом случае образование одной поперечной связи на две соседние молекулы.

Абсолютные значения параметров светочувствительности пленок и, следовательно, коэффициента сшивания, при прочих равных условиях, во многом определяются исходной толщиной полимерной пленки (табл. 1).

Меньшая интегральная светочувствительность композиций при уменьшении исходной толщины определяется, вероятно, ингибирующим действием кислорода воздуха при облучении и дезактивации образующихся при фотолизе азидов радикалов [9]. Это подтверждается тем фактом, что облучение пленок в инертной среде практически полностью ликвидирует этот эффект и повышает их общую светочувствительность.

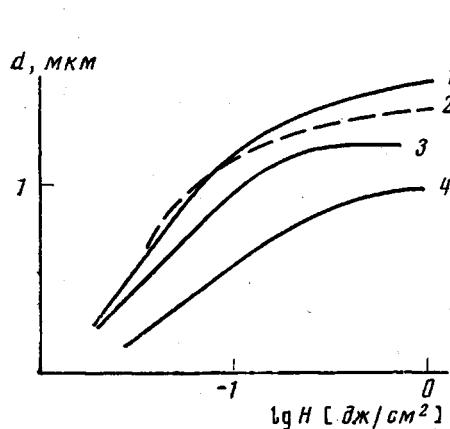


Рис. 1

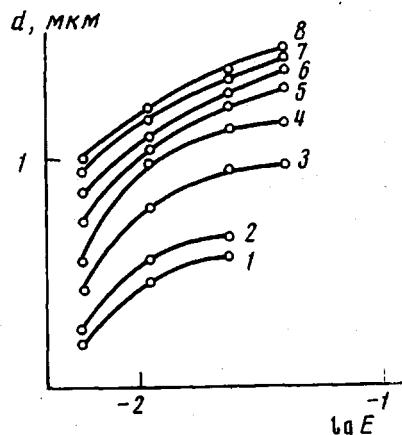


Рис. 2

Рис. 1. Характеристические кривые негативного фоторезиста на основе цикло-каучука и 2,6-бис-(*n*-азидобензаль)-4-метилциклогексанона при различных энергиях облучения $E_{обл} \cdot 10^4$, $\text{ет}/\text{см}^2$: 450 (1), 250 (2), 137 (3), 68 (4)

Рис. 2. Изменение толщины спитого слоя негативного фоторезиста в зависимости от энергии облучения при постоянных экспозициях $H=0,0316$ (1); 0,0398 (2); 0,0632 (3); 0,100 (4); 0,158 (5); 0,251 (6); 0,398 (7); 0,630 $\text{дж}/\text{см}^2$ (8)

Изменение абсолютных значений параметров светочувствительности наблюдается и при изменении уровня энергии облучения E , что характеризует нарушение закона взаимозаместимости Бунзена – Роско [7]. Принимая за фотохимический эффект облучения образование спитых пленок толщиной d , можно наблюдать графическое выражение нарушения этого закона по увеличению угла наклона кривых (рис. 2) к оси $\lg E$.

Математически отклонение поведения светочувствительной композиции от закона взаимозаместимости выражает показатель Шварцшильда [7]

$$P = 1 - \frac{1}{1 - \Delta \lg E / \Delta \lg H}$$

В табл. 2 приведены величины этого показателя для различных толщин пленок и интервала $E = (68-450) \cdot 10^{-4} \text{ ет}/\text{см}^2$.

Наименьшее отклонение от закона наблюдается для пленок толщиной 0,5–1,2 $\mu\text{мм}$ и в интервале $E = (100-250) \cdot 10^{-4} \text{ ет}/\text{см}^2$. Одной из причин нарушения закона взаимозаместимости может являться изменение в процессе облучения условий поглощения в пленке циклоакаучука.

Изучение композиций, содержащих в качестве светочувствительной добавки ДЦГ (2,5%), показало, что максимум спектральной светочувстви-

тельности состава находится в области 356 нм и составляет 180—200 см²/дж. В области длин волн 250—310 нм пороговая спектральная светочувствительность не превышает 2—4 см²/дж и обусловлена в основном собственной светочувствительностью циклокаучука. Светочувствительность композиций обусловлена фотолизом азива и образованием радикалов нитренов. При облучении пленки (рис. 3) происходит уменьшение поглощения полосы $\lambda=356$ нм и появление новой полосы поглощения с максимумом 400—410 нм. Нарушение закона взаимозаместимости можно объяснить

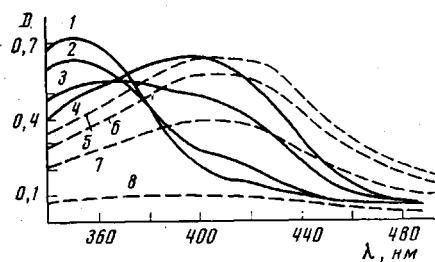


Рис. 3

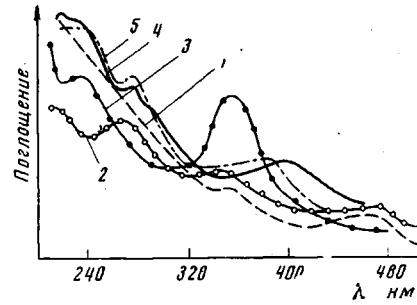


Рис. 4

Рис. 3. Спектры поглощения облученных пленок негативного фоторезиста:
 $E_{обл}=225 \cdot 10^{-4}$ ет/см²; время облучения пленок, сек.: непроявленных: 1 — 0,23, 2 — 0,93,
3 — 3,75, 4 — 30; проявленных: 5 — 30, 6 — 15, 7 — 3,75, 8 — 0,93

Рис. 4. УФ-спектры поглощения пленок композиций на основе циклокаучука и светочувствительных добавок: 1-азо-(4-азидофенилен)-4-азидонафталин (1), α -азидоантрахинон (2), n-азидоазобензол (3), 2,4-бисазидоазобензол (4), ДЦГ (5)

перераспределением световой энергии, поглощаемой пленкой полимера при облучении. Простой расчет показывает, что энергия, попадающая в пленку, может только на 50% расходоваться на фотолиз бисазида, остальной поток неэффективно поглощается соединениями, обусловливающими появление максимума в области 400—410 нм.

Степень фотохимического превращения циклокаучука определяется в значительной степени типом азива и его концентрацией.

Таблица 3

Зависимость светочувствительности композиций на основе циклокаучука от строения азидов

Азид *	S_{Π} , см ² /дж	Контрастность	Энергия начала гелеобразования ($\delta=1$), дж·см ⁻²
—	2,0	2,2	0,50
β -Азидоантрахинон	16,5	2,5	0,06
α -Азидоантрахинон	1,8	0,5	0,55
1-Азо-(4-азидофенилен)-4-азидонафталин	~135,0	2,6	0,007
2,4-Бисазидоазобензол	~6,0	2,5	0,16
4-Азидоазобензол	~6,0	2,2	0,16
ДЦГ	~235,0	2,8	0,0048
Азид метилбензтиазола	~120,0	2,3	0,008

* Концентрация 2,5% от веса полимера.

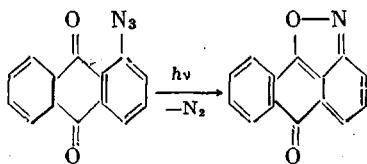
В табл. 3 приведена светочувствительность композиций циклокаучука с различными азидами.

Введение в композиции азидосодержащих соединений расширяет область их спектрального поглощения вплоть до 500 нм. При этом положение

максимума поглощения определяется не только наличием азидных групп, но и общей системой сопряжения и наличием хромофорных групп в молекуле (рис. 4).

Следует отметить, что моноазиды также повышают светочувствительность циклокаучука, что ставит под сомнение правомочность предложенного в [2] и отмеченного выше механизма спшивания полимера.

Как видно из табл. 3, светочувствительность композиций в значительной степени определяется строением светочувствительной добавки. Например, пониженная светочувствительность составов, содержащих α -азидоантрахинон (по сравнению с β -азидоантрахиноном), может быть объяснена тем, что радикалы, образующиеся при фотолизе этого соединения, могут претерпевать внутримолекулярное превращение с образованием достаточно инертных циклов типа



Наличие двух азидных групп, находящихся в *пара*-положении через цепь сопряжения к азогруппе, позволяет повысить светочувствительность циклокаучука в ~70 раз.

Интересно отметить, что 2,4-бисазидоазобензол по эффективности действия аналогичен моноазиду, что, вероятно, связано с экранированием α -азидной группы.

Важным фактором повышения светочувствительности полимерных систем является концентрация азода. На рис. 5 приведена зависимость светочувствительности циклокаучука от концентрации бисазида ДЦГ. Наблюдается оптимальный эффект действия бисазида при его концентрации 2,5–5,0 %. Дальнейшее увеличение содержания азода приводит лишь к незначительному росту светочувствительности.

Это явление объясняется тем, что при облучении фоторезиста в объеме пленки образуется такое большое количество радикалов азода, что часть из них не успевает реагировать с полимером, а рекомбинирует между собой.

Оптимальное содержание бисазида и светочувствительность систем определяется, кроме того, молекулярной массой полимера и его ММР (рис. 5). Применение циклокаучука с $M \sim 6000$ позволяет сократить оптимальное содержание ДЦГ до 2,5 % при сохранении той же светочувствительности.

Использование фракционированного полимера, у которого отделена низкомолекулярная фракция, эквивалентно применению полимеров с повышенной средней молекулярной массой, когда для образования сплитой структуры требуется меньшее количество поперечных связей и, следовательно, меньшая интегральная доза энергии.

Фотохимическое структурирование циклокаучука в присутствии бисазида (ДЦГ) сопровождается исчезновением в ИК-спектре пленки полос поглощения азидной группы $\nu_{as} = 2130$, $\nu_s = 1300$, $\omega = 535 \text{ см}^{-1}$ (рис. 6), что подтверждается и другими авторами [10]. В то же время наблюдается появление новых полос поглощения с частотами 3445 , 1710 , 1500 , 1200 см^{-1} , остающимися в спектре пленки и после проявления. Полоса поглощения групп $C=O$ 1710 см^{-1} свидетельствует о некотором окислении пленки в процессе облучения. Полосы поглощения с частотами 3445 и 1200 см^{-1} могут быть отнесены к валентным и деформационным колебаниям групп NH .

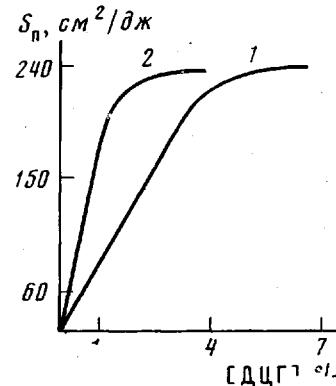


Рис. 5. Зависимость светочувствительности композиций от концентрации ДЦГ. Молекулярная масса циклокаучука 1700–2000 (1) и 6500 (2)

или NH_2 соответственно. Полосу поглощения 1500 cm^{-1} с большой степенью вероятности можно отнести к колебаниям групп $-\text{N}=\text{N}-$. В пользу этого предположения свидетельствует отмеченное выше поглощение продуктов фотолиза в области $400-410 \text{ nm}$, что можно отнести к поглощению азокрасителя в пленке.

Для интерпретации полученных результатов рассмотрим реакции, которые могут протекать в системе полимер — азид при облучении пленки и

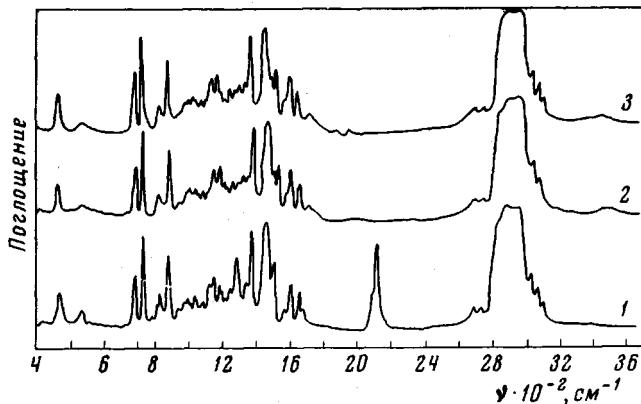
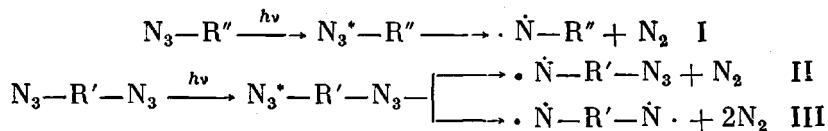


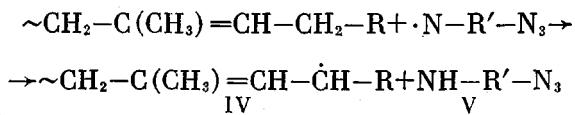
Рис. 6. ИК-спектры поглощения необлученной (1), облученной (2) и пленки композиции циклокаучука с ДЦГ, проявленной после облучения (3)

приводить к структурированию полимера или к образованию побочных продуктов, не приводящих к сшиванию пленки.

1. Фотораспад молекулы азида или бисазида с образованием нитрена и молекулы азота



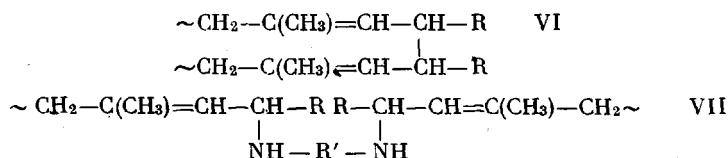
2. Отрыв атома водорода в молекуле полимера с образованием макрорадикала

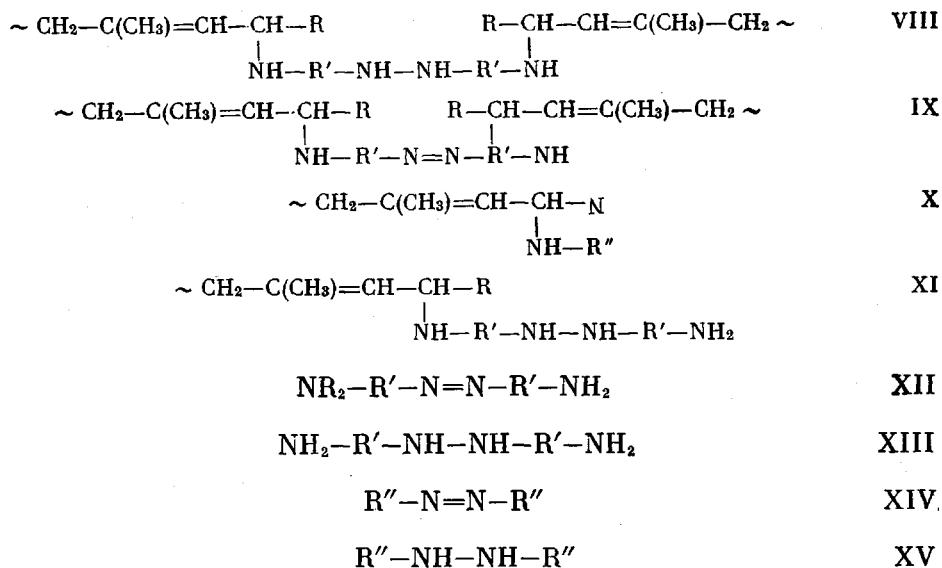


Аналогичная реакция происходит между молекулой полимера и радикаломmonoазида.

Радикал V также способен к отрыву атома водорода от молекулы полимера, образуя при этом monoамин, а при вступлении в реакцию второго атома нитрена — бисазида — образует диамин.

3. Рекомбинации радикалов всех типов молекул, образующихся при облучении слоя фотрезиста, приводят к образованию следующих продуктов:





Макрорадикал IV также является активным продуктом, способным к отрыву атома водорода от соседней молекулы полимера. Из рассмотренных продуктов реакций только продукты VI—IX приводят к значительному увеличению молекулярной массы полимера, в то время как продукты рекомбинации X—XV незначительно меняют свою молекулярную массу и растворяются в исходном растворителе после облучения слоя.

Продукты реакций VI—XV не противоречат полученным из спектров данным, рассмотренным выше. Энергия отрыва атома водорода от атома углерода, находящегося в α -положении по отношению к третичному углеродному атому, равна 78 ккал/моль. В то же время энергия двойной связи $\text{C}=\text{C}$ составляет 140 ккал/моль. Естественно, что энергетически более выгодно осуществление реакции взаимодействия радикалов нитренов с подвижными водородными атомами. Предлагаемый механизм сшивания полимера подтверждается данными по исследованию облучения хлорсульфированного ПЭ и хлорированного политриена в присутствии бисазидов [11].

В хлорсульфированном ПЭ практически отсутствуют двойные связи, однако полимер достаточно эффективно сшивается в присутствии бисазидов, что можно объяснить наличием в его структуре подвижных атомов водорода и способностью образовывать макрорадикалы. Композиции на основе хлорированного политриена, содержащего большое количество двойных связей, но практически не содержащего подвижных атомов водорода, при облучении практически не структурируются. И наконец, убедительным доводом в пользу предлагаемого механизма реакции является способность моноазидов повышать светочувствительность полимерных композиций. В связи с этим можно отметить, что если и имеет место статистическая, вероятность реакций с образованием тройных циклов $\text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}$ и $\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N}$,

то они не могут являться определяющими в общем механизме структурирования композиций полимер — азид.

В заключение можно отметить, что развитие указанных реакций может приводить к образованию в системе не только спицых макромолекул полимера, но и новых полимерных молекул на основе бисазида, которые прививаются к полимерной матрице, внося свой вклад в увеличение общей степени структурирования полимерной пленки.

Поступила в редакцию
6 I 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Боков, В. С. Корсаков, В. П. Лаврищев, Н. В. Макаров, Фоторезисты, Обзоры по электронной технике ЦНИИ, «Электроника», 1969.
 2. П. С. Эфрос, Т. А. Юрре, К. С. Ляликов, К. А. Ковалева, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 14, 428, 1969.
 3. А. Г. Бавилов, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 14, 112, 1969.
 4. А. Г. Бавилов, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 18, 412, 1973.
 5. Photograph. Sci. Engng, 17, 390, 1973.
 6. К. С. Ляликов, Ю. Э. Кирш, К. А. Ковалев, Н. П. Августинович, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 10, 200, 1965.
 7. Б. А. Шашлов, Теория фотографического процесса, «Книга», 1971.
 8. Ю. С. Боков, В. С. Корсаков, В. П. Лаврищев, Р. Г. Фирсов, Электронная техника, сер. IV, «Микроэлектроника», вып. VI, 1971.
 9. L. E. Martinson, Photoresist sensitometry, Kodak Photoresist Seminar Proceedings, Los-Angeles, 1968, v. 1, s. 31.
 10. В. В. Мельникова, А. Ф. Бабаева, В. В. Гадаспов, Ж. прикл. спектроскопии, 17, 87, 1973.
 11. Ю. С. Боков, Ю. П. Смирнов, В. П. Лаврищев, С. А. Павлов, Высокомолек. соед., Б9, 295, 1967.
-