

УДК 541(64+14)

**О СВЕТОЧУВСТИТЕЛЬНОСТИ ФОТОРЕЗИСТИВНЫХ ПЛЕНОК  
НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ПОЛИМЕР — БИСАЗИД**

***B. M. Треушиников, П. В. Фролова, А. В. Олейник,  
Ю. Д. Семчиков***

С целью выявления основных факторов, влияющих на светочувствительность фоторезистивных пленок, изучены системы циклокаучук—2,6-бис-(4'-азидобензаль)циклогексанон, циклокаучук—4-азидобензаль-4'-азидацетоферон циклокаучук—4,4'-диазидодибензальцацетов. Предположено, что потеря растворимости фоторезистивных пленок связана не только с образованием трехмерной молекулярной сетки, но и со структурно-химической модификацией полимера. На основании проведенных теоретических и экспериментальных исследований сделан вывод об определяющем влиянии структурных факторов на величину светочувствительности. Этими факторами являются распределение молекул бисазида в полимерной пленке, наличие структурных образований, способных играть роль эффективных узлов молекулярной сетки.

В настоящей работе сделана попытка выявления основных факторов, определяющих светочувствительность фоторезистивных пленок на основе системы полимер — бисазид. Рассмотрены системы, в которых, как полагают, спшивание молекул полимера бисазидами проходит по нерадикальному механизму [1, 2]. Ранее [3, 4] было показано, что спшивание молекул полимера по нерадикальному механизму возможно только в отсутствие кислорода в пленках. В связи с этим все экспериментальные исследования были проведены на пленках, специально освобожденных от кислорода.

Светочувствительность фоторезистивных пленок  $S_h$ , определяется как величина, обратная экспозиции, необходимой для получения спитого слоя на глубину  $h=h_s$  [5]. Методика эксперимента описана в работе [4].

В фоторезистивных пленках, в которых спшивание молекул полимера проходит по нерадикальному механизму, концентрация динитреновых мостиков  $c_{д.м.}$ , образующихся за время экспонирования  $t$ , пропорциональна концентрации распавшегося бисазида

$$c_{д.м.}(t) = \alpha [c_0^A - c^A(t)]; 0 \leq \alpha \leq 1, \quad (1)$$

где  $c_0^A$  и  $c^A(t)$  — концентрации бисазида в пленке до и после экспонирования соответственно;  $\alpha$  — безразмерный коэффициент пропорциональности.

Об образовании спитого слоя судят по потере растворимости полимерной пленки в том или ином растворителе. Полагают, что для потери растворимости полимерной пленки необходимо, чтобы выполнялось следующее условие [6]:

$$c_{сп}/c_n \geq \gamma, \quad (2)$$

т. е., чтобы среднее число спивок, приходящихся на одну молекулу полимера, было больше некоторого числа  $\gamma$  ( $c_{сп}$  и  $c_n$  — мольные концентрации спивок и полимера соответственно).

Вероятно, далеко не все образующиеся при разложении бисазида динитреновые мостики одинаково эффективно могут играть роль спивок.

Действительно, образование динитреновых мостиков возможно как между двумя разными молекулами полимера, так и между двумя элементарными звеньями одной и той же молекулы полимера. Представляя процесс потери растворимости полимерных пленок как процесс структурно-химической модификации полимера [7], можно предположить, что роль химических сшивок могут выполнять только динитреновые мостики между молекулами полимера. Динитреновые мостики между элементарными звеньями одной и той же молекулы полимера будем рассматривать лишь как своеобразные структурные образования, способствующие потере растворимости полимерной пленки. Это предположение не противоречит имеющимся в настоящее время экспериментальным фактам, указывающим на наличие в аморфных полимерах структурных образований, которые существенно отличаются по растворимости от основной массы полимера [8].

Согласно этим представлениям, концентрацию сшивок в фотополимерной пленке после разложения в ней бисазида можно представить следующим образом:

$$c_{\text{сп}} = (1 - \sigma) c_{\text{д.м.}} + \sigma \delta c_{\text{д.м.}} + \eta c_{\text{п.}}, \quad (3)$$

где  $\sigma$  — коэффициент распределения, соответствующий доле динитреновых мостиков между элементарными звеньями одной молекулы полимера от общего числа динитреновых мостиков, образующихся в пленке ( $0 \leq \sigma \leq 1$ );  $\delta$  — параметр, показывающий эффективность динитренового мостика между элементарными звеньями одной и той же молекулы полимера как сшивки ( $0 \leq \delta \leq 1$ );  $\eta$  — параметр, соответствующий среднему числу структурных образований на одну молекулу полимера, способных выполнять роль эффективных узлов молекулярной сетки.

Параметры  $\delta$  и  $\eta$  могут зависеть как от свойств самого полимера, так и от свойств растворителя.

Из выражений (2) и (3) находим, что для потери растворимости полимерной пленки необходимо, чтобы

$$\frac{c_{\text{д.м.}}}{c_{\text{п.}}} \geq \frac{\gamma}{1 - \sigma + \sigma \delta} - \eta = \bar{\gamma} \quad (4)$$

$c^A(t)$  в слое с толщиной  $\Delta h$  на расстоянии  $h$  от облучаемой поверхности пленки найдем из уравнения Вант-Гоффа

$$\begin{aligned} \frac{dN^A}{dt} &= S \Phi E_h (1 - e^{-\xi c^A \Delta h}), \\ N^A &= c^A S \Delta t; \quad E_h = E_0 e^{-\epsilon h} \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь  $\epsilon$  и  $\xi$  — оптическая плотность пленки и коэффициент мольной экстинкции бисазида соответственно для длины волны, соответствующей длине волны падающего света;  $S$  — площадь пленки;  $E_0$  — поверхностная плотность потока излучения;  $\Phi$  — квантовый выход разложения бисазида.

Пренебрегая изменением  $\epsilon$  во времени экспонирования пленки (облучение монохроматическим светом с длиной волны, соответствующей изосбестической точке), из соотношений (1), (4) и (5) находим следующее выражение для светочувствительности фотополимерных пленок на основе системы полимер — бисазид:

$$S_{h_s} = \frac{1}{(E_0 t)_{h=h_s}} = - \frac{\xi \Phi e^{-\epsilon h_s}}{\ln(1 - \bar{\gamma} c_{\text{п.}} / \alpha \bar{c}_0^A)} \quad (6)$$

Полагая  $h_s = 0$ , получаем выражение для пороговой светочувствительности фотополимерных пленок

$$S_{\text{пор.}} = \frac{1}{(E_0 t)_{h_s \rightarrow 0}} = - \frac{\xi \Phi}{\ln(1 - \bar{\gamma} c_{\text{п.}} / \alpha \bar{c}_0^A)} \quad (7)$$

Хотя определение абсолютных значений светочувствительности пленок по соотношениям (6) и (7) затруднено из-за неопределенности параметров  $\bar{\gamma}$  и  $\alpha$ , тем не менее данные соотношения являются полезными для понимания и выяснения факторов, определяющих светочувствительность пленок.

Прежде чем перейти к обсуждению поставленной задачи, сделаем одно замечание относительно бисазидов спивать те или иные полимеры, в частности каучуки. В работе [9] было найдено, что из всех исследованных систем полимер – бисазид наибольшей светочувствительностью обладают те системы, в которых в качестве полимера взят циклокаучук. С другой стороны, известно, что светочувствительность систем циклокаучук – бисазид зависит от природы бисазида [10]. Из всех исследованных бисазидов наилучшими оказались 2,6-бис-(4'-азидобензаль)циклогексанон и 2,6-бис-(4'-азидобензаль)-4-метилциклогексанон. Наблюдаемые различия в способности одних и тех же бисазидов спивать разные полимеры и различных бисазидов спивать один полимер не могут быть объяснены разными значениями произведений  $\xi\Phi$  для различных типов систем полимер – бисазид ( $\xi$  и  $\Phi$  для азидов не зависят от типа растворителя [10]). Согласно соотношениям (6) и (7), указанные различия формально можно объяснить зависимостью параметров  $\bar{\gamma}$  и  $\alpha$  от типа полимер – бисазид. Композиции, для которых  $\sigma=0$ , будем называть системами с хорошими технологическими характеристиками. В этом случае условие для потери растворимости полимерной пленки имеет следующий вид:

$$c_{d.m}/c_n \geq \bar{\gamma} - \eta \quad (8)$$

Другой предельный случай – это системы, для которых  $\sigma=1$  и  $\delta=0$ . Светочувствительность таких систем равна нулю, так как ни при каких разумных соотношениях компонент в системе полимер – бисазид не может быть достигнуто условие  $c_{d.m}/c_n \geq \bar{\gamma} \rightarrow \infty$ .

Из выражения (7) следует, что при отсутствии зависимости квантового выхода разложения бисазида от длины волны спектральная чувствительность фоторезистивных пленок должна воспроизводить электронный спектр поглощения бисазида. Изучение соответствующей зависимости проведено в работах [1, 11], где было показано, что для системы циклокаучук – 2,6-бис-(4'-азидобензаль)-4-метилциклогексанон зависимость пороговой светочувствительности от длины волны достаточно точно воспроизводит электронный спектр бисазида.

Из выражения (6) находим, что между толщиной спитого слоя и временем экспонирования должно выполняться соотношение

$$h_* = \frac{1}{\varepsilon} \ln t - \frac{1}{\varepsilon} \ln \left\{ \frac{\ln(1 - \bar{\gamma} c_n / \alpha c_0)}{\xi \Phi E_0} \right\} = A \ln t - B, \quad (9)$$

где  $A$  и  $B$  – постоянные, не зависящие от времени.

Это соотношение было проверено нами экспериментально для системы циклокаучук – 2,6-бис-(4'-азидобензаль)циклогексанон [1]. Облучение проводили от ртутно-кварцевой лампы СВД-120А через светофильтр ПС-13. Максимум пропускания данного светофильтра наблюдался при длине волны, соответствующей изосбестической точке (рис. 1). Как видно из рис. 2, экспериментально наблюдаемая зависимость толщины спитого слоя от времени экспонирования соответствует соотношению (9). Заметим также, что для пленок в отсутствие кислорода на основе системы I (рис. 2) нет зависимости светочувствительности как от интенсивности света, так и от исходной толщины пленки. Последнее также находится в согласии с соотношениями (6) и (7); в присутствии кислорода такая зависимость имеет место.

Из соотношения (6) можно найти оптимальное соотношение компонентов в системе полимер - бисазид. Полагая

$$\frac{\partial S_{h=h_s}}{\partial c_0^A} = 0 \quad \text{и} \quad \varepsilon = \xi c_0^A,$$

находим, что

$$c_{\text{опт}}^A \approx \frac{\gamma}{\alpha} c_n + \frac{1}{\xi h_s}, \quad (10)$$

при  $\xi h_s \gg 1$ .

Соотношение (10) справедливо только для оптически толстых пленок. Связывая условие потери растворимости с образованием молекулярной сетки, можно положить  $\gamma=1$  и  $\eta=0$  ( $\bar{\eta}=1$ ). Из выражения (10) находим

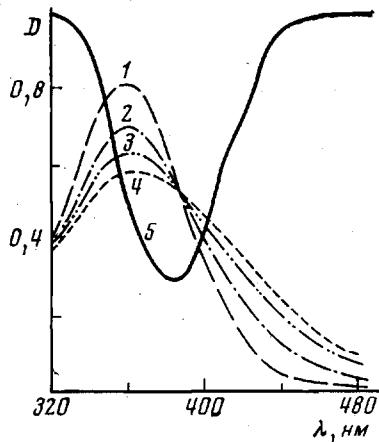


Рис. 1

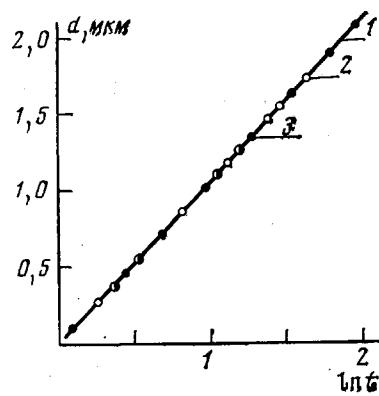


Рис. 2

Рис. 1. Спектр поглощения пленок циклоакаучука с 2,6-бис-(4'-азидобензаль)циклогексаноном:  
1 — необлученная пленка; 2—4 — облучение в вакууме ( $2 \cdot 10^{-2}$  тор) в течение 20 (2), 40 (3) и 60 сек. (4); 5 — спектр поглощения светофильтра ПС-13

Рис. 2. Зависимость толщины спившейся пленки циклоакаучука с 2,6-бис-(4'-азидобензаль)циклогексаноном от времени облучения при исходной толщине пленки 2,3 (1); 1,8 (2) и 1,4 мкм (3)

(при условии  $\alpha=1$ ), что оптимальное соотношение компонентов должно равняться 1 моль бисазида на 1 моль полимера, что находится в хорошем согласии с экспериментально определенным соотношением компонент [11]. Следует заметить, что найденное соотношение справедливо только для систем с хорошими технологическими характеристиками. Из выражения (7) видно, что для очень тонких пленок светочувствительность тем выше, чем большее концентрация бисазида в пленке.

Замечая, что  $c_n/c_0^A = m_n M^A / m^A M_n$  ( $m_n$  и  $m^A$  — навески полимера и бисазида,  $M_n$  и  $M^A$  — молекулярные массы полимера и бисазида соответственно), из соотношений (6), (3) и (7) видно, что светочувствительность пленок должна возрастать с увеличением молекулярной массы полимера, при условии постоянства отношения  $m_n$  к  $m^A$ . Наблюдаемая зависимость светочувствительности системы I от молекулярной массы полимера находится в согласии с данным выводом (табл. 1). В табл. 2 приведены численные значения светочувствительности систем I и II (циклоакаучук — 4-азидобензаль-4'-азидоацетофенон), полученных высаживанием из разных растворителей. Видно, что у системы I значения светочувствительности не зависят от природы использованного растворителя, в то время как для системы II наблюдается указанная зависимость. Приготовление пленок из различных растворителей приводит к разной плотности упаковки полимера

в пленке, которая определяет величину свободного объема [12, 13]. Независимость светочувствительности системы I от растворителя указывает на то, что молекулы бисазида преимущественно распределены в свободном объеме полимера, а не равномерно по всему объему пленки, т. е.  $\sigma=0$ . Для системы II  $\sigma \neq 0$ , т. е. молекулы бисазида распределены равномерно как между макромолекулами, так и внутри макромолекул полимера.

Для систем I и II различен и характер зависимости  $\sigma$  от молекулярной массы полимера. Последнее следует из того, что отношение величин светочувствительности этих систем не остается постоянным с изменением мо-

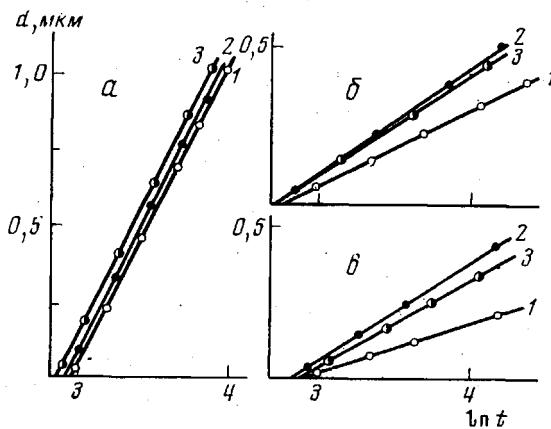


Рис. 3. Зависимость толщины спившейся пленки циклоакрического с 2,6-бис-(4'-азидобензаль)циклогексаноном (а), 4-азидобензаль-4'-азидацетофенононом (б) и 4,4'-бис-(азидобензаль)апетоном (с) от времени облучения; толщину пленки определяли после 5 мин. проявления в толуоле (1), уайт-спирите (2), смеси толуола с изопропиловым спиртом в соотношении 2:1 (3)

лекулярной массы полимера (табл. 1). Мольные отношения полимера к бисазиду в системах I и II взяты постоянными.

На рис. 3 приведены зависимости толщины спитого слоя для систем I–III от времени экспонирования. Определение толщины спитого слоя проводили после растворения пленок в толуоле, уайт-спирите и смеси толуола с изопропиловым спиртом в соотношении 2:1. Тангенс угла накло-

Таблица 1

Зависимость светочувствительности  $S$  пленок циклоакрического с 2,6-бис-(4'-азидобензаль)циклогексаноном (I) и циклоакрического с 4-азидобензаль-4'-азидацетофенононом (II) от молекулярной массы полимера

Система	$M \cdot 10^{-2}$	$S, \text{см}^2/\text{эрг}\cdot\text{сек}$	$S_I/S_{II}$	Система	$M \cdot 10^{-2}$	$S, \text{см}^2/\text{эрг}\cdot\text{сек}$	$S_I/S_{II}$
I	355	0,209	1,60	I	307	0,147	2,54
		0,131				0,058	
II	338	0,184	1,59	I	234	0,084	2,28
		0,115				0,035	

на прямой  $h_s(\ln t)$  не зависит от типа проявителя только для системы I. Из выражения (9) следует, что тангенс угла наклона прямой  $h_s(\ln t)$  равен  $1/\sigma$ . Очевидно, что последняя величина не связана с типом проявителя. Наблюдаемую зависимость тангенса угла наклона прямых  $h_s(\ln t)$  для систем II и III можно объяснить только зависимостью свободного члена в соотношении (9) от  $h$ . Вероятнее всего, она является следствием зависимости  $\sigma$  от  $h$ , что обусловлено влиянием подложки, поверхностными эф-

Таблица 2

Светочувствительность пленок, полученных из системы I и II и высаженных из разных растворителей

Система	Растворитель	$S, \text{см}^2/\text{ет}\cdot\text{сек}$	Система	Растворитель	$S, \text{см}^2/\text{ет}\cdot\text{сек}$
I	Толуол	0,209	I	Хлороформ	0,209
II		0,101	II		0,115
I	CCl <sub>4</sub>	0,209	I	Хлорбензол	0,209
II		0,147	I	Ундекан	0,209

Таблица 3

Тангенс угла наклона прямых для зависимости толщины спившейся пленки от времени экспонирования и пороговое время экспонирования  $t$  для пленок циклополиуретана на основе систем I, II и III (циклогексанон + 4,4'-бис-(азидобензаль) ацетон), полученных при разных условиях сушки пленок

Система	$\operatorname{tg} \alpha$	$\ln t$	Условия сушки
I	4,00	2,11	$t=30$ мин. при $80^\circ$
II	0,94	2,48	$p_{\text{ост}}=2 \cdot 10^{-2} \text{ tor}, t=20$ мин.
III	1,46	2,62	
I	4,02	2,56	$t=2$ час. при $24^\circ$
II	0,87	2,47	$p_{\text{ост}}=2 \cdot 10^{-2} \text{ tor}, t=20$ мин.
III	0,77	2,65	
I	4,03	2,87	$p_{\text{ост}}=2 \cdot 10^{-2} \text{ tor}, t=20$ мин.
II	0,73	2,47	
III	0,69	2,65	

фектами, а также возникновением неравномерного распределения растворителя в пленке во время ее сушки. Результаты, приведенные в табл. 3, подтверждают предположение о возможности влияния режима сушки пленок систем II и III от коэффициента распределения  $\sigma$ . Исключением вновь является система I.

В общем случае, когда  $\sigma=\sigma(h)$ , зависимость  $h_s(\ln t)$  не обязательно должна быть линейной. Такие случаи наблюдались экспериментально для системы ПВС - 4,4'-диазидостильбен-2,2'-дисульфокислота (IV) с толщинами от 1,0 до 3,0 мкм, для которой не удалось получить толщину спитого слоя больше 0,3 мкм. Для системы IV  $\sigma=1$  и  $\delta=0$  практически по всей толщине пленки, за исключением очень тонкого слоя, прилегающего к подложке. При облучении системы ПС - 2,6-бис-(4'-азидобензаль)циклогексанона потеря растворимости пленок не наблюдается в таких растворителях, как толуол и бензол. Исключением является смесь изобутилового спирта и толуола в соотношении 1 : 2. Для этой системы, так же как и для системы IV,  $\sigma=1$ , однако для нее удалось подобрать такой проявитель, для которого  $\delta \neq 0$ . О зависимости параметра  $\eta$  от типа проявителя свидетельствует отсутствие слияния кривых  $h_s(\ln t)$  для системы I (рис. 3, a). Более существенно параметр  $\eta$  зависит от условий формирования пленок. В работе [14] было показано, что прогревание пленок при  $100^\circ$  в течение 0,5–2,0 час. перед экспонированием повышает их светочувствительность в 8–20 раз (разложение азива не происходит). Светочувствительность пленок системы I зависит от того, как готовят раствор фоторезиста. В частности, было найдено, что светочувствительность пленок, высаженных из раствора фоторезиста, приготовленного при растворении сначала полимера, в 3–6 раз выше, чем у пленок, полученных из того же раствора, но приготовленного при одновременном растворении полимера и бисазида.

Светочувствительность пленок системы I возрастает в 4–9 раз после нагревания раствора фоторезиста в отсутствие кислорода в течение 3,5 час. при 80°. При нагревании в этих условиях вязкость раствора не изменялась, и разложение бисазида не происходило. Увеличение светочувствительности для систем с хорошими технологическими характеристиками во всех описанных случаях можно объяснить увеличением параметра  $\eta$ , т. е. формированием надмолекулярной структуры полимера в пленке с большим числом структурных образований, способных выполнять роль эффективных узлов молекулярной сетки.

Следует отметить, что проведенный анализ основных факторов, определяющих светочувствительность фоторезистивных пленок системы полимер – бисазид, показал, что определяющее значение имеют структурные факторы – распределение молекул бисазида в пленке, наличие структурных образований, способных выполнять роль эффективных узлов молекулярной сетки. В этом плане проблемы светочувствительности фоторезистивных пленок перекрываются с проблемами надмолекулярной организации высокомолекулярных соединений.

Горьковский государственный университет  
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию  
20 VII 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Л. С. Эфрос, Т. А. Юрре*, Высокомолек. соед., *A12*, 2211, 1970.
2. *Л. С. Эфрос, Т. А. Юрре, К. С. Ляликов, К. А. Ковалев*, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., *14*, 428, 1969.
3. *А. В. Олейник, В. М. Трушников, Н. В. Фролова*, II совещание по фотохимии, Тезисы докладов, Москва, 1974, стр. 207.
4. *А. В. Олейник, В. М. Трушников, Н. В. Фролова*, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., *20*, 361, 1975.
5. *Ф. П. Пресс*, Фотолитография в производстве полупроводниковых приборов, «Энергия», 1968.
6. *Ю. С. Боков, В. С. Корсаков, Р. Г. Фирсов, В. П. Лаврищев*, Электронная техника. Микроэлектроника, 1971, вып. 5(31), стр. 31.
7. *В. А. Каргин*, Высокомолек. соед., *A13*, 231, 1971.
8. *Г. П. Андрианова, Н. Ф. Бакеев, П. В. Козлов*, Высокомолек. соед., *A13*, 266, 1971.
9. *А. Г. Вавилов*, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., *13*, 411, 1968.
10. *Т. А. Юрре, В. В. Шабуров, А. В. Ельцов*, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, *19*, 412, 1974.
11. *Т. А. Юрре, Л. С. Эфрос*, Сб. Способы записи информации на бессеребряных носителях, Киев, 1970, вып. 2, 45.
12. *Е. А. Каневская, А. М. Щепилов, П. И. Зубов*, Высокомолек. соед., *A14*, 1138, 1972.
13. *Ю. С. Липатов, В. П. Привалко*, Высокомолек. соед., *A15*, 1517, 1973.
14. Англ. пат. 1366328, 1975.