

УДК 541(64+15)

**НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ
С ПОЛИМЕРАМИ ТИПА ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

Александров Ю. М., Мурашова В. А., Сулин В. В.,
Федорчук Р. В., Якименко М. Н.

В пучке синхротронного излучения проведены исследования спектральной чувствительности полимерной пленки типа ПММА. Показано наличие области повышенной чувствительности при экспонировании полимера излучением в интервале длин волн 24–44 Å для глубины проявления до 1 мкм.

Исследование процессов взаимодействия излучения с полимерными материалами в диапазоне мягкое рентгеновское излучение – вакуумный ультрафиолет представляет определенный интерес как для понимания механизма передачи возбуждения в молекулярных цепях, так и с точки зрения практического использования результатов исследований в технологических процессах, например в микроэлектронике, где полимерные материалы применяются в качестве резистивных покрытий при формировании топологии полупроводниковых приборов. Производительность технических процессов в значительной степени зависит от чувствительности полимерных материалов в указанном диапазоне.

Цель настоящей работы – определение области повышенной спектральной чувствительности полимерной пленки типа ПММА толщиной 0,7 мкм. Источником излучения служил синхротрон С-60 ФИАН СССР.

Если на полимерную пленку толщиной h_0 вдоль оси Z падает излучение с длиной волны в интервале $\lambda - (\lambda + \Delta\lambda)$ интенсивностью $I(\lambda)\Delta\lambda$ (под интенсивностью понимается полная энергия излучения в указанном интервале длин волн), то на глубине z интенсивность излучения определяется экспоненциальным законом

$$I_z(\lambda) = I(\lambda) e^{-\mu(\lambda)z}, \quad (1)$$

где $\mu(\lambda)$ – линейный коэффициент поглощения энергии. Энергия, поглощенная в слое dz на глубине z , равна

$$dE = I(\lambda) \Delta\lambda \mu(\lambda) e^{-\mu(\lambda)z} dz \quad (2)$$

В настоящем рассмотрении нас интересует позитивное формирование изображения, которому соответствует деструкция полимерных цепей. Предположим, что определенная часть поглощенной энергии идет на разрыв молекулярных связей, и число разорванных связей определяет скорость проявления $V(z)$ в слое dz . В таком случае функция $V(z)$ может быть представлена в виде

$$V(z) = V_0 + k(\lambda) \frac{dE}{dz}, \quad (3)$$

где V_0 – скорость проявления (стравливания) неэкспонированного полимера; dE/dz – поглощенная энергия на единицу длины; $k(\lambda)$ – некий коэффициент пропорциональности, который определяется долей поглощенной энергии, ушедшей на разрыв молекулярных связей.

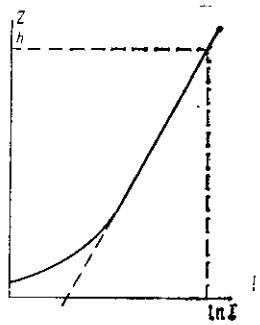


Рис. 1

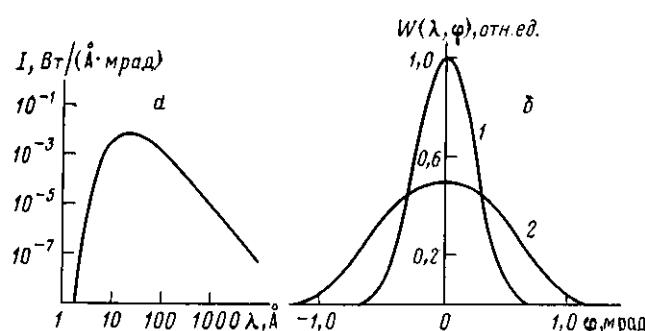


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость глубины проявления от интенсивности монохроматического излучения (в соответствии с выражением (7))

Рис. 2. Спектр СИ синхротрона С-60 при 10^{11} электронов на орбите с энергией 630 МэВ (а) и угловые распределения СИ для $\lambda=10$ (1) и 40 \AA (2) (б)

Из формул (2) и (3) следует

$$\frac{dz}{dt} = V_0 + k(\lambda) \mu(\lambda) I(\lambda) \Delta \lambda e^{-\mu(\lambda)z} \quad (4)$$

Глубина проявления z является решением уравнения (4) и имеет следующий вид:

$$z = \frac{1}{\mu(\lambda)} \ln \frac{V_0 e^{\mu(\lambda)z_0} + k(\lambda) \mu(\lambda) I(\lambda) \Delta \lambda (e^{\mu(\lambda)z} - 1)}{V_0}, \quad (5)$$

где $z_0 = V_0 t$. При фиксированном времени проявления $t=\tau$ и $\mu(\lambda) z_0 \ll 1$ справедливо выражение

$$z = \frac{1}{\mu(\lambda)} \ln [1 + \mu(\lambda) z_0 + k(\lambda) \mu^2(\lambda) I(\lambda) \Delta \lambda \tau] \quad (6)$$

Рассмотрим случай, когда интенсивность падающего излучения велика, так что $k(\lambda) \mu^2(\lambda) I(\lambda) \Delta \lambda \tau \gg 1$. Тогда выражение для глубины проявления z имеет вид ($I \equiv I(\lambda) \Delta \lambda$)

$$z = \frac{1}{\mu(\lambda)} \ln [k(\lambda) \mu^2(\lambda) \tau] + \frac{1}{\mu(\lambda)} \ln I \quad (7)$$

Построение экспериментальной зависимости глубины проявления от $\ln I$ даст возможность определить дозу, необходимую для стравливания слоя толщиной z за время τ . В случае справедливости сделанных предположений форма экспериментальной кривой должна иметь вид, представленный на рис. 1.

Таким образом, аналогично определению чувствительности для фотоматериалов [1] можно определить чувствительность S в области «мягкого рентгена» как величину, обратную натуральному логарифму дозы, необходимой для стравливания слоя заданной толщины h в стандартных условиях проявления

$$S = \frac{1}{\ln I} \Big|_{z=h} \quad (8)$$

В случае, когда на полимерную пленку падает излучение сложного спектрального состава, выражение для скорости проявления принимает вид

$$V(z) = V_0 + \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} k(\lambda) \mu(\lambda) I(\lambda) e^{-\mu(\lambda)z} d\lambda \quad (9)$$

Аналитическое решение уравнения (9) возможно, если известна зависимость $k(\lambda)$. Однако даже если зависимость $k(\lambda)$ неизвестна, но характер экспериментальной зависимости z от $\ln I$ соответствует форме кривой на

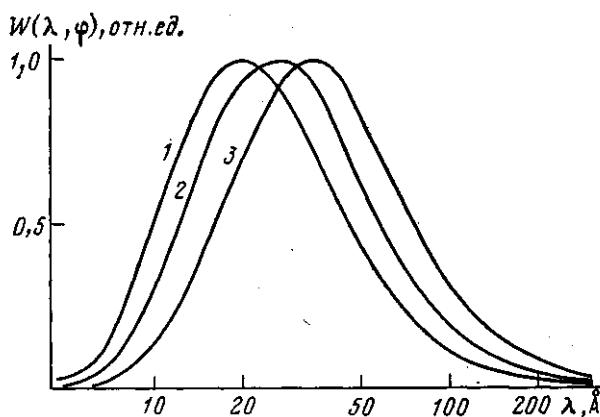


Рис. 3. Спектральные распределения плотности энергии СИ для углов $\phi=0,4$ (1), $0,6$ (2) и $0,8$ мрад (3); плотность энергии в максимуме принята за единицу

рис. 1, то и в случае использования излучения сложного спектрального состава можно определить чувствительность полимерной пленки в соответствии с выражением (8).

Задачей эксперимента было определение зависимости $z(\ln I)$ для излучения с различным спектральным составом и исследование формы полученных кривых с целью выяснения применимости выражения (8) для определения чувствительности при обработке полученных результатов. Изменение спектрального состава излучения достигалось использованием особенностей углового и спектрального распределений синхротронного излучения (СИ) ускорителя С-60 [2]. На рис. 2 и 3 представлены некоторые характеристики СИ: интегральный (по вертикальному углу ϕ) энергетический спектр, угловые распределения $W(\phi)$ для $\lambda=10$ и 40 \AA , сравнительный спектральный состав излучения для углов $\phi=0,4; 0,6$ и $0,8$ мрад.

Кремниевую пластину, покрытую полимером, располагали перпендикулярно пучку СИ. Установленная перед пластиной диафрагма обеспечивала угловую ширину пучка по вертикали, равную $\pm 1,5$ мрад. Проэкспонированные набором доз пластины проявляли, и глубину профилей проявления при различных ϕ измеряли интерферометрическим способом. Были получены профили проявления в пленке полимера типа ПММА толщиной $0,7 \text{ мкм}$.

На рис. 4 приведено семейство кривых зависимости глубины проявления z от $\ln I$ при фиксированных значениях ϕ (т. е. для излучения с различным спектральным составом). Форма полученных кривых соответствует виду зависимости, представленной на рис. 1 для монохроматического излучения, что подтверждает справедливость использования выражения (8). Поведение семейства кривых до глубины проявления $z=0,38 \text{ мкм}$ характеризуется подобием во всем диапазоне значений ϕ . Соответствующая кривая $\ln I(\phi)$ имеет плавный характер (рис. 5). При значениях глубины проявления $z \geq 0,4 \text{ мкм}$ на рис. 4 наблюдается расложение семейства кривых на два подсемейства, а зависимость $z(\ln I)$ для всех значений становится линейной. На рис. 5 изложенное выше находит отражение в появлении характерной ступеньки в интервале $\phi=0,6-0,8$ мрад и подъема при $\phi \geq 1,2$ мрад. Кривая для $z=1 \text{ мкм}$ получена путем экстраполяции. Форма кривых свидетельствует о наличии области повышенной чувствительности в пределах $0,6 < \phi < 0,8$ мрад. Соотношение падающих доз, необходимых для проявления полимерной пленки до глубины $z \sim 1 \text{ мкм}$ в минимуме и максимуме чувствительности, составляет ~ 11 (по расчетной кривой при $z=1 \text{ мкм}$). Поскольку спектральный состав СИ меняется с изменением ϕ (рис. 3), можно говорить о наличии области повышенной спектральной чувствительности для пленки полимера типа ПММА.

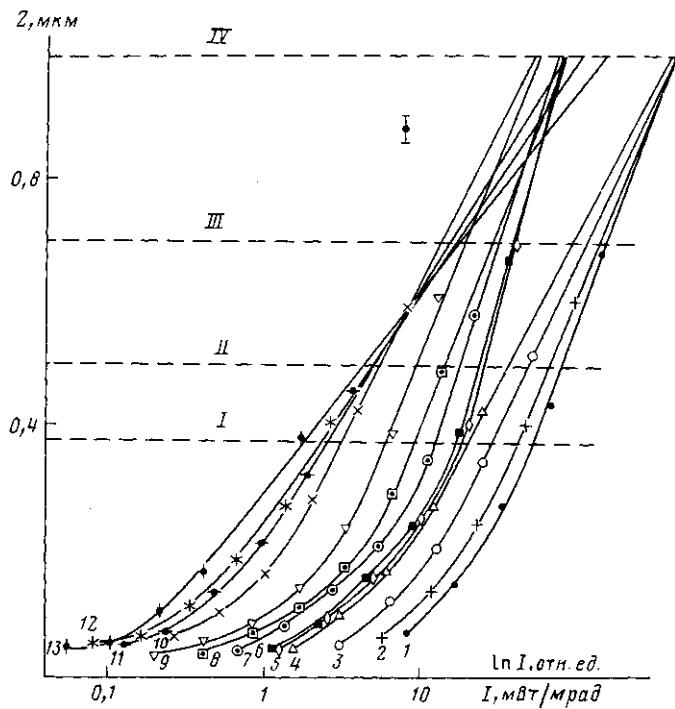


Рис. 4. Экспериментальные зависимости глубины проявления z от $\ln I$ при $\phi=0,15$ (1); 0,3 (2); 0,45 (3); 0,6 (4), 0,64 (5), 0,67 (6), 0,75 (7), 0,86 (8), 1,0 (9), 1,2 (10), 1,35 (11), 1,43 (12), 1,5 мрад и $z=0,38$ (I); 0,5 (II); 0,7 (III) и 1,0 мкм (IV)

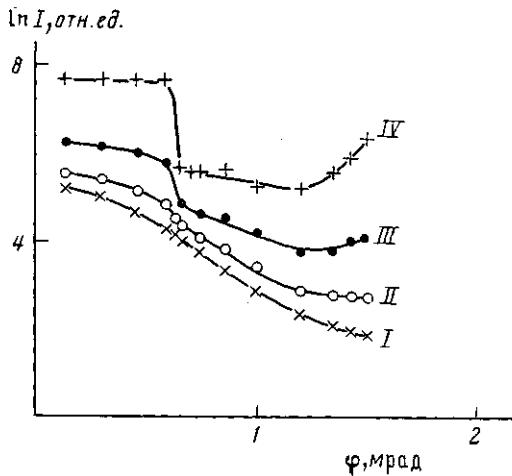


Рис. 5. Изменение дозы, необходимой для полного проявления полимера на заданную глубину, в зависимости от вертикального угла ϕ для $z=0,38$ (I); 0,5 (II); 0,7 (III) и 1,0 мкм (IV)

Один из возможных механизмов, объясняющих полученный результат, может быть предложен на основании анализа изменения спектрального состава СИ. Численные расчеты показывают, что вклад излучения с длиной волны 1–23 Å для $\phi=0,6$ мрад по сравнению с $\phi=0,8$ мрад изменяется более чем в 2,5 раза, в то время как вклад излучения с длиной волны 24–44 Å при тех же значениях ϕ уменьшается в 1,36 раза. Надо отметить, что излучение с $\lambda < 23$ Å способно возбуждать электроны K -оболочки атомов кислорода в боковых радикалах полимера. Излучение в интервале длин волн 24–44 Å может возбуждать электроны K -оболочки атомов углерода в основных полимерных цепях, но не приводит к возбуждению K -оболочки кислорода.

Поскольку под воздействием излучения одновременно протекают два процесса — сшивание по кислородным связям и деструкция по углеродным, изменение спектрального состава падающего излучения может привести к изменению эффективности этих двух конкурирующих процессов. Так как в нашем случае доля излучения с $\lambda < 23 \text{ \AA}$ уменьшается более чем в 1,8 раза по сравнению с долей излучения в диапазоне 24–44 \AA при изменении ϕ от 0,6 до 0,8 мрад, то это может объяснить появление «ступеньки» на рис. 5.

Адекватное понимание процессов, приводящих к появлению области повышенной спектральной чувствительности, может быть достигнуто в результате более детальных исследований. Для проведения такой работы необходимо монохроматическое излучение в диапазоне 1–300 \AA с калиброванной интенсивностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александров Ю. М., Благов М. И., Махов В. Н., Молчанов С. С., Мурашова В. А., Пашенко Г. С., Сырейщикова Т. И., Федорчук Р. В., Якименко М. Н. Ускоритель ФИАН С-60 — источник синхротронного излучения: Препринт ФИАН № 168. М., 1980.
2. Зайдель А. Н., Островская Г. В., Островский Ю. И. Техника и практика спектроскопии. М., 1976.

Физический институт
им. П. Н. Лебедева АН СССР

Поступила в редакцию
22.XII.1987

SOME FEATURES OF IRRADIATION INTERACTION WITH POLYMERS OF POLYMETHYL METHACRYLATE TYPE

Aleksandrov Yu. M., Murashova V. A., Sulin V. V., Fedorchuk R. V.,
Yakimenko M. N.

Summary

Spectral sensitivity of a polymer film of the PMMA type has been studied in the synchrotronic irradiation beam. The region of enhanced sensitivity was found when exposing a polymer with irradiation in the 24–44 \AA wave length range for the development depth up to 1 μm .