

© 1990 г. Г. А. Воскобойник, В. Н. Генкин, Л. М. Мазанова,
М. Ю. Мыльников, Ю. Д. Семчиков, Н. Л. Хватова

О МЕХАНИЗМЕ ЖИДКОСТНОГО ПРОЯВЛЕНИЯ РЕЗИСТИВНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

Рассмотрено влияние термодинамических характеристик бинарного растворителя (метилэтилкетон – изопропиловый спирт) на особенности растворения субмикронных пленок ПММА. Выявлено, что с улучшением термодинамического качества смешанного растворителя для ультратонких пленок ПММА характерны ограниченное набухание, затем растворение с переменной и постоянной скоростями.

Полимерные резисты нашли широкое применение в технологии изготавления микроэлектронных приборов, основанной на использовании прецизионной литографии.

Проявление резистов чаще всего жидкостной процесс, в основе которого лежит зависимость скорости растворения полимеров от ММР в бинарных (растворитель+осадитель) растворителях [1]. Однако до настоящего времени выбор условий проявления делается в основном эмпирически. Дело в том, что особенности растворения ультратонких пленок в условиях, близких к θ , где зависимость скорости растворения цепей от их длины проявляется наиболее ярко, практически не изучены. Для таких процессов характерна тесная связь и взаимная обусловленность термодинамических и кинетических факторов.

В настоящей работе рассмотрено влияние термодинамических характеристик бинарного растворителя на особенности растворения субмикронных пленок ПММА – полимера, до настоящего времени остающегося одним из наиболее распространенных позитивных рентгено- и электронорезистов.

В качестве полимерного резиста использовали ПММА марок ЛСОМ (ОСТ-6-01-67-77) и «Метакрил-90» (ТУ-6-01-1272-92). Фракционирование полимеров проводили методом дробного осаждения. ММ фракций определяли вискозиметрически (ацетон, 298 К) и рассчитывали по формуле $[\eta] = 0,75 \cdot 10^{-4} M^{0.75}$. ММР фракций контролировали методом ГПХ на универсальном жидкостном хроматографе марки ХЖ-1303. Второй вириальный коэффициент A_2 определяли методом светорассеяния на фотоэлектрическом приборе ФПС-3М.

Для получения резистивных пленок узкие фракции ПММА ($M=1,2 \cdot 10^5$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,7$; «Метакрил-90» – $M=4,2 \cdot 10^5$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,5$) растворяли в диметиловом эфире диэтиленигликоля. Растворители очищали по описанным в литературе методикам [2], их константы соответствовали литературным данным. Содержание полимера ~15 вес. %. Перед нанесением на кремниевую подложку раствор фильтровали через фильтр «Millipore» с размером пор 0,2–0,5 мкм. Нанесение резиста осуществляли центрифугированием при 2000–3000 об/мин, с последующей термообработкой для удаления растворителя (443 К, 30 мин). Толщину пленок определяли на микроинтерферометре МИИ-4 и эллипсометрически (с точностью до ± 15 нм). Средняя толщина пленок 500 нм. В качестве проявителя использовали бинарную систему метилэтилкетон (МЭК) и изопропиловый спирт (ИПС). Температура проявления 293 К. Для изучения кинетики растворения определяли изменение нормализованной толщины пленки d/d_0 после ее проявления

$$\frac{d}{d_0} = \frac{d_0 - d_k}{d_0},$$

где d_0 – исходная толщина пленки, d_k – толщина пленки после проявления.
На рис. 1 приведены данные по растворению пленки $d_0 \sim 500$ нм в

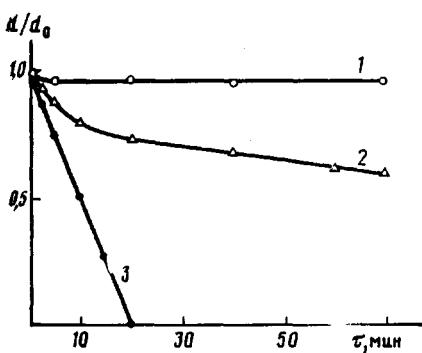


Рис. 1

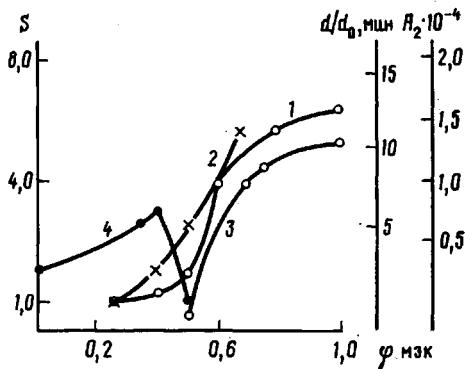


Рис. 2

Рис. 1. Растворение пленок ПММА ($M=1,2 \cdot 10^5$) в различных по составу проявителях при 293 К. 1 – МЭК : ИПС = 1 : 3; 2 – МЭК : ИПС = 2 : 3; 3 – МЭК : ИПС = 1 : 1

Рис. 2. Изменение относительной скорости растворения пленок ПММА при 293 К ($M \cdot 10^{-5}=4,2$ (1) и 1,2 (2)), второго вириального коэффициента A_2 (3) и относительного набухания пленок по данным работы [1] (4) в зависимости от состава проявителя

растворителях разного состава. Легко заметить, что имеются режимы, отвечающие ограниченному растворению (кривая 1), неограниченному растворению с убывающей скоростью (кривая 2) и, наконец, растворению с постоянной скоростью (кривая 3). На рис. 2 представлены кривые зависимости скорости растворения двух фракций с существенно разной ММ (кривые 1 и 2) от состава проявителя. Здесь же приведены значения второго вириального коэффициента (кривая 3) и, по данным работы [3], кривая относительного набухания полимера с $M \sim 4 \cdot 10^5$ (кривая 4). Из этих данных следует, что имеет место исключительно сильная зависимость чисто кинетической характеристики – скорости растворения пленки полимера от его равновесной термодинамической характеристики – второго вириального коэффициента, являющегося мерой термодинамического качества растворителя (рис. 2, кривая 3).

В области 25–50% МЭК $A_2 < 0$, т. е. смешанный растворитель МЭК – ИПС является термодинамически плохим. В этой области растворение протекает с незначительной скоростью. В чистом осадителе ПММА не набухает. С увеличением содержания растворителя равновесное набухание возрастает, но, как только начинается растворение, толщина слоя набухшего полимера быстро уменьшается (кривая 4). При установлении стационарного состояния фронты полимер – гель и гель – раствор перемещаются с постоянной скоростью. Переход от набухания к растворению происходит в области θ -условий (~ 45 –50% МЭК). Для термодинамически хорошего растворителя $A_2 > 0$ (50–100% МЭК). Скорость растворения постоянно возрастает практически симбатно с увеличением A_2 при изменении качества растворителя. Наибольшие значения в отклонении скоростей для пленок с разными ММ достигаются вблизи θ -точки при $A_2 > 0$. Именно эта область составов бинарного растворителя (50% МЭК в данном случае) наиболее существенна при проявлении резистов. На рис. 3 приведена зависимость скорости растворения от времени двух относительно узких фракций и их смеси. Возрастание скорости при переходе от больших значений ММ к меньшим легко прослеживается, однако зависимость здесь более слабая, чем предсказано в работе [4] на основе модели рептационного движения без учета набухания. Следует обратить внимание на то, что скорость растворения смеси двух фракций не меняется со временем и, следовательно, растворение имеет поверхностный характер или, что то же, диффузионное вымывание легких фракций отсутствует.

Рис. 3. Растворение различных по ММ пленок ПММА (МЭК : ИПС = 1 : 1; 293 К): 1 - 1,2 · 10⁵; 2 - 4,2 · 10⁵; 3 - 1,2 · 10⁵ : 4,2 · 10⁵ = 1 : 1

Рис. 4. Интегральные кривые ММР (*a*) и растворение пленок ПММА в различных по составу проявителях (*б*). *a*: 1 - ПММА («Метакрил-90»), 2 - ПММА (ЛСОМ); б: МЭК : ИПС, время проявления 10 мин, 293 К; $M \cdot 10^{-5} = 4,2$ (1) и 1,2 (2)

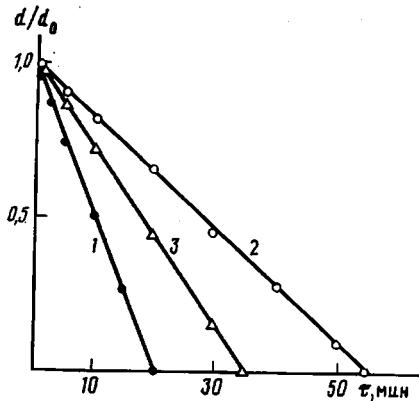


Рис. 3

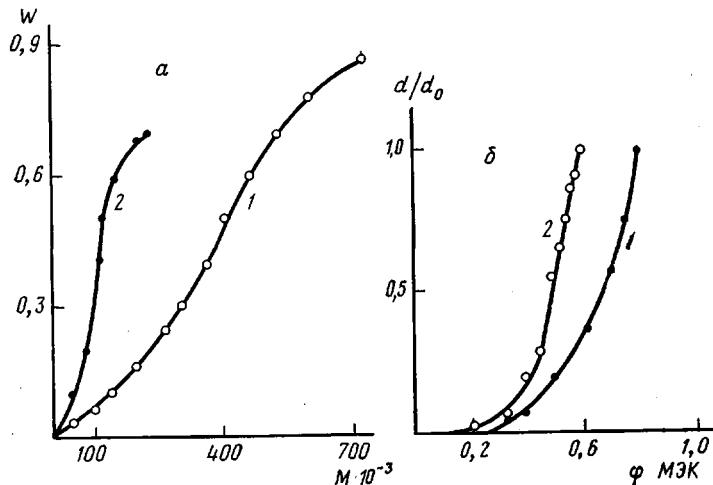


Рис. 4

Напротив, растворение с переменной скоростью и ограниченное растворение, наблюдаемое при $A_2 < 0$, мы связываем с выходом в раствор относительно легких фракций. Иными словами, было предложено, что в термодинамически плохих растворителях уменьшение толщины пленки происходит за счет вымывания низкомолекулярных фракций, например, уменьшение толщины пленки на 10% означает потерю низкомолекулярной фракции с весовой долей 10%.

На рис. 4 видно, что для образцов ПММА с существенно различной ММ вымывание низкомолекулярных фракций происходит в растворителях одного состава, что является косвенным признаком фракционирования полимера при растворении. Очевидно, что фракционирование должно значительно влиять на ММР полимера. Сделаем оценку характера изменения ММР, полагая, что диффузия макромолекул соответствует релаксации [5]. Зависимость константы диффузии макромолекул от ММ ($D \sim M^{-2}$ согласно [5]) приводит к стратификации, т. е. ММР, изменяющемуся по толщине. Однако мы полагаем, что для ультратонких пленок, с которыми мы имеем дело, можно ограничиться ММР, средним по образцу. В таком случае, следя работе [4], имеем, полагая $d \approx d_0$,

$$\mu(M, t) = \mu(M, 0) \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \frac{\alpha}{M^2} \int_0^t \frac{\exp(-\alpha \tau / M^2) d\tau}{1 + \exp(-3\alpha \tau / M^2)} \theta(M^* - M) \right], \quad (1)$$

где μ ($M, 0$) – дифференциальное распределение исходного и частично растворенного образцов полимера; d_0 – начальная толщина пленки; $\theta(M^*-M)$ – θ -функция, принимающая дискретные значения 0 (при $M^*< M$) и 1 (при $M^*> M$); M^* – предельная величина ММ полимера, растворимого в данных условиях [6]; $\alpha = \pi D_m / 4d_0^2$, D_m – коэффициент диффузии мономера.

Второе слагаемое в уравнении (I) описывает изменение ММР за счет вымывания низкомолекулярных фракций при $M < M^*$. Естественно, что наиболее быстро теряются легкие фракции.

Таким образом, с улучшением термодинамического качества смешанного растворителя для ультратонких пленок ПММА характерны ограниченное набухание, затем растворение с переменной и постоянной скоростями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брюэр Дж. Р. Электронно-лучевая технология. М., 1984. С. 99.
2. Perrin D. D., Armarego W. L. F., Perrin D. R. Purification of Laboratory Chemicals. Oxford, 1966.
3. Manjikow J., Paparu J. S., Soane D. S., Hess D. W., Bell A. J. // J. Appl. Phys. 1987. V. 62(2). № 15. Р. 682.
4. Генкин В. Н., Мыльников М. Ю. // Микроэлектроника. 1989. Т. 18. № 1. С. 15.
5. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982. С. 312.
6. Лишиц И. М., Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. // Успехи физ. наук. 1979. Т. 127. № 3. С. 353.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
27.09.89

УДК 541.64:547(313.2+254.6+258.2)

© 1990 г. А. В. Крыжановский, И. И. Гапон, С. С. Иванчев

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА С α -ОЛЕФИНАМИ НА ТИТАН- И ВАНАДИЙ-МАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Сопоставлены закономерности сополимеризации этилена с пропиленом, бутеном-1, гексеном-1, 4-метилпентеном-1, деценом-1 на титан- и ванадий-магниевые катализаторах в суспензионном режиме. Показано, что с повышением длины алкильного радикала α -олефина селективности титан- и ванадий-магниевых катализаторов по отношению к α -олефину сближаются. При синтезе сополимеров этилена с высшими α -олефинами (гексеном-1, деценом-1, 4-метилпентеном-1) предпочтительнее использовать более активные титан-магниевые катализаторы. Предполагается, что селективность титан- и ванадий-магниевых катализаторов к α -олефинам C_3-C_{10} определяется особенностями внешнесферного комплексообразования последних с центрами роста.

В настоящее время большинство марок линейного ПЭ получают путем сополимеризации этилена с α -олефинами на нанесенных катализаторах [1, 2]. При этом технологические параметры процесса синтеза во многом определяются подбором катализатора, который должен обладать достаточной активностью и селективностью к используемому α -олефину. Поэтому нами были изучены особенности сополимеризации этилена с α -олефинами различного строения на двух основных типах нанесенных катализаторов – титан- и ванадий-магниевых.

Сополимеризацию этилена с α -олефинами проводили при 80° в гексане при концентрациях этилена 0,31 моль/л, водорода 10 ммоль/л, диизобутил-