

УДК 541.64:542.952

## ПЕРЕДАЧА ЦЕПИ КАК МЕТОД МОДИФИКАЦИИ РЕЗИСТА НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

© 1995 г. С. А. Булгакова\*, Ю. Д. Семчиков\*, В. В. Семенов\*\*, А. В. Новожилов\*\*\*,  
Б. С. Корсаков\*\*\*, С. И. Максимов\*\*\*

\*Научно-исследовательский институт химии  
при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского  
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

\*\*Институт металлоорганической химии Российской академии наук  
603600 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

\*\*\*Научно-исследовательский институт физических проблем им. Ф.В. Лукина  
103460 Москва, Зеленоград

Поступила в редакцию 05.05.94 г.

Предложен прием повышения чувствительности полиметилметакрилата как резиста субмикронной литографии к электронному лучу и рентгеновскому излучению синхротронного источника путем реакции передачи цепи на дисиланы различного химического строения при синтезе полимера.

Одна из актуальных проблем создания функциональных полимеров состоит в изыскании способов придания специальных свойств представителям многотоннажных полимеров общего назначения с использованием минимума технических средств и технологических операций. Широкие возможности в плане модификации базовых полимеров в процессе их синтеза представляют сополимеризация. Вместе с тем для введения функциональных групп явно недостаточно используется реакция передачи цепи.

В настоящей работе излагается один из приемов повышения чувствительности ПММА-резиста к электронному лучу (ЭЛ) и синхротронному рентгеновскому излучению (СИ) за счет использования реакции передачи цепи при получении полимера.

Известно, что ПММА обладает наиболее высоким разрешением среди позитивных радиационных резисторов, что создает хорошие предпосылки для его использования в субмикронной технологии изготовления интегральных схем [1]. Однако ПММА имеет относительно малую чувствительность к ЭЛ и СИ, из-за чего при серийном производстве интегральных схем его до настоящего времени практически не применяют. Чувствительность полимерного позитивного резиста к излучению в литографическом процессе с "мокрым" травлением определяется двумя факторами: эффективностью протекания процессов радиационной деструкции полимерных цепей при экспонировании и разницей скоростей растворения экспонированных  $R$  и неэкспонированных  $R_0$  областей при проявлении. Чувствительность резиста тем выше, чем меньше доза излучения, необходимая для деструкции полимера на всю исходную толщину покрытия, и чем больше разница в  $R$  и  $R_0$ , что в совокупности определяется прежде всего химическим строением полимера.

С целью повышения чувствительности ПММА предпринимали разнообразные попытки его химической модификации, и наиболее эффективной оказалась совместная полимеризация ММА с мономерами, содержащими Cl, F, CN, COOH, NH<sub>2</sub> и другие группы. Этот способ позволяет достичь существенного увеличения чувствительности модифицированных резистов по сравнению с ПММА [2], однако при этом, как показывает практика, заметно падает их разрешающая способность, что связано с изменением химического состава полимера.

Из изложенного следует, что при разработке способов повышения чувствительности ПММА к излучению нужно избегать существенного изменения химического строения полимера с целью сохранения его высокой разрешающей способности. Это становится возможным при использовании реакции передачи цепи.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве передатчиков цепи в работе использовали дисиланы различного химического строения, содержащие группировки Si-Si. Известно, что эта группа чувствительна как к ЭЛ, так и к СИ, вследствие чего полимеры и олигомеры кремния рассматривают как весьма перспективные радиационные резисты [3].

Полимеризацию MMA проводили при 333 К в запаянных ампулах в присутствии 5 моль/м<sup>3</sup> радикального инициатора ДАК и 10 - 120 моль/м<sup>3</sup> дисилана до 100%-ной конверсии, а при определении констант передачи - до 5%-ной конверсии. Полученный полимер подвергали очистке путем растворения-осаждения в системе ацетон-гексан и сушили до постоянной массы в вакууме. ММ и ММР полимеров определяли методом ГПХ на хроматографе фирмы "Waters", снабженном тре-

мя колонками, наполненными ультрастирогелем с размером пор  $10^4, 10^5, 10^6 \text{ \AA}$ . Колонки калибровали по полистирольным стандартам фирмы "Millipore". В качестве элюента использовали ТГФ, детектором служил дифференциальный рефрактометр 410. Обсчет хроматограмм проводили с помощью интегратора "Deter module"; в программу для расчета моментов распределения ПММА вводили  $Q$ -фактор = 0.56.

Для исследования литографических свойств полимеры наносили центрифугированием из растворов в диметиловом эфире диэтиленгликоля на кремниевые пластины диаметром 76 мм и экспонировали электронным лучом или синхротронным рентгеновским излучением. Облучение пленок толщиной 0.7 - 0.8 мкм электронами осуществляли на установке ZBA-21 с ускоряющим напряжением пучка электронов 20 кВ. В качестве источника рентгеновского излучения использовали синхротрон С-60 с энергией 630 МэВ и  $\lambda_c = 44 \text{ \AA}$ .

Электронорезисты проявляли в смеси метилизобутилкетон : изомилацетат : изопропиловый спирт = 1 : 1 : 1, рентгенорезисты – в смеси метилэтилкетон : изопропиловый спирт = 2 : 3 при 293 К. Чувствительность и контрастность пленок резистов определяли по характеристическим кривым – зависимости нормированной толщины оставшейся пленки  $d/d_0$  после проявления от логарифма дозы облучения, где  $d_0$  и  $d$  – соответственно толщина пленки резиста до и после проявления. Чувствительность резистов рассчитывали как минимальную дозу излучения, при которой происходит полное снятие резиста, а контрастность  $\gamma$  – как тангенс угла наклона касательной к характеристической кривой.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты литографических испытаний полимеров в совокупности с молекулярно-массовыми характеристиками представлены в таблице и на рис. 1 и 2.

## Молекулярно-массовые и литографические характеристики образцов ПММА

Модификатор полимера	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$	$C_s \times 10^3$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	Чувствительность		Контраст $\gamma$
				к СИ, мДж/см <sup>2</sup>	к ЭЛ, мкКл/см <sup>2</sup>	
ПММА (радикальная полимеризация)	390	–	2.8	670	62	2.5
ПММА (анионная полимеризация)	260	–	1.65	600	70	–
HMe <sub>2</sub> SiSiMe <sub>2</sub> OBu- <i>tert</i>	425	40	1.36	120	18.8	6.2
H <sub>2</sub> MeSiSiMeH <sub>2</sub>	97	189	1.59	120	12.5	6.0
Me <sub>2</sub> (HMe <sub>2</sub> SiO)SiSi(OSiMe <sub>2</sub> H)Me <sub>2</sub>	240	3.6	1.90	275	–	–
H <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SiH <sub>3</sub>	770	20	1.98	265	–	–
Me(HMeSiO) <sub>2</sub> SiSi(OSiMe <sub>2</sub> H) <sub>2</sub> Me	830	0.26	1.88	265	–	–
Me <sub>3</sub> SiSiMe <sub>2</sub> H	200	50	1.67	135	13.4	6.5

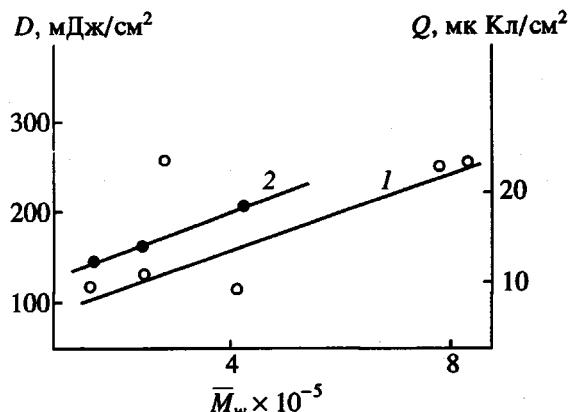


Рис. 1. Зависимости чувствительности  $D$  (1) к рентгеновскому синхротронному излучению и электронному лучу  $Q$  (2) пленок ПММА, модифицированных дисиланами, от ММ полимера.

С точки зрения активности в реакции передачи цепи изученные дисиланы следует охарактеризовать как умеренно активные. Обращает на себя внимание то, что наибольшей активностью обладают дисиланы, содержащие группу  $-\text{SiMeH}_2$  или  $-\text{Si}(\text{Me})_2\text{H}$ . В частности, для диметилдисилана  $\text{H}_2\text{MeSi}-\text{SiMeH}_2$  константа передачи  $C_s = 0.19$ , что достаточно близко к значениям, характерным для сильных передатчиков цепи, имеющих  $1 > C_s > 0.1$ . Следует обратить внимание также на потенциальные возможности дизайна, связанные с многофункциональностью этого передатчика цепи.

Известно, что чувствительность позитивных резистов возрастает с увеличением ММ полимера, поэтому значения чувствительности образцов ПММА, полученных полимеризацией до глубоких конверсий в присутствии передатчиков, были в первую очередь сопоставлены с величиной их ММ. Из рис. 1 следует, что наблюдаемый эффект противоположен известному – с увеличением ММ полимеров их чувствительность уменьшается. Известно также, что на свойства резистов оп-

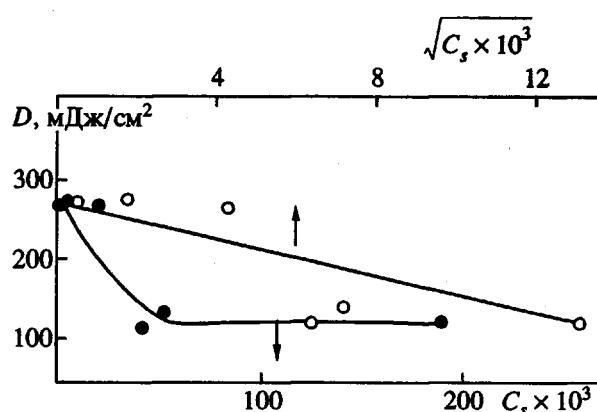


Рис. 2. Зависимость чувствительности  $D$  образцов ПММА, полученных в присутствии дисиланов, к рентгеновскому синхротронному излучению от величины константы передачи цепи на дисиланы  $C_s$  при синтезе полимеров.

ределенное влияние оказывает ММР полимера. Как видно из таблицы, все полимеры, полученные в присутствии передатчиков цепи, имеют более узкое ММР по сравнению с немодифицированным полимером. Однако все значения  $M_w/M_n$ , за исключением одного, находятся примерно на одном уровне, следовательно, это отношение также не определяет чувствительность полученных образцов.

Таким образом, остается допустить, что изменение радиационной чувствительности ПММА вызвано присутствием в макромолекулах концевых групп, содержащих связи Si—C и Si—Si (эти связи являются менее прочными по сравнению со связями C—C). Относительное количество таких связей в полимере, очевидно, должно возрастать с увеличением  $C_s$ , обеспечивая тем самым повышение чувствительности резиста к излучению. Последнее вызвано тем, что при радиационной деструкции полимера увеличение в нем количества слабых связей приводит к возрастанию вероятности разрывов и образования радикалов, инициирующих деструкцию цепи по закону случая путем сочетания реакций внутри- и межмолекулярной передачи цепи и  $\beta$ -распада.

На рис. 2 приведена зависимость чувствительности ПММА к СИ от величины константы передачи цепи на дисиланы при синтезе полимеров. Из рисунка следует, что имеет место корреляция в обоих случаях, причем особенно явно она выражена в координатах  $D - \sqrt{C_s}$  в соответствии с инициирующей ролью Si—Si.

В качестве контрольных экспериментов были проведены опыты по определению чувствительности образцов ПММА, имеющих близкие к модифицированным полимерам молекулярно-массовые характеристики, но полученных в отсутствие передатчиков цепи методами радикальной и анионной полимеризации. Оказалось, что оба образца имеют существенно более низкую чувствительность по сравнению с образцами, полученными в присутствии дисиланов (таблица).

Из таблицы также следует, что модифицированные дисиланами резисты имеют контраст, существенно превышающий значения, характерные для немодифицированного ПММА. Обнаруженный эффект вполне закономерен, так как известно, что чем меньше величина параметра полидисперсности полимера, тем выше контрастность проявления изображения в резисте [4].

Таким образом, модификация ПММА в процессе синтеза добавками дисиланов позволяет вдвое увеличить его чувствительность к излучению как позитивного радиационного резиста при сохранении и даже улучшении контраста.

Авторы выражают признательность Э.П. Скворцову, любезно предоставившей образец ПММА, полученный методом анионной полимеризации, и Е.С. Гариной за определение ММ и ММР полимеров методом ГПХ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Селиванов Г.К., Можжухин Д.Д., Грибов Б.Г. // Микроэлектроника. 1980. Т. 9. № 6. С. 517.
- Pittman C.U., Ueda Jr.M., Chen C.Y., Kwiatkowski J.H., Cook C.F., Helbert J.N. // J. Electrochem. Soc. 1981. V. 128. № 8. P. 1758.
- West R. // J. Organomet. Chem. 1986. V. 300. № 2. P. 60.
- Moro У. Микролитография. Принципы, методы, материалы / Под ред. Тимерова Р.Х. М.: Мир, 1990.

## Chain Transfer as a Method for Modification of PMMA-Based Resists

S. A. Bulgakova\*, Yu. D. Semchikov\*, V. V. Semenov\*\*,  
A. V. Novozhilov\*\*\*, V. S. Korsakov\*\*\*, and S. I. Maksimov\*\*\*

\* Research Institute of Chemistry, Lobachevskii State University, ul. Gagarina 23, Nizhnii Novgorod, 603600 Russia

\*\* Institute of Organometal Chemistry, Russian Academy of Sciences, ul. Tropinina 49, Nizhnii Novgorod, 603600 Russia

\*\*\* Lukin Research Institute of Physical Problems, Zelenograd, Moscow, 103460 Russia

**Abstract** – A method is proposed to enhance the sensitivity to electron beam and synchrotron X-rays of polymethylmethacrylate used as a resist in submicron lithography. The method is based on the reactions of chain transfer to disilanes of various chemical nature in the course of polymer synthesis.