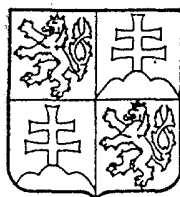


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(21) PV 2375-89.Y
(22) Přihlášeno 17 04 89

(40) Zveřejněno 14 11 89
(45) Vydáno 21 06 91

270 749

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
G 03 F 7/26

(75) Autor vynálezu BEDNÁŘ BOHUMIL doc.ing.CSc.,
MAROUŠEK VLADIMÍR ing.CSc.,
PALETA OLDŘICH ing.CSc., PRAHA

(54) Pozitivní elektronový rezist

(57) Rezist je tvořen kopolymery (fluoral-
kyl)-2-propenoátů obecného vzorce
 $\text{CH}_2=\text{CX}-\text{COO}-\text{CR}^1\text{R}^2-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{H}$,
kde X, R¹, R² je vodík nebo methyl a n je
rovno 1 až 3 s deriváty kyseliny 2-propeno-
vé obecného vzorce
 $\text{CH}_2=\text{CX}-\text{CO}-\text{Y}$,
kde X je vodík nebo methyl a Y je -OH,
-OCH₂CH₂OH, -OCH₂CH₂CH₂-, -NH₂, -NHCH₂OH,
-NHCH₂CH(OH)CH₃ nebo -OR³, kde R³ je alifa-
tický alkyl obsahující 1 až 6 atomů uhlíku,
příčemž kopolymer je tvořen alespoň dvěma
monomery a molární hmotnost kopolymerů je
5.10⁴ až 1.10⁷ g.mol⁻¹.

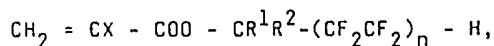
Vynález se týká pozitivního elektronového rezistu.

Rozvoj výroby integrovaných obvodů směřuje k obvodům s velmi vysokým stupněm integrace, obsahujícím více než 10^6 aktivních prvků.

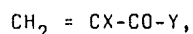
Pro přípravu submikronových aktivních prvků již nepostačuje klasická fotolitografie, jejímž limitujícím faktorem je vlnová délka expozičního záření. Tento problém řeší rentgenová nebo elektronová litografie, ve kterých lze použít záření o vlnových délkách řádově 10^1 až 10^{-3} nm.

Při aplikaci elektronové litografie jsou jako rezisty používány speciální polymery s rozměry klubek menšími než 10 nm. Typickými pozitivními elektronovými rezisty jsou například homo- a kopolymery (methyl)-2-methyl-2-propenoátu, mající citlivost řádově 10^{-5} C.cm⁻². Podstatně vyšší citlivost mají homopolymery (fluoralkyl)-2-propenoátů, ale jejich adheze k podložce není často dostačující.

Tento nedostatek odstraňuje pozitivní elektronový rezist podle vynálezu. Jeho podstata spočívá v tom, že je tvořen kopolymery (fluoralkyl)-2-propenoátů obecného vzorce



kde X, R¹, R² je vodík nebo methyl a n je rovno 1 až 3 s deriváty kyseliny 2-propenové obecného vzorce



kde X je vodík nebo methyl a Y je -OH, -OCH₂CH₂OH, -OCH₂CH₂CH₂-, -NH₂, -NHCH₂OH, -NHCH₂CH(OH)CH₃ nebo OR³, kde R³ je alifatický alkyl obsahující 1 až 6 atomů uhlíku, přičemž kopolymer je tvořen alespoň dvěma monomery a molární hmotnost kopolymerů je $5 \cdot 10^4$ - $1 \cdot 10^7$ g.mol⁻¹. Podle dalšího významu je u kopolymerů, obsahujících více než dva monomery, další monomer kyselina (meth)akrylová nebo 2-hydroxyethyl(meth)-akrylát nebo 2,3-epoxypropyl(meth)akrylát nebo akrylamid či jeho deriváty v množství 0,1 až 10 % mol.

Podstatnou výhodou řešení podle vynálezu je zlepšení rozpouštěcích charakteristik a zvýšení adheze rezistu k podložce ve srovnání s homopolymery (fluoralkyl)-2-propenoátů při současném zachování nebo i zvýšení jejich vysoké citlivosti vůči elektronovému záření.

Výše uvedené elektronové rezisty jsou připravovány radikálovou polymerizací prováděnou obvykle v roztoku vhodného rozpouštědla, je však možné je připravit i blokovou nebo suspenzní polymerizací. Použité (fluoralkyl)-2-propenoáty, případně fluoralkyl-2-methyl-2-propenoáty, jsou připravovány acylací odpovídajících fluoralkanolů kyselinou akrylovou, případně methakrylovou, nebo jejich chloridy.

Volbou polymeračních podmínek a struktury komonomerů lze regulovat nejen hodnoty molárních hmotností a distribuce vznikajících polymerů, ale i jejich hodnoty T_g, adhezi k podložce, rozpouštěcí charakteristiky a litografické vlastnosti.

Příklad 1

Směs monomerů obsahující (2,2,3,3-tetrafluor-2-methyl-2-butyl)methakrylát (4,3 g), methylmethakrylát (3,2 g) a (2-hydroxyethyl)methakrylát (0,5 g) byla polymerizována v roztoku dioxanu při teplotě 60 °C po dobu 6 hodin za iniciace 2,2'-azo-bis-isobutyronitrilu o koncentraci $1 \cdot 10^{-2}$ mol.l⁻¹. Vzniklý polymer byl vysrážen v přebytku n-heptanu a po přesrážení z roztoku v chloroformu byl sušen do konstantní hmotnosti při 25 °C/0,13 kPa. Obsah fluorovaného monomeru v kopolymeru byl 33,4 % mol, $\bar{M}_w = 155\,000$ g.mol⁻¹, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2,4$.

Polymer byl nanesen na křemíkové podložky z roztoku v methylcellosolvacetátu a byl předtvrzen při teplotě 120 °C po dobu 30 minut. K expozicím byly použity vrstvy o tloušťce 0,5 až 1 μm. Citlivost k elektronovému záření byla stanovena na elektronovém litografu BS-600 při urychlujícím napětí 20 kV. Exponovaná vrstva byla vyvolávána v xylenu. Nalezená citlivost D_p = $5,6 \cdot 10^{-6}$ C.cm⁻² a hodnota kontrastu γ = 1,9.

Příklad 2

Směs (3,3,4,4-tetrafluor-2-methyl-2-butyl)methakrylátu (80 % hmot.), (3,3,4,4,5,5,6,6-oktafluor-2-hexyl)methakrylátu (16 % hmot.) a (N-hydroxymethyl)akrylamidu (4 % hmot.) byla polymerizována v roztoku dioxanu při teplotě 70 °C po dobu 3 hodin za iniciace 2,2'-azobis-isobutyronitrilu o koncentraci $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$. Vzniklý polymer byl vysrážen v n-heptanu a vysušen. Po ozáření na lineárním urychlovači elektronů byly stanoveny hodnoty $G(s) = 4,7$ a $G(x) = 0,7$.

Příklad 3

Kopolymer (3,3,4,4-tetrafluor-2-butyl)methakrylátu (65 % mol.) s butylmethakrylátem (35 % mol) mající $\bar{M}_w = 365\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ a $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2,2$ byl připraven za obdobných podmínek jako v příkladu 2. Rezist připravený a exponovaný stejným postupem jako v příkladu 1 měl při vyvolávání v systému methylisobutylketon-heptan citlivost $2 \cdot 10^{-6} \text{ C.cm}^{-2}$ a kontrast $\gamma = 5,1$.

Příklad 4

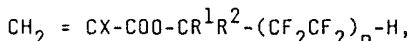
Kopolymer (3,3,4,4-tetrafluor-2-methyl-2-butyl)methakrylátu (65 % mol.), butylmethakrylátu (32 % mol.) a 2,3-epoxypropylmethakrylátu (3 % mol.) byl připraven za stejných podmínek jako v příkladu 3 a měl $\bar{M}_w = 420\,000 \text{ g.mol}^{-1}$. Rezist připravený a exponovaný jako v příkladu 1 měl při vyvolání v systému methylisobutylketon-2-propanol citlivost $D_p = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ C.cm}^{-2}$ a kontrast $\gamma = 1,7$. Jeho adheze k podložce byla lepší než u kopolymeru připraveného v příkladu 3.

Příklad 5

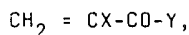
Kopolymer obsahující 61 % mol. (3,3,4,4-tetrafluor-2-butyl)akrylátu, 37,6 % mol. 2-ethylhexylakrylátu a 1,4 % mol. 2,3-epoxypropylmethakrylátu byl připraven a zpracován obdobně jako v příkladu 1. Získaný rezist měl citlivost $D_p = 5,4 \cdot 10^{-6} \text{ C.cm}^{-2}$ a kontrast $\gamma = 2,1$.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Pozitivní elektronový rezist, vyznačený tím, že je tvořen kopolymerem (fluoralkyl)-2-propenoátů obecného vzorce



kde X, R^1 , R^2 je vodík nebo methyl a n je rovno 1 až 3 s deriváty kyseliny 2-propenové obecného vzorce



kde X je vodík nebo methyl a Y je -OH, -OCH₂CH₂OH, -OCH₂CH₂CH₂-, -NH₂, -NHCH₂OH, -NHCH₂CH(OH)CH₃ nebo -OR³, kde R³ je alifatický alkyl obsahující 1 až 6 atomů uhlíku, přičemž kopolymer je tvořen alespoň dvěma monomery a molární hmotnost kopolymerů je $5 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^7 \text{ g.mol}^{-1}$.

2. Pozitivní elektronový rezist podle bodu 1, vyznačený tím, že u kopolymerů, obsahujících více než dva monomery, je dalším monomerním kyselinou (meth)akrylová nebo 2-hydroxyethyl (meth)akrylát nebo 2,3-epoxypropyl(meth)akrylát nebo akrylamid či jeho deriváty v množství 0,1 až 10 % mol.