

ČESKOSLOVENSKÁ  
SOCIALISTICKÁ  
REPUBLIKA  
( 19 )



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU 225 476

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita  
(22) Přihlášeno 10 05 82  
(21) PV 3352 - 82

(11) (8 1)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup> H 01 L 21/306,  
H 01 L 21/312,  
C 08 L 71/04

(40) Zveřejněno 24 06 83  
(45) Vydáno 15 04 85

(75)  
Autor vynálezu

SPOUSTA EDUARD ing. CSc.,  
JIRÁK JOSEF ing., BRNO,  
REZ BOHUSLAV ing. CSc., VYŠKOV,  
ELEFANTOVÁ DAGMAR, BRNO

(54)

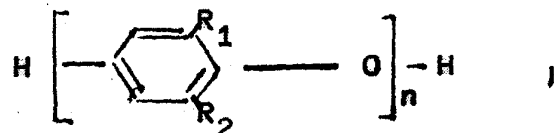
Způsob vyvolávání negativních elektronových resistů

Vynález se týká způsobu vyvolávání negativních elektronových resistů na bázi polyfenylénoxidů<sup>(PPO)</sup> použitých pro vytváření integrovaných obvodů pomocí elektronových paprsků.

Vývoj směřuje k vysoce citlivým resistům, polymerním látkám, které působením elektronového svazku mění svoji strukturu, a tím fyzikálně chemické vlastnosti, to je především rozpustnost. Změny jsou způsobeny především vznikem nových nebo zánikem starých vazeb. Polymery, které ozářením depolymerují na nižší molekulární hmotnosti lze snadněji rozpustit a stopu po expozici elektronovým paprskem lze snadněji odleptat organickými rozpouštědly, než původní polymer o nezměněné struktuře a molekulové hmotnosti. Takové polymery tvoří pozitivní resisty. Polymery, jejichž rozpustnost se účinkem elektronů snižuje, tvoří negativní resisty.

Jako negativní resisty se používají olefinické polymery jako polymethylmetakryláty, zvláště chlorované a bromované, kopolymery vinylchloridu - vinylacetátu, bromované a epoxidované kopolymery butadienu a isoprenu.

V **Čs.** autorském osvědčení 202 991 jsou popsány negativní elektronové resisty tvořené sloučeninami obecného vzorce



kde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> jsou alkyl s 1 až 12 uhlíkovými atomy, fenyl, n je 10 až 1000, s výhodou modifikované oxidací peroxidy.

Polyfenylénoxidy, tvořící negativní elektronové resisty, se získají oxidační polykondenzací 2,6 disubstituovaných fenolů v přítomnosti známých oxidačních katalyzátorů jako jsou například komplexy mědi, kobaltu a manganu s aminy.

Je známo, že citlivost těchto polymerů k ozáření elektromagnetickým zářením lze zvýšit jejich modifikací pomocí peroxidů, jako je peroxid vodíku, kyslíčník olovičitý. Podmínkou úspěšné aplikace je vysoká čistota použitých polyfenylénoxidů.

Resisty uvedeného typu se nanášejí na polovodičové podložky ve formě koncentrovaných roztoků v organických rozpouštědlech, které se nechají za kontrolovaných podmínek odpařit. Po expozici elektronovými paprsky se neexponovaný resist odleptá organickými rozpouštědly.

Výhodou resistů dle vynálezu jsou vysoká citlivost, projevující se v podstatné změně rozpustnosti po ozáření, vysoká rozlišovací schopnost, která je dána lineární strukturou polyfenylénoxidů.

Nyní bylo zjištěno, že rozlišovací schopnost a hranovou ostrost negativních elektronových resistů na bázi polyfenylénoxidu lze podstatně zvýšit, jestliže se pro vyvolávání resistu používají směsi vzájemně mísitelných látek, z nichž větší část směsi tvoří rozpouštědla PPO a zbytek patří do kategorie látek, které PPO nerozpustí.

Předmětem vynálezu je způsob vyvolávání negativních elektronových resistů na bázi polyfenylénoxidu a polyfenylénoxidu modifikovaného oxidací peroxidů rozpouštědlovými vývojkami, které obsahují 60 až 98 objemových % nerozpouštědel polyfenylénoxidu, přičemž obě složky vývojky jsou vzájemně mísitelné.

Mezi rozpouštědla polyfenylénoxidu patří především látky ze skupiny halogenovaných alifatických uhlovodíků, halogenovaných aromatických uhlovodíků, aromatické uhlovodíky, dále cyklohexanon a pyridin.

Z halogenovaných alifatických uhlovodíků vyhovují například chloroform, tetrachlormetan, trichloretylen, 1,1,2,2-tetrachlorethan, 1,2-dichlorethan. Z halogenovaných aromatických uhlovodíků lze například použít chlorbenzen, 1,3-dichlorbenzen, 1,2-dichlorbenzen.

Ze skupiny aromatických sloučenin jsou výhodné zejména benzen, toluen a xyleny.

Z látek označených jako nerozpouštědla lze do směsných vývojek použít alkoholy, například metanol, isopropanol, butanol, ali-

fatické uhlovodíky, například heptan, 2-metyl-heptan, ketony, například aceton, metyletylketon, metylfenylketon, étery alifatické i cykloalifatické, například etyléter, dioxan, tetrahydrofuran a podobně, estery, například octan etylnatý a vodu. Pro vyvolávání směsnými vývojkami uvedeného typu platí obecně, že použijeme-li vývojky s vyšším obsahem termodynamicky dobrého rozpouštědla, musíme snížit teplotu a dobu vyvolávání a opak platí při obohacení vývojky látkou, která se sama o sobě chová jako špatné rozpouštědlo.

Vzájemné vztahy jsou velmi složité a optimální podmínky pro každý typ vývojky a polymeru je třeba empiricky stanovit. Avšak typy směsných vývojek, které jsou předmětem vynálezu, mají kromě již řečené výhody, to je vysoké citlivosti a dosažitelné rozlišovací schopnosti, ještě další výhody, spočívající v tom, že strmost vyvolávání v závislosti na čase a teplotě je několikanásobně nižší než při práci s vývojkou jiného typu. To dovoluje dokonalé nastavení vyvolávacího procesu, usnadňuje automatizaci a zvládnutí procesu v technologickém měřítku.

Vynález osvětlí následující příklady. % v příkladech uváděná jsou hmotnostní, není-li uvedeno jinak.

#### Příklad 1

Poly (2,6-dimetylfenylene)ter s viskozním číslem 51 byl v atmosféře argonu rozpuštěn v čistém chloroformu na roztok obsahující 10 hmotnostních % polymeru. Byly použity Si-destičky o průměru 50 mm a tloušťce 0,25 mm, které byly nejprve odmaštěny v roztoku saponátu, po osušení opláchnuty ve směsi teplé 180° C 98 %-ní kyselině sírové  $H_2SO_4$  a 30 %-ním peroxidu vodíku  $H_2O_2$  v poměru 1 : 2 po dobu 10 minut a po novém omytí vodou sušeny v pícce při teplotě 500° C pod dusíkovou atmosférou 1 hodinu. Resist byl nanesen na takto upravenou Si-destičku v rotační odstředivce v atmosféře nasycené parami rozpouštědla - chloroformu při 5.000 ot/min. a vytvrzen při 70° C po dobu 1/2 hodiny.

Na Si-destičce s naneseným a vytvrzeným resistem byly pak na elektronovém mikroskopu vytvořeny obrazce expozicí elektronovým paprskem při urychlovacím napětí 15 kV.

Exponovaná podložka byla vyvolána ve směsi 80 % benzenu +

20 % isobutanolu 10 sec. a obrazec hodnocen na elektronovém mikroskopu.

Při tomto postupu byla dosažena rozlišovací schopnost  $0,6\text{ }\mu\text{m}$ . Za stejných podmínek bylo vyvolání provedeno chloroformem. Dosažená rozlišovací schopnost byla  $3\text{ }\mu\text{m}$ .

## Příklad 2

Poly (2,6-dimetylfenyleneoxid) s viskozním číslem 42,4 byl nanesen na Si-destičky stejným způsobem, jak bylo uvedeno v příkladu 1. Resist ve formě 5 %-ního roztoku byl nanesen na Si-destičky v tloušťce  $0,35\text{ }\mu\text{m}$ . Tloušťka nanesené vrstvy byla změřena po vytvrzovacím procesu, stejně jako v příkladu 1. Na Si-destičce s naneseným a vytvrzeným resistem byly pak na elektronovém mikroskopu vytvořeny obrazce expozicí elektronovým paprskem při urychlovacím napětí 15 kV.

Exponovaná podložka byla vyvolána ve směsi 60 % objemových trichloretylenu a 40 % objemových isobutylalkoholu během 40 sec. a teplotě  $16^{\circ}\text{C}$ . Obrazec byl hodnocen na elektronovém mikroskopu. Při tomto postupu byla dosažena rozlišovací schopnost vyšší jak  $0,25\text{ }\mu\text{m}$ .

## Příklad 3

Poly (2-metyl-6-decylfenyleneoxid) byl modifikován peroxidem vodíku 30 % v ledové kyselině octové při  $70^{\circ}\text{C}$  6 hodin a izolován filtrací a několikanásobným promytím horkou vodou. Tento polymer byl nanesen na Si-destičky způsobem podle příkladu 1 ve formě 3 % roztoku v chlorbenzenu při 6 000 ot/min. Expozice nanesené vrstvy byla provedena elektronovým paprskem při urychlovacím napětí 18 kV a rychlosti, která odpovídá citlivosti řádově  $10^{-5}\text{ C.cm}^2$ . Neexponovaná vrstva byla odleptána během 20 sec. Směsi 55 objemových % chloroformu a <sup>(20 % toluenu)</sup> 25 objemových % etanolu bylo dosaženo rozlišovací schopnosti resistu  $0,5\text{ }\mu\text{m}$  při síle vrstvy  $0,45\text{ }\mu\text{m}$ .

Pro srovnání byl celý postup opakován, avšak vyvolání bylo provedeno v čistém chlorbenzenu. Při tomto postupu byla docílena

rozlišovací schopnost  $1\text{ }\mu\text{m}$ .

#### Příklad 4

Poly (2,6-difenyl-fenylenoxid) ve formě 3 % roztoku v chlorbenzenu byl nanesen na křemíkovou destičku při teplotě  $50^{\circ}\text{C}$  způsobem podle příkladu 1 na zařízení při  $10\,000\text{ ot/min}$ . Vytvořená vrstva o tloušťce  $0,8\text{ }\mu\text{m}$  byla exponována elektronovým prskem při urychlovacím napětí  $15\text{ kV}$  a rychlosti odpovídající citlivosti řádově  $10^{-5}\text{ C.cm}^{-2}$ . Exponovaná vrstva byla pak vyvolána během  $15\text{ sec}$ . v chloroformu. Při tomto pokuse bylo dosaženo rozlišovací schopnosti resistu  $1,25\text{ }\mu\text{m}$ .

Pro srovnání byl celý pokus opakován, avšak vyvolání bylo provedeno ve směsi ~~80 objemových % chlorbenzenu, 15 objemových % isobutylalkoholu~~ <sup>80 objemových % chlorbenzenu, 15 objemových % a 5 % metanolu při</sup> teplotě  $25^{\circ}\text{C}$ , během  $40\text{ sec}$ . Při tomto procesu bylo dosaženo při ~~tloušťce~~ vrstvy  $0,8\text{ }\mu\text{m}$  rozlišovací schopnosti  $0,25\text{ }\mu\text{m}$ .

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob vyvolávání negativních elektronových resistů na bázi polyfenylenoxidu a polyfenylenoxidu modifikovaného oxidací peroxidů rozpouštědlovými vývojkami, vyznačený tím, že vývojka obsahuje 40 až 98 objemových % rozpouštědel polyfenylenoxidu a 2 až 60 objemových % nerozpouštědel polyfenylenoxidu, přičemž složky vývojky jsou vzájemně mísitelné.