

FEDERÁLNÍ ÚŘAD  
PRO VYNÁLEZY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

270 649

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
G 03 F 7/26

(21) PV 2373-89.U

(22) Přihlášeno 17 04 89

(40) Zveřejněno 14 11 89

(45) Vydáno 04 06 91

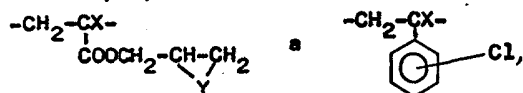
(75) Autor vynálezu

BEDNÁŘ BOHUMIL doc. ing. CSc.,  
MAROUŠEK VLADIMÍR ing. CSc., PRAHA,  
MISTR ADOLF ing. CSc., TIŠNOV

(54)

Negativní elektronový a rentgenový  
rezist

(57) Negativní elektronový a rentgenový  
rezist je tvořený kopolymery obsahujícími v polymerním řetězci skupiny



kde X je H nebo  $\text{CH}_3$  a Y je atom kyselíku nebo síry.

Rezist má vysokou citlivost k elektronovému a rentgenovému záření, dobrou adhezi k povrchu substrátů a dostatečnou odolnost vůči plazmatickému leptu.

Vynález se týká polymerního negativního elektronového a rentgenového rezistu pro použití v mikroelektronice.

Mikrolitografie jako součást technologie výroby elektronických prvků se submikrometrovými rozměry vyžaduje od polymerních rezistů vysokou citlivost, vysoké rozlišení a odolnost při tzv. "suchých" leptacích procesech. Dosažení všech parametrů vede u klasických rezistů k přijetí kompromisních řešení, protože obecně např. zvýšení citlivosti vede obvykle k poklesu rozlišovací schopnosti.

U negativních elektronových rezistů vedla snaha po dosažení optimální kombinace uvedených vlastností k přípravě polymerů obsahujících jednak skupiny zajišťující požadovanou citlivost a dále skupiny nebo struktury zaručující polymernímu rezistu dostatečnou odolnost vůči plazmatickému leptu, příp. RIE. Vysoká citlivost oxiranové skupiny k elektronovému záření byla využita pro přípravu vysoce citlivých negativních rezistů, avšak řetězový charakter síťovacích reakcí vedl k nízké hodnotě kontrastu, a tím také rozlišovací schopnosti těchto rezistů.

Plazmatická odolnost aromatických sloučenin je obecně vyvážena jejich velmi nízkou citlivostí k ionizujícímu záření. Byla učiněna řada pokusů zvýšit tuto citlivost substitucí na aromatickém cyklu. Jako nejefektivnější se z tohoto hlediska ukázala substituce vodíkového atomu halogeny.

Pro rentgenovou litografii jsou obecně vhodné polymery obsahující ve své molekule atomy halogenu (Jap. patent č. 60 129741), protože atomy halogenů mají vyšší atomovou hmotnost i velkou absorptivitu (USA patent č. 4 061 829).

Citlivost většiny pozitivních elektronových rezistů se pohybuje v rozsahu  $5 \cdot 10^{-5}$  -  $5 \cdot 10^{-6}$  C.cm<sup>-2</sup>, zatímco u negativních rezistů je citlivost vyšší, a to v rozsahu  $10^{-6}$  -  $4 \cdot 10^{-9}$  C.cm<sup>-2</sup>. Citlivost negativních rezistů je závislá na hodnotě G(x), která se zvyšuje s obsahem dvojných vazeb v polymeru a s obsahem epoxidových skupin (NSR patent č. 2 336 517). Přítomnost síťujících činidel na bázi epoxidových sloučenin zvyšuje adhezi rezistu a jeho citlivost k záření (Fr. pat. 2 250 138).

Výrazného zlepšení proti současnému stavu techniky lze dosáhnout při použití negativního elektronového a rentgenového rezistu podle tohoto vynálezu, vyznačeného tím, že je tvořen kopolymerem, který obsahuje v polymerním řetězci skupiny



kde X je H nebo CH<sub>3</sub> a Y je atom kyslíku nebo síry.

Podstatnou výhodou rezistu podle vynálezu je skutečnost, že výše uvedené kopolymery spojují ve svých vlastnostech vysokou citlivost k elektronovému a rentgenovému záření s výbornou adhezí k povrchu substrátu - např. k leštěným povrchům SiO<sub>2</sub> a povrchům kovů - a současně i dostatečnou odolnost vůči plazmatickému leptu.

Všechny tyto kopolymery lze připravit radikálovou polymerizací v bloku nebo roztoku. Jako vývojku lze použít aromatické uhlovodíky, ketony, ethery apod. nebo jejich směsi. Zpracování rezistů založených na výše uvedených kopolymerech je možné za použití současných technologií. Nastavení vlastností rezistu lze provést v širokém rozsahu volbou poměru monomerů a polymerizačních podmínek.

Rychlost kopolymerizace vzrůstá s klesajícím obsahem chlorderivátů styrenu v polymerní směsi, přičemž u 4-chlor- $\alpha$ -methylstyrenu je přibližně o řád nižší než u 4-chlorstyrenu.

Hodnoty výtěžku síťování rostou s rostoucím obsahem akrylového monomeru v kopolymeru, což se odráží i ve vzrůstu citlivosti kopolymeru vůči elektronovému záření. Přítomnost thioiranových skupin 2,3-epithiopropyl-(meth)akrylátových monomerních jednotek v kopolymerech se projevilo zvýšením citlivosti rezistů, při jejich vysokém obsahu však dochází ke značnému snížení kontrastu rezistu.

Předmět vynálezu je objasněn následujícími příklady:

#### Příklad 1

Roztok 181 g 2,3-epoxypropylmethakrylátu, 34,3 g 4-chlor- $\alpha$ -methylstyrenu a 0,99 g 2,2'-azo-bis-isobutyronitrolu ve 200 ml toluenu byl zahříván na 60 °C po dobu 28 hodin. Získaný roztok polymeru byl vysrážen v desetinasobném objemu n-hexanu. Izolovaný polymer byl rozpuštěn v chloroformu a znovu vysrážen v n-hexanu. Po izolaci byl sušen do konstantní hmotnosti při 25 °C/0,1 kPa. Bylo získáno 50,8 g (23,6 % konverze) kopolymeru obsahujícího 4,88 % Cl a majícího  $\bar{M}_w = 82\,600\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  a  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,51$ .

Polymer byl nanesen na podložku z roztoku methylcellosolvacetátu a byl předtvrzen při teplotě 90 °C po dobu 20 minut. K expozicím byly použity vrstvy o tloušťce 0,5 až 1,5  $\mu\text{m}$ . Citlivost k elektronovému záření byla stanovena na elektronovém litografu BS-600 při urychlující napěti 20 kV. Exponovaná vrstva byla vyvolána v xylenu. Nalezená citlivost  $D_{0,5} = 6,7\cdot 10^{-7}\text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$  a hodnota kontrastu  $\gamma = 1,6$ .

#### Příklad 2

Kopolymer 2,3-epoxypropylmethakrylátu (EPM) se 4-chlorstyrenem obsahující 30,1 % mol. EPM a mající  $\bar{M}_n = 142\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  byl připraven radikálovou polymerizací v roztoku toluenu při teplotě 60 °C. Rezist nanesený na substrát, exponovaný a vyvolaný postupem uvedeným v příkladu 1 měl hodnotu citlivosti při expozici elektronovým zářením  $D_g = 9\cdot 10^{-7}\text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$  a při expozici rentgenovým zářením  $14\text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$  a hodnotu kontrastu  $\gamma = 1,4$ .

#### Příklad 3

Kopolymer 2,3-epoxypropylmethakrylátu s 2,3-epithiopropylmethakrylátem (ETPMA) obsahující 47 % mol. ETPMA a mající  $\bar{M}_n = 101\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  byl připraven radikálovou polymerizací v roztoku dioxanu při 70 °C. Vzorčky polymeru byly ozařovány na lineárním urychlovači elektronů a byly stanoveny hodnoty  $R_g = 0,2\text{ MRad}$ ,  $G(x) = 17,59$ ,  $\lambda = 0,69$ . Nalezená hodnota dávky do bodu gelace  $R_g$  je podstatně nižší než pro čistý poly(2,3-epoxypropylmethakrylát).

#### Příklad 4

Kopolymer 2,3-epithiopropylmethakrylátu (ETMPA) se 4-chlorstyrenem obsahující 20 % mol. (ETPMA), mající  $\bar{M}_n = 14\,500\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , byl připraven polymerizací při teplotě 60 °C v roztoku dioxanu. Rezist připravený a vyvolaný postupem uvedeným v př. 1 měl citlivost vůči elektronovému záření  $D_{0,5} = 6,5\cdot 10^{-7}\text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$ , kontrast  $\gamma = 0,9$ .

#### Příklad 5

Polymerní rezist připravený polymerizací roztoku 2,3-epithiopropylmethakrylátu, 2,3-epoxypropylmethakrylátu a 4-chlorstyrenu v dioxanu při teplotě 60 °C obsahoval 5,18 % hmot. S a 8,47 % hmot. Cl a měl  $\bar{M}_n = 11\,000$ . Po ozaření na lineárním urychlovači elektronů byly stanoveny hodnoty  $R_g = 3,7\text{ MRad}$ ,  $G(x) = 0,96$  a  $\lambda = 0,10$ .

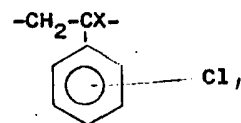
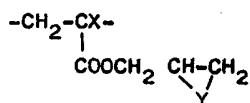
#### Příklad 6

Rezist na bázi kopolymeru 2,3-epithiopropylakrylátu se 4-chlor- $\alpha$ -methylstyrenem,

připravený za obdobných podmínek jako v příkladu 4, měl citlivost  $Dg_{0,5} = 12,5 \cdot 10^{-6}$   $C \cdot cm^2$  a kontrast  $\gamma = 0,75$ .

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Negativní elektronový a rentgenový rezist, vyznačený tím, že je tvořen kopolymerem, který obsahuje v polymerní řetězci skupiny



kde X je H nebo  $CH_3$  a Y je atom kyslíku nebo síry.