



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

202991

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 L 71/04

/22/ Přihlášeno 19 07 79
/21/ /PV.5040-79/

(40) Zveřejněno 30 05 80

(45) Vydáno 15 10 82

(75)
Autor vynálezu

SPOUSTA EDUARD ing. CSc., BRNO, VAŇÁČEK JOSEF ing., ŠLAPANICE u Brna,
ŠANDERA JOSEF doc. ing. CSc., JIRÁK JOSEF ing., BRNO
a RES BOHUSLAV ing., VYŠKOV

(54) Negativní elektrodové resisty

1

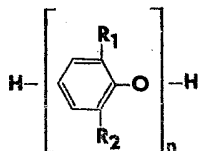
Vynález se týká negativních elektronových resistů pro vytváření integrovaných obvodů pomocí elektronových paprsků.

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 mol. hmotnosti. Takové polymery tvoří pozitivní resisty. Polymery, jejichž rozpustnost se účinkem elektronů snižuje, tvoří negativní resisty.

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

Nyní bylo překvapivě zjištěno, že negativní elektronové resisty s vynikající rozlišovací schopností se získají při použití polyfenylenoxidů.

Předmětem vynálezu jsou negativní elektronové resisty tvořené sloučeninami obecného vzorce



kde R_1 , R_2 jsou alkyl s 1 až 12 uhlíkovými atomy, fenyl, n je 10 až 1 000, s výhodou modifikované oxidací peroxidy.

Polyfenylenoxidy, tvořící negativní elektronové resisty podle vynálezu, se získají oxidační

polykondenzací 2,6-disubstituovaných fenolů v přítomnosti známých oxidačních katalyzátorů, jako jsou například komplexy mědi, kobaltu a manganu s aminy.

Citlivost těchto polymerů k ozáření elektrony lze zvýšit jejich modifikací pomocí peroxidů, jako je peroxid vodíku, kysličník olovičitý. Podmínkou úspěšné aplikace je vysoká čistota použitých polyfenylenoxidů.

Resisty podle vynálezu 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 podle vynálezu jsou vysoká citlivost projevující se v podstatné změně rozpustnosti po ozáření, vysoká rozlišovací schopnost, která je dána lineární strukturou polyfenylenoxidů a možnost měnit vlastnosti resistů v širokých mezích modifikacemi základní struktury polymeru.

Vynález osvětlí následující příklady, % v příkladech uváděná jsou hmotnostní.

P ř í k l a d 1

2,6-dimetylfenylenéter s viskozitním 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% kyselině sírové H_2SO_4 a 30% 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 parách nasyceného rozpouštědla - chloroformu při 5 000 ot/min, a vytvrzen při 70 °C po dobu 1/2 hodiny. Resist byl nanesen na Si-destičky v tloušťce 1 mm.

Na Si-destičce s naneseným a vytvrzeným resistem byly pak na elektronovém mikroskopu vytvořeny obrázky expozicí elektronovým paprskem při urychlovacím napětí 10 kV rychlostí odpovídající citlivosti řádově 10^{-4} C.cm⁻².

Exponovaná vrstva byla vyvolána /rozpuštěna/ v čistém chloroformu během 10 s a obrazec hodnocen na elektronovém mikroskopu.

Při tomto postupu byla dosažena rozlišovací schopnost 3 μm /tj. minimální vzdálenost, při které lze rozlišit dvě čárky, vzdálené nejméně 3 μm od sebe a rovněž tak silné/.

P ř í k l a d 2

2,6-dimetylfenylenoxid s viskozitním číslem 28 byl modifikován oxidací s 10 % kysličníku olovičitého varem pod zpětným chladičem v benzenovém roztoku. Modifikovaný polymer se izoloval srážením a zbavil olova praním vodně metanolicným 1% roztokem kyseliny dusičné. Při použití stejné technologie jako v příkladu 1 byly připraveny integrované obvody. Po odleptání chloroformem byla zajištěna rozlišovací schopnost 2 μm.

P ř í k l a d 3

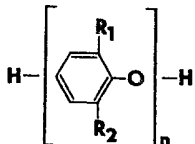
Poly/2-metyl-6-decylfenylenoxid/ byl modifikován peroxidem vodíku 30% v ledové kyselině octové při 70 °C 6 hodin a izolován filtrací a několikanásobným promytím horkou vodou. Tento polymer byl nanesen na Si-destičky způsobem podle příkladu 1 při 6 000 ot/min. Expozice nanesené vrstvy byla provedena elektronovým paprskem při urychlovacím napětí 18 kV a rychlosti, která odpovídá citlivosti 10^{-5} C.cm⁻². Neexponovaná vrstva byla odleptána během 8 s v chloroformu. Při tomto pokuse bylo dosaženo rozlišovací schopnosti resistu 1 μm.

P ř í k l a d 4

Poly/2,6-difenyl/fenylenoxid, modifikovaný podle příkladu 3, byl nanesen na křemíkovou destičku způsobem podle příkladu 1 na zařízení při 8 000 ot/min. Vytvořená vrstva o tloušťce 0,3 μm byla exponována elektronovým paprskem při urychlovacím napětí 5 kV a rychlosti odpovídající citlivosti řádově 10^{-5} C.cm⁻². Exponovaná vrstva byla pak vyvolána během 6 s v chloroformu. Při tomto pokusu bylo dosaženo rozlišovací schopnosti resistu 1 μm.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Negativní elektronové resisty, vyznačené tím, že jsou tvořeny sloučeninami obecného vzor-
ce



kde R_1 , R_2 jsou alkyl s 1 až 12 uhlíkovými atomy, fenyl, n je 10 až 1 000, s výhodou modifikované oxidací peroxidy.