

УДК 544.23.022

ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ С МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССОЙ 10^7 г/моль ДЛЯ РЕНТГЕНОВСКОЙ ЛИТОГРАФИИ

© 2023 г. В. П. Назьмов^{a, b, *}, А. В. Варанд^a, М. А. Михайленко^{b, **},
Б. Г. Гольденберг^{a, c}, И. Ю. Просанов^b, К. Б. Герасимов^b

^aИнститут ядерной физики им Г.И. Будкера СО РАН,
Новосибирск, 630090 Россия

^bИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск, 630090 Россия

^cЦентр коллективного пользования “СКИФ”, Институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, 630559 Россия

*e-mail: V.P.Nazmov@inp.nsk.su

***e-mail: mikhailenkoma79@gmail.com

Поступила в редакцию 16.10.2022 г.

После доработки 22.12.2022 г.

Принята к публикации 22.12.2022 г.

Представлены результаты исследования синдиотактического полиметилметакрилата с молекулярной массой 10^7 г/моль, синтезированного методом ионной полимеризации с радиационным иницированием. Изменение химической структуры полимерного материала анализировали методом ИК-спектроскопии, дифференциального термического анализа, гель-проникающей хроматографии. При термическом разложении исходного полимера процесс потери массы можно разделить на три этапа: низкотемпературный, среднетемпературный и высокотемпературный. Исчезает ярко выраженный тепловой эффект плавления полимера даже после воздействия минимальных доз ионизирующего излучения. Обнаружено сравнительно быстрое снижение молекулярной массы под действием рентгеновского излучения в диапазоне доз до 100 Дж/см^3 и разброс размеров молекул. Полидисперсность при малых дозах приблизительно в 3.5 раза выше, чем при дозах порядка 10 кДж/см^3 . Достигнута скорость проявления изображения, примерно в пять раз большая, чем в случае полимера с молекулярной массой 10^6 г/моль в стандартных условиях. Контраст составил величину 3.4. С помощью синхротронного излучения рентгеновского диапазона на источнике ВЭПП-3 осуществлено микроструктурирование методом рентгеновской литографии. Получены микроструктуры высотой до 5 мкм и диаметром около 2 мкм.

Ключевые слова: полиметилметакрилат, ИК-спектроскопия, гельпроникающая хроматография, дифференциально-термический анализ, контраст, рентгеновское излучение, чувствительность, микроструктуры, рентгеновская литография.

DOI: 10.31857/S1028096023060110, **EDN:** DKCOQS

ВВЕДЕНИЕ

В рентгеновской литографии рентгеновские лучи проходят через маску и экспонируют чувствительный слой, формируя на нем изображение. В качестве такого слоя (резиста) используется ранее изученный в электронно-литографическом процессе [1] полиметилметакрилат (ПММА) [2] благодаря высоким показателям пространственного разрешения, температуре стеклования и стойкости в кислотно-содержащих растворах, используемых в поточном производстве изделий микроэлектроники [3]. Детально литографические свойства ПММА были изучены в [4]. Под действием рентгеновского излучения молекулы

ПММА претерпевают деструкцию [5, 6], следствием которой является уменьшение молекулярной массы полимера, что способствует увеличению скорости его растворения в органических растворителях. Контраст ПММА сравнительно невысок [7, 8], но его величина может быть увеличена до 5 путем оптимизации проявителя [9]. Этот факт обеспечивает при правильном выборе дозы поглощенного рентгеновского излучения формирование микроструктур с почти вертикальными боковыми стенками и шероховатостью боковой стенки менее 50 нм [7].

В ходе ранее проведенных исследований показано, что с увеличением молекулярной массы по-

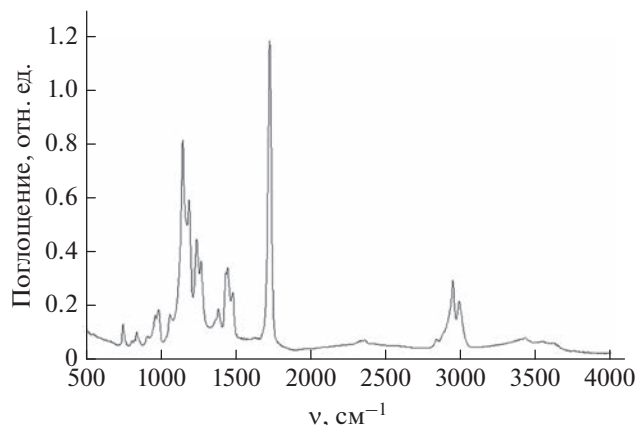


Рис. 1. ИК-спектр пленки ПММА толщиной 3 мкм.

лимера растет отношение скорости растворения облученного материала к скорости растворения необлученного материала при одинаковых дозах поглощенного излучения [10, 11]. В то же время в экспериментах с ПММА с молекулярной массой до 0.95×10^6 г/моль обнаружена тенденция к увеличению пространственного разрешения с ростом молекулярной массы [12], а поскольку процесс синтеза полимера со сверхвысокой молекулярной массой еще недостаточно изучен, это не позволяет получить воспроизводимые результаты, и все ранее проведенные исследования ограничиваются молекулярной массой полимера 2×10^6 г/моль.

В настоящей работе был синтезирован (условия синтеза будут описаны позднее в других публикациях) и исследован ПММА, отличающийся от широко распространенного аналога GS 233 (Evonik Industries) десятикратным увеличением молекулярной массы (до 10^7 г/моль). На основе полученных спектров поглощения в ИК-диапазоне, данных дифференциального термического анализа и гельпроникающей хроматографии исследованы изменения в материале, вызванные поглощением ионизирующего излучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метилметакрилат перед использованием подвергался очистке путем перегонки при пониженном давлении с использованием роторного испарителя ИР-1М (КНР). Полимерный материал получен методом радиационного инициирования полимеризации метилметакрилата и последующей термической обработкой реакционной смеси.

ИК-спектры измерены с использованием фурье-спектрометра ИнфраЛЮМ ФТ-08 (“Люмекс”, Россия). Для исследования были взяты пленки толщиной ~ 3 – 3.5 мкм, полученные методом по-

лива и последующей сушки в вакуумной печи при температуре 64°C в течение 1 ч. Исследование проводили в режиме “на просвет” в интервале частот от 4000 до 550 см^{-1} . Спектральное разрешение 4 см^{-1} . Анализ спектра показал, что синтезированный полимер является синдиотактическим [13, 14] (рис. 1).

Термоаналитические исследования осуществляли с использованием синхронного термического анализатора STA 449 F/1/1 JUPITER с масс-спектрометром QMS403 CF AEOLUS (Netzsch, Германия) в потоке аргона. Скорость нагрева 10 град/мин .

Исследование молекулярно-массового распределения проводили методом гельпроникающей хроматографии с помощью хроматографа с рефрактометрическим детектором Knauer (Германия), колонка Agilent PLgel MIXED-A, $7.5 \times 300\text{ мм}$, 20 мкм . Температура 50°C . Подвижная фаза — тетрагидрофуран. Скорость потока 1.5 мл/мин .

Скорость растворения необлученного ПММА определяли двумя методами: посредством измерения светопропускания в видимом диапазоне спектра раствора с навеской в процессе ее растворения в GG (состав растворителя описан в [15]); после высушивания, растворенного в GG полимера и последующего растворения высушенного осадка в тетрагидрофуране молекулярную массу первого, определяли методом гельпроникающей хроматографии. Полученный результат в обоих случаях составил приблизительно 15 нм/мин .

Облучение слоев исследуемого полимера как для характеристики свойств, так и при изготовлении микроструктур проводили с помощью синхротронного излучения (СИ) рентгеновского диапазона на станции LIGA [16] источника ВЭПП-3 [17] в режиме, оптимизированном [18] для рентгеновской литографии, которому соответствует энергия электронов в кольце накопителя 1.2 ГэВ . Для характеристики материала использовали однородные по толщине $\sim 900\text{ мкм}$ слои, перепад дозы поглощенного рентгеновского излучения по толщине слоя составлял около 20% .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Дифференциальный термический анализ

При термическом разложении исходного полимера кривую потери массы можно разделить на три участка: низкотемпературный — с максимальной скоростью разложения при 260.5 – 261°C и точкой начала процесса 207 – 209°C , среднетемпературный — около 295°C и высокотемпературный — с максимальной скоростью разложения при 379 – 379°C и точками начала процесса 346 – 348°C и

окончания процесса 398–400°C. По мере увеличения дозы поглощенного излучения происходит ожидаемое снижение температуры начала разложения полимера от 207(209) до 152°C. Наблюдается снижение максимума низкотемпературного разложения и его размытие, а также смещение температуры окончания процесса разложения в область более высоких температур 398(400)–427(428)°C. Положение основного пика разложения находится в пределах 376–384°C. На кривых дифференциально-термического анализа исчезает ярко выраженный тепловой эффект плавления полимера даже после воздействия минимальных доз ионизирующего излучения.

Гельпроникающая хроматография

Аналогично полимеру с молекулярной массой приблизительно 10^6 г/моль, исследованному в [19], в ПММА с молекулярной массой 10^7 г/моль с ростом дозы поглощенного рентгеновского излучения монотонно уменьшается средняя молекулярная масса от 10^7 до $\sim 7 \times 10^4$ г/моль. В то же время наблюдается уменьшение приблизительно в 10 раз молекулярной массы при более низких, чем в случае с GS 233, дозах (~ 75 Дж/см³), что может отразиться на увеличении чувствительности материала к рентгеновскому излучению по сравнению с GS 233.

Также следует отметить, что величина полидисперсности облученного ПММА при малых дозах достигает 8, что указывает на больший разброс молекул по массе, чем в случае GS 233. Однако с увеличением дозы поглощенного излучения до ~ 1 кДж/см³ величина полидисперсности снижается до значения, характерного для его низкомолекулярного аналога (приблизительно 2.3), что говорит о том, что при больших дозах поглощенного излучения процессы деструкции в обоих полимерах идут одинаково.

Контраст

В ходе исследования материала выяснилось, что полимер слабо растворяется при комнатной температуре в растворе GG, что проявляется в присутствии нерастворенной пленки на поверхности подложки спустя сутки. Растворение ПММА в GG сопровождается химической реакцией гидролиза и образованием свободных карбоксильных групп. Это отражается в частности на картине элюирования при исследовании методом гельпроникающей хроматографии (рис. 2).

С увеличением температуры растворения возрастает длительность удерживания элюата вследствие взаимодействия карбоксильных групп с

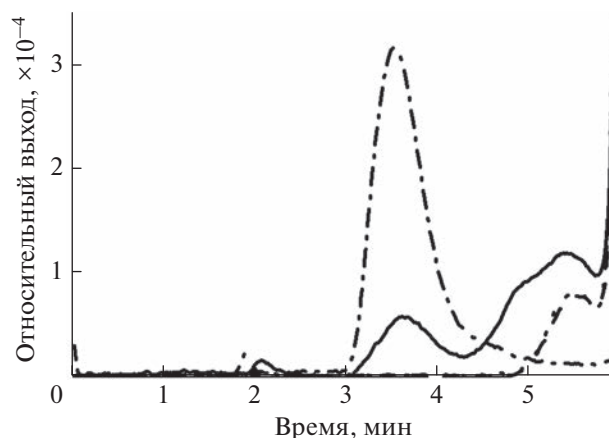


Рис. 2. Гель-хроматограммы исходного ПММА (штрихпунктирная линия) и образцов, полученных после растворения при 22 (сплошная линия), 32 (штриховая линия) и 60°C (пунктирная линия).

сорбентом. Характеристическую кривую поэтому изучали при проявлении, происходящем при температуре 32°C, методом, описанным в [20]. Для этого ПММА наносили на керамические подложки с шероховатостью планарной поверхности ~ 1 мкм, так как адгезия материала к подложкам с меньшей степенью шероховатости была крайне низкой. Экспериментально полученная зависимость толщины оставшегося слоя резиста от дозы поглощенного излучения может быть преобразована в скорость растворения и представлена в виде, аналогичном [4]:

$$V(D) = V_0 + \beta D^\alpha, \quad (1)$$

где доза поглощенного рентгеновского излучения измеряется в кДж/см³, $V_0 = 15$ нм/мин, $\beta = 12$, а контраст α составил величину 3.4. Результирующая характеристическая кривая представлена на рис. 3. Отличная от нуля толщина резиста при дозах более 800 Дж/см³ объясняется ошибками измерений профилометра поверхности подложки с относительно высокой степенью шероховатости.

Как следует из функции, представленной на рис. 3, заметная скорость растворения наблюдается при дозе поглощенного излучения ~ 300 Дж/см³, а верхний порог лежит при дозе ~ 600 Дж/см³. Обе дозы приблизительно в пять раз меньше, чем в экспериментах с ПММА с молекулярной массой 10^6 г/моль, что указывает на более высокую скорость растворения. Аналогичный результат увеличения скорости растворения за счет повышения температуры проявителя для ПММА с молекулярной массой 0.95×10^6 г/моль достигнут в [21].

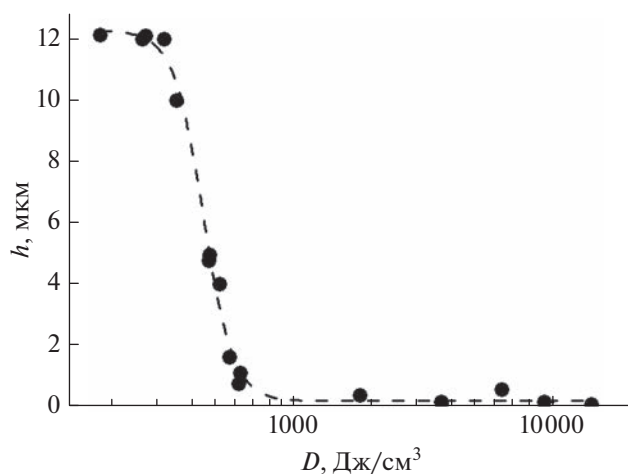


Рис. 3. Измеренная характеристическая кривая резиста ПММА с молекулярной массой 10^7 г/моль.

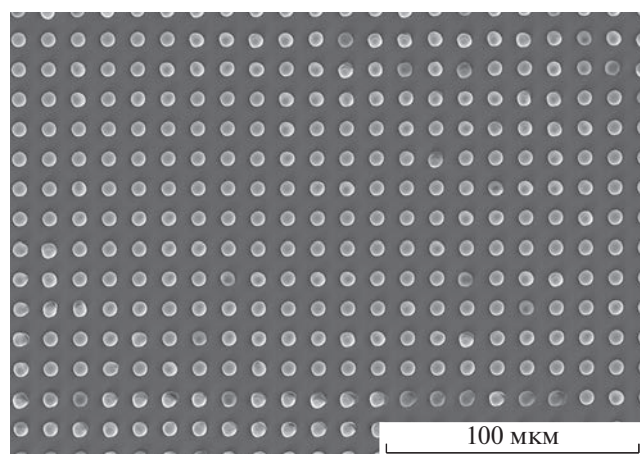


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение массива микроструктур, полученных в синтезированном ПММА с молекулярной массой 10^7 г/моль. Высота микроструктур 4 мкм.

Микроструктурирование

Определение дозовой зависимости и величины контраста синтезированного высокомолекулярного материала ПММА позволило изготовить посредством облучения через тестовую рентгеновскую маску микроструктуры на поверхности кремниевой подложки (рис. 4). Диаметр микроструктур был задан топологией поглотителя из золота на рентгеновской маске и находился в диапазоне от 2 до 200 мкм.

ВЫВОДЫ

Разработанный высокомолекулярный ПММА с синдиотактической структурой может быть ис-

пользован для микроструктурирования. Его характерной особенностью является более высокая температура проявления изображения вследствие большего размера клубка, состоящего из фрагментов разрушенной макромолекулы, препятствующих проникновению проявителя.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП "СЦСТИ" на базе УНУ "Комплекс ВЭПП-4 – ВЭПП-2000" в ИЯФ СО РАН при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект FWUS-2022-0001) в части исследования свойств полимерной пленки и в рамках Соглашения № 075-15-2021-1359 в части изучения литографических свойств материала и исследования процесса микроструктурирования.

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Haller I., Hatzakis M., Srinivasan R. // IBM J. Res. Devel. 1968. V. 12. P. 251.
<https://doi.org/10.1147/rd.123.0251>
2. Spears D.L., Smith H.I. // Electron. Lett. 1972. V. 8. P. 102.
<https://doi.org/10.1049/el:19720074>
3. Vladimirovsky Y., Vladimirovsky O., Morris K.J., M. Klopff J., Calderon G.M., Saile V. // Microelectron. Eng. 1996. V. 30. № 1–4. P. 543.
[https://doi.org/10.1016/0167-9317\(95\)00305-3](https://doi.org/10.1016/0167-9317(95)00305-3)
4. Greeneich J.S. // J. Electrochem. Soc. 1975. V. 122. P. 970.
5. Charlesby A. Atomic Radiation and Polymers. N.Y.: Pergamon, 1960. 556 p.
6. Hiraoka H. // IBM J. Res. Devel. 1977. V. 21. P. 121.
<https://doi.org/10.1147/rd.212.0121>
7. De Carlo F., Mancini D.C., Lai B., Song J.J. // Microsyst. Technol. 1998. V. 4. P. 86.
<https://doi.org/10.1007/s005420050102>
8. Nazmov V.P., Mezentsseva L.A., Pindyurin V.F., Petrov V.V., Yakovleva E.N. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2000. V. 448. P. 493.
[https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(00\)00238-2](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(00)00238-2)
9. Pantenburg F.J., Achenbach S., Mohr J. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1998. V. 16. № 6. P. 3547.
<https://doi.org/10.1116/1.590494>
10. Moreau W.M. Semiconductor Lithography: Principles, Practices, and Materials. N.Y.: Plenum Press, 1988. 986 p.
11. Yan M., Choi S., Subramanian K.R.V., Adesida I. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2008. V. 26. № 6. P. 2306.
<https://doi.org/10.1116/1.3002562>
12. Khoury M., Ferry D.K. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1996. V. 14. № 1. P. 75.
<https://doi.org/10.1116/1.588437>
13. Nagai H. // J. Appl. Pol. Sci. 1963. V. 7. № 5. P. 1697
<https://doi.org/10.1002/app.1963.070070512>

14. Willis H.A., Zichy V.J.I., Hendra P.J. // Polymer. 1969. V. 10. P. 737.
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(69\)90101-3](https://doi.org/10.1016/0032-3861(69)90101-3)
15. Patent No. 3039110 (DE). Verfahren fur Die Spannungsfreie Entwicklung von Bestrahlten Polymethylmethacrylatschichten / Siemens AG, Munich. Glashauser W., Ghica G.-V. 16.10.1980.
16. Goldenberg B.G., Lemzyakov A.G., Nazmov V.P., Pindyurin V.F. // Phys. Procedia. 2016. V. 84. P. 205.
<https://doi.org/10.1016/j.phpro.2016.11.036>
17. Piminov P.A., Baranov G.N., Bogomyagkov A.V., Berkkaev D.E., Borin V.M., Dorokhov V.L., Karnaev S.E., Kiselev V.A., Levichev E.B., Meshkov O.I., Mishnev S.I., Nikitin S.A., Nikolaev I.B., Sinyatkin S.V., Vobly P.D., Zolotarev K.V., Zhuravlev A.N. // Phys. Procedia. 2016. V. 84. P. 19.
<https://doi.org/10.1016/j.phpro.2016.11.005>
18. Nazmov V., Goldenberg B., Vasiliev A., Asadchikov V. // J. Micromech. Microeng. 2021. V. 31. P. 055011.
<https://doi.org/10.1088/1361-6439/abf331>
19. El-Kholi A., Mohr J., Nazmov V. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2000. V. 448. № 1–2. P. 497.
[https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(00\)00239-4](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(00)00239-4)
20. Kunka D., Mohr J., Nazmov V., Meiser J., Meyer P., Amberger M., Koch F., Schulz J., Walter M., Duttendorfer T., Voigt A., Ahrens G., Grützner G. // Microsyst. Technol. 2014. V. 20. № 10–11. P. 2023.
<https://doi.org/10.1007/s00542-013-2055-x>
21. McNamara S. // J. Micromech. Microeng. 2011. V. 21. P. 015002.
<https://doi.org/10.1088/0960-1317/21/1/015002>

Polymethyl Methacrylate with a Molecular Weight of 10^7 g/mol for X-Ray Lithography

V. P. Nazmov^{1, 2, *}, A. V. Varand¹, M. A. Mikhailenko^{2, **}, B. G. Goldenberg^{1, 3},
I. Yu. Prosanov², K. B. Gerasimov²

¹Budker Institute of Nuclear Physics of SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia

²Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry of SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia

³Shared-Use Center "SKIF", Boreskov Institute of Catalysis of SB RAS, Novosibirsk, 630559 Russia

*e-mail: V.P.Nazmov@inp.nsk.su

**e-mail: mikhailenkoma79@gmail.com

The results of a study of syndiotactic polymethyl methacrylate with a molecular weight of 10^7 g/mol, synthesized via ionic polymerization with radiation initiation, are presented. Changes in the chemical structure of the polymer material have been analyzed by IR spectroscopy, differential thermal analysis, and gel permeation chromatography. During thermal decomposition of the initial polymer, the mass loss process can be divided into three stages: low-temperature, medium-temperature, and high-temperature. The pronounced thermal effect of polymer melting disappears even after exposure to minimal doses of ionizing radiation. A relatively rapid decrease in the molecular weight under the influence of X-ray radiation in the dose range up to 100 J/cm^3 and a scatter in molecular sizes have been found. Polydispersity at low doses is approximately 3.5 times higher than that at doses of the order of 10 kJ/cm^3 . A latent image development rate of approximately five times higher than that of a polymer with a molecular weight of 10^6 g/mol under standard conditions was achieved. The contrast value was 3.4. Using X-ray synchrotron radiation at the VEPP-3 source, microstructuring was carried out by X-ray lithography. Microstructures up to $5 \mu\text{m}$ high and about $2 \mu\text{m}$ in diameter were obtained.

Keywords: polymethyl methacrylate, IR spectroscopy, gel permeation chromatography, differential thermal analysis, contrast, X-ray radiation, sensitivity, microstructures, X-ray lithography.