

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПАРАМЕТРА РАСТВОРИМОСТИ ДЛЯ ПОДБОРА РАСТВОРИТЕЛЕЙ ТЕРМООБРАБОТАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОЗИТИВНЫХ ФОТОРЕЗИСТНЫХ МАСОК, ПРИМЕНЯЕМЫХ ВО «ВЗРЫВНОЙ» ФОТОЛИТОГРАФИИ

Д.В. Лысич

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

г. Нижний Новгород

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,

г. Нижний Новгород

Определен параметр растворимости для позитивного фоторезиста на основе новолачных смол и *орто*-нафтохинондиазидов. Параметр растворимости использован для изучения растворимости фоторезистов в обычной и «взрывной» (обратной) фотолитографии. Изучено влияние присутствия водородных связей на изменение величины параметра растворимости. Рассчитано изменение параметра растворимости фоторезиста при экспонировании его УФ светом. Предложены критерии отбора состава проявителя для позитивных фоторезистов для осуществления «взрывной» (обратной) фотолитографии.

Ключевые слова: «взрывная» фотолитография, параметр растворимости, смеси растворителей, энергия когезии, ван-дер-ваальсов объем, сшивка, водородная связь.

Введение

Фотолитография – процесс формирования на поверхности подложки элементов приборов микроэлектроники с помощью чувствительных к высокоэнергетическому излучению покрытий (фоторезистов), способных к воспроизведению взаимного расположения и конфигурации этих элементов. Она чаще всего определяет возможность получения минимальных элементов прибора, особенно в том случае, когда размеры элементов близки к критическим. Несмотря на широкое использование фотолитографии, работ, посвященных физико-химическим механизмам получения фоторезистных масок, немного [1]. В настоящее время проведены исследования, посвященные физико-химическому описанию лишь стадии экспонирования фоторезистов [2–5], но практически отсутствуют работы, посвященные описанию стадии их проявления [6, 7]. В настоящей работе мы попытались использовать концепцию параметра растворимости [8–14] для описания процессов проявления изображения в фотолитографии.

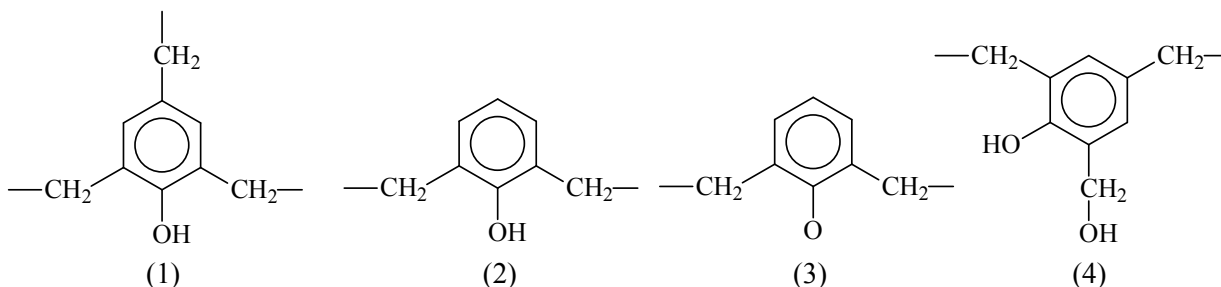
По определению квадрат параметра растворимости является плотностью энергии когезии молекулы [9]

$$\delta^2 = \frac{\Delta E_0}{V \cdot N_A}, \quad (1)$$

где ΔE_0 – энергия когезии молекулы, V – ее объем, N_A – число Авогадро. Основное положение теории параметра растворимости состоит в том, что вещество может растворяться в растворителе тогда, когда их параметры растворимости различаются не более, чем на определенную величину. Например, полимер может раствориться с вероятностью 0,6–0,8, если разница параметров растворимости растворителя и полимера не превышает $3,08 \text{ (Дж/см}^3\text{)}^{1/2}$ [15].

Для полимеров параметр растворимости можно рассчитать, рассматривая в качестве кинетической единицы мономерное звено [16]. В работе [11] проведены расчеты ряда физических характеристик (температура стеклования, плотность, показатель преломления) для отвержден-

ных фенолформальдегидных смол с различным строением повторяющегося фрагмента сетки. Особое внимание уделено влиянию концентрации водородных связей на температуру стеклования. Показано, что сетка отвержденной фенолформальдегидной смолы содержит набор структур, и при этом водородные связи образуются преимущественно в пределах одного звена. Установлен [11] состав входящих в сетку структур, причем их доли равны $\alpha_1 = 0,345$; $\alpha_2 = 0,2$; $\alpha_3 = 0,11$; $\alpha_4 = 0,345$.



В [17] описана фоторезистная композиция, включающая 2,6-бис (п-азидобензилиден)-4-метилциклогексанон и циклизованный полиизопреновый каучук, растворенные в углеводородах или других неароматических насыщенных растворителях, имеющие параметры растворимости, близкие к полиизопрену, а также описано применение концепции параметра растворимости для оптимизации состава фоторезиста. Этот метод применяется не только для оптимизации состава позитивного, но также и негативного фоторезиста. В [18] описано моделирование растворимости негативного фоторезиста SU-8 в цикlopentanоне и при различных температурах методом молекулярной динамики. Изучены адгезия фоторезиста SU-8 к никелевой подложке.

Согласно [19] полимер для позитивного фоторезиста должен иметь параметр растворимости в диапазоне от 9,5 до 12,0 (кал/см³)^{1/2}. Если значение параметра растворимости ниже 9,5 (кал/см³)^{1/2}, то адгезия к подложке фоторезиста может уменьшиться, и слой его будет отслаиваться от подложки при проявлении. Если параметр растворимости больше 12,0 (кал/см³)^{1/2}, то матричный полимер фоторезиста может испытывать межмолекулярное отталкивание от материала подложки [19], что приводит к плохой адгезии.

Совершенно неизученным является применение параметра растворимости для описания растворимости фоторезистной маски во «взрывной» (обратной) фотолитографии. При ее осуществлении может происходить термическое сшивание полимера, входящего в состав фоторезистной маски, благодаря чему растворители, используемые при типичной фотолитографии, не могут растворить фоторезистную маску. В связи с возникшей проблемой появилась необходимость в подборе новых растворителей, удовлетворяющих условиям растворимости сшитых полимеров. Цель нашей работы заключается в разработке критериев отбора растворителей для осуществления стадии проявления «взрывом» термообработанных новолачных смол.

Методика исследования

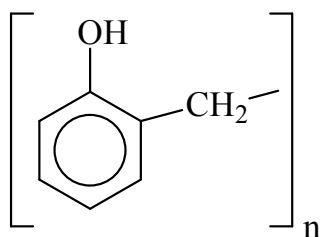
Согласно концепции аддитивности вкладов структурных элементов в энергию когезии (ΔE) и объема (ΔV), имеют место следующие соотношения:

$$\Delta V = \sum_i \Delta V_i ; \quad (2)$$

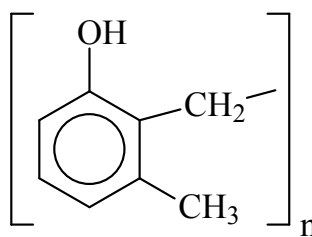
$$\Delta E = \sum_i \Delta E_i, \quad (3)$$

где ΔE_i и ΔV_i – вклады структурного элемента i в энергию когезии и объем. Необходимые для проведения расчетов вклады в энергию когезии и объем приведены в работах А.А. Аскадского [8–14].

Расчеты проведены для фоторезиста ФП-383, состоящего из 9 % новолачной смолы, 13 % производного *орто*-нафтохинондиазида и 78 % диглима [20]. В качестве полимеров использовали новолачные смолы с мономерными звеньями вида

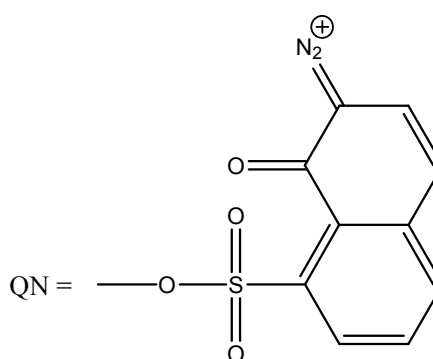
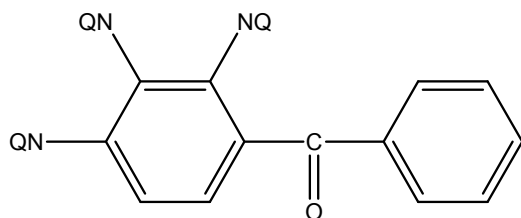


Фенолформальдегидная смола



Мета-крезолформальдегидная смола

В качестве светочувствительного компонента использован тример вида



Параметр растворимости смесей растворителей рассчитывался по формуле

$$\delta_{CM}^2 = \frac{\alpha_1 \Delta E_1 + \alpha_2 \Delta E_2}{N_A (\alpha_1 V_1 + \alpha_2 V_2)}, \quad (4)$$

где α_1 и α_2 – мольные доли, ΔE_1 и ΔE_2 – энергия когезии, а V_1 и V_2 – ван-дер-ваальсов объем компонентов смеси.

Обсуждение результатов

Для верификации наших результатов проведены расчеты параметров растворимости растворителей методом А.А. Аскадского и проведено их сравнение с экспериментальными данными (табл. 1). Расчетные и экспериментальные величины параметров растворителей, которые наиболее часто применяются в фотолитографии [21–36], близки (максимальная ошибка метода равна $\pm 10,8$ %). Так как в этиловом, бутиловом, метиловом, изопропиловом спиртах, фенолформальдегидной смоле, крезолформальдегидной смоле, инденкарбоновой кислоте, неэкспонированном и экспонированном фоторезисте марки ФП-383 имеется [37] сильное влияние водородных связей, то были рассчитаны параметры растворимости этих растворителей и полимеров с учетом и без учета водородных связей. Неучет водородных связей приводит к сильному занижению параметра растворимости (табл. 1).

Нами также рассчитаны параметры растворимости светочувствительного компонента, содержащего *орто*-нафтохинондиазидные фрагменты, и новолачных смол. В качестве фоторезиста использована смесь, состоящая из 9 % фенолформальдегидной смолы, 13 % *орто*-нафтохинондиазида и 78 % диглима [20]. При нанесении фоторезиста на подложку методом центрифугирования диглим испаряется практически полностью, поэтому нанесенная фоторезистная пленка состоит из 38,86 % фенолформальдегидной смолы, 56,14 % *орто*-нафтохинондиазида и 5 % диглима [20], и параметр растворимости пленки фоторезиста (24,4 МДж/м³) существенно больше, чем для жидкого фоторезиста (18,4 МДж/м³).

Таблица 1

Сравнительные данные параметров растворимости веществ

Название соединения	Параметр растворимости δ , МДж/м ³		
	Расчетная величина		Экспериментальная величина
	без учета водородных связей	с учетом водородных связей	
Ацетон	19,9	*	19,9 [39]
Диметилформамид	24,4	*	24,5 [40]
N-метилпирролидон	21,4	*	21,9 [40]
Толуол	18,1	*	18,2 [41]
Хлорбензол	19,6	*	19,6 [41]
Бензол	18,4	*	18,6 [41]
Диметилацетамид	23,1	*	22,8 [42]
Диоксан	20,6	*	20,5 [41]
Диметилсилоксан	27,3	*	26,7 [39]
Диглим	17,1	*	17,2 [44]
Этиловый спирт	14,1	26,6	26,5 [43]
Бутиловый спирт	14,9	23,1	23,2 [42]
Метиловый спирт	13,0	30,2	30,0 [43]
Изопропиловый спирт	14,7	24,6	23,6 [44]
Фенолформальдегидная смола	18,6	24,9	**
Крезолформальдегидная смола	18,3	23,9	**
Орто-нафтохинондиазид	25,1	*	**
Инденкарбоновая кислота	24,9	30,3	**
Неэкспонированный фоторезист	19,4	24,4	**
Экспонированный фоторезист	21,0	26,6	**

* В данных веществах нет водородных связей.

** У данных веществ нет экспериментально рассчитанных значений параметра растворимости.

На стадии термического нанесения слоя происходит термическая модификация неэкспонированных участков фоторезиста, приводящая к частичной или полной потере их растворимости, благодаря чему стадия растворения участков фоторезистной маски с нанесенным слоем может быть затруднена или вовсе не произойти. (Во «взрывной» (обратной) фотолитографии удаляются экспонированные участки, а неэкспонированные участки служат основой для удаления слоя, нанесенного на фоторезистную маску [38]). При сильном нагреве в позитивном фоторезисте (фенолформальдегидной смоле) возникают химические сшивки с образованием резолы [11]. В позитивных фоторезистах потеря растворимости новолачной смолы осуществляется за счет образования водородных связей. Поскольку водородные связи являются менее прочными по сравнению с химическими связями, случай резолы относится к верхней границе интервала допустимых значений параметра растворимости. С другой стороны, значение параметра растворимости несшитого водородными связями фоторезиста является нижней границей интервала, поэтому реальное значение параметра растворимости после термического нанесения целевого слоя (при повышенной температуре подложки) должно находиться между этими двумя величинами. Таким образом, нами получен интервал значений параметра растворимости для отбора растворителей, применяемых для «взрывной» (обратной) фотолитографии. Его можно использовать для подбора оптимального состава смесей растворителей для фоторезистной маски. Нами был рассчитан параметр растворимости инденкарбоновой кислоты (30,3 МДж/м³). Считается [38], что при экспонировании весь орто-нафтохинондиазид превращается в инденкарбоновую кислоту. Параметр растворимости экспонированного фоторезиста равен 26,6 МДж/м³. При экспонировании параметр растворимости фоторезиста увеличивается на 2,2 МДж/м³. По данным работы [11], параметр растворимости неэкспонированного фоторезиста равен 24,9 МДж/м³. Именно это значение является верхней границей параметра растворимости при подборе растворителя или их смесей. Параметры растворимости смесей рассчитывали с использованием аддитивности вкладов в компоненты смеси в энергию когезии (3) и в объем молекулярной смеси (2).

Физическая химия

Из 72 рассмотренных смесей только 33 способны растворять неэкспонированный фоторезист (табл. 2), 26 – фенолформальдегидную смолу (табл. 3), 33 – крезолформальдегидную смолу (табл. 2), 26 – *орто*-нафтохинондиазид (табл. 3).

Таблица 2

Смеси растворителей для растворения неэкспонированного фоторезиста ($\delta=24,4$ МДж/м³) и крезолформальдегидной смолы ($\delta=23,9$ МДж/м³)

Компоненты смеси	δ , МДж/м ³	Состав, % ^{***}	
		для фенолформальдегидной смолы	для <i>орто</i> -нафтохинондиазида
Диметилсилоксан – диметилацетамид	27,3 : 23,1	49,0 : 51,0	52,0 : 48,0
Диметилсилоксан – диоксан	27,3 : 20,6	66,0 : 34,0	68,0 : 32,0
Диметилсилоксан – ацетон	27,3 : 19,9	63,0 : 37,0	65,0 : 35,0
Диметилсилоксан – бензол	27,3 : 18,4	74,0 : 26,0	76,0 : 24,0
Диметилсилоксан – хлорбензол	27,3 : 19,6	74,0 : 26,0	75,0 : 25,0
Диметилсилоксан – толуол	27,3 : 18,1	78,0 : 22,0	79,0 : 21,0
Диметилсилоксан – диметилформамид	27,3 : 24,4	20,0 : 80,0	25,0 : 75,0
Диметилсилоксан – метилпирролидон	27,3 : 21,4	64,0 : 36,0	66,0 : 34,0
Диметилсилоксан – бутиловый спирт	27,3 : 23,1	47,0 : 53,0	50,0 : 50,0
Диметилсилоксан – изопропиловый спирт	27,3 : 24,6	15,0 : 85,0	20,0 : 80,0
Метиловый спирт – ацетон	30,2 : 19,9	58,0 : 42,0	41,0 : 59,0
Метиловый спирт – бензол	30,2 : 18,4	70,0 : 30,0	29,0 : 71,0
Метиловый спирт – хлорбензол	30,2 : 19,6	69,0 : 31,0	30,0 : 70,0
Метиловый спирт – диметилформамид	30,2 : 24,4	16,5 : 83,5	80,0 : 20,0
Метиловый спирт – метилпирролидон	30,2 : 21,4	58,5 : 41,5	40,0 : 60,0
Метиловый спирт – толуол	30,2 : 18,1	74,0 : 26,0	21,0 : 79,0
Метиловый спирт – диметилацетамид	30,2 : 23,1	43,5 : 56,5	54,0 : 46,0
Метиловый спирт – диоксан	30,2 : 20,6	61,0 : 39,0	38,0 : 62,0
Этиловый спирт – ацетон	26,6 : 19,9	76,0 : 24,0	87,0 : 13,0
Этиловый спирт – бензол	26,6 : 18,4	84,3 : 15,7	87,0 : 13,0
Этиловый спирт – хлорбензол	26,6 : 19,6	84,0 : 16,0	83,0 : 17,0
Этиловый спирт – диметилформамид	26,6 : 24,4	31,5 : 68,5	66,0 : 34,0
Этиловый спирт – метилпирролидон	26,6 : 21,4	76,6 : 23,4	82,0 : 18,0
Этиловый спирт – толуол	26,6 : 18,1	87,0 : 13,0	91,0 : 9,0
Этиловый спирт – диметилацетамид	26,6 : 23,1	64,0 : 36,0	68,0 : 32,0
Этиловый спирт – диоксан	26,6 : 20,6	78,0 : 22,0	80,0 : 20,0

*** Объемные проценты.

**** Состав смеси подобрать невозможно.

Таблица 3

Смеси растворителей для растворения фенолформальдегидной смолы ($\delta=24,9$ МДж/м³), *орто*-нафтохинондиазида, ($\delta=25,1$ МДж/м³)

Компоненты смеси	δ , МДж/м ³	Состав, % ^{***}	
		для фенолформальдегидной смолы	для <i>орто</i> -нафтохинондиазида
Диметилсилоксан – диметилацетамид	27,3 : 23,1	49,0 : 51,0	52,0 : 48,0
Диметилсилоксан – диоксан	27,3 : 20,6	66,0 : 34,0	68,0 : 32,0
Диметилсилоксан – ацетон	27,3 : 19,9	63,0 : 37,0	65,0 : 35,0
Диметилсилоксан – бензол	27,3 : 18,4	74,0 : 26,0	76,0 : 24,0
Диметилсилоксан – хлорбензол	27,3 : 19,6	74,0 : 26,0	75,0 : 25,0
Диметилсилоксан – толуол	27,3 : 18,1	78,0 : 22,0	79,0 : 21,0
Диметилсилоксан – диметилформамид	27,3 : 24,4	20,0 : 80,0	25,0 : 75,0
Диметилсилоксан – метилпирролидон	27,3 : 21,4	64,0 : 36,0	66,0 : 34,0
Диметилсилоксан – бутиловый спирт	27,3 : 23,1	47,0 : 53,0	50,0 : 50,0
Диметилсилоксан – изопропиловый спирт	27,3 : 24,6	15,0 : 85,0	20,0 : 80,0
Метиловый спирт – ацетон	30,2 : 19,9	58,0 : 42,0	41,0 : 59,0
Метиловый спирт – бензол	30,2 : 18,4	70,0 : 30,0	29,0 : 71,0

Окончание табл. 3

Компоненты смеси	δ , МДж/м ³	Состав, % ^{***}	
		для фенолформальдегидной смолы	для <i>орто</i> -нафтохинондиазида
Метиловый спирт – хлорбензол	30,2 : 19,6	69,0 : 31,0	30,0 : 70,0
Метиловый спирт – диметилформамид	30,2 : 24,4	16,5 : 83,5	80,0 : 20,0
Метиловый спирт – метилпирролидон	30,2 : 21,4	58,5 : 41,5	40,0 : 60,0
Метиловый спирт – толуол	30,2 : 18,1	74,0 : 26,0	21,0 : 79,0
Метиловый спирт – диметилацетамид	30,2 : 23,1	43,5 : 56,5	54,0 : 46,0
Метиловый спирт – диоксан	30,2 : 20,6	61,0 : 39,0	38,0 : 62,0
Этиловый спирт – ацетон	26,6 : 19,9	76,0 : 24,0	87,0 : 13,0
Этиловый спирт – бензол	26,6 : 18,4	84,3 : 15,7	87,0 : 13,0
Этиловый спирт – хлорбензол	26,6 : 19,6	84,0 : 16,0	83,0 : 17,0
Этиловый спирт – диметилформамид	26,6 : 24,4	31,5 : 68,5	66,0 : 34,0
Этиловый спирт – метилпирролидон	26,6 : 21,4	76,6 : 23,4	82,0 : 18,0
Этиловый спирт – толуол	26,6 : 18,1	87,0 : 13,0	91,0 : 9,0
Этиловый спирт – диметилацетамид	26,6 : 23,1	64,0 : 36,0	68,0 : 32,0
Этиловый спирт – диоксан	26,6 : 20,6	78,0 : 22,0	80,0 : 20,0

*** Объемные проценты.

Наилучшими смесями являются: изопропанол – ацетон, метанол – ацетон, этанол – ацетон. Эти смеси самые дешевые и экологически выгодны.

Выводы

Рассчитаны параметры растворимости неэкспонированного и экспонированного фоторезиста ФП-383, растворителей и их смесей. Проведен подбор смесей растворителей для неэкспонированного фоторезиста, фенол- и крезолформальдегидной смолы, *орто*-нафтохинондиазида. Показана необходимость учета образования водородных связей для корректного расчета параметра растворимости. Из 72 рассмотренных смесей только 33 смеси растворителей растворяют неэкспонированный фоторезист, 26 смесей – фенолформальдегидную смолу, 33 смеси – крезолформальдегидную смолу, 26 смесей – *орто*-нафтохинондиазид. Наилучшими смесями растворителей являются 14 смесей, в которые входят изопропиловый, метиловый, этиловый спирты и ацетон. Предложенный подход может существенно упростить подбор оптимального состава фоторезистов и их растворителей.

Литература

1. Пат. 7036109 B1 A США Imaging integrated circuits with focused ion beam / C.-C. Tsao, T.R. Lundquist, W. Thompson, E. Le Roy, E.A. Delenia; заявитель и патентообладатель – Credence Systems Corporation. № 10/274,431; заявл. 17.10.2002; опубл. 25.04.2006, Бюл. № 23. – 14 с.
2. Пат. 3645178 A США Apparatus for exposing photoresist in cylinders / C.G. Speicher; заявитель и патентообладатель – Ibm. № 811,151; заявл. 27.03.1969; опубл. 29.02.1972, Бюл. № 19. – 6 с.
3. Пат. 5643700 A США Photoresist composition and method of exposing photoresist / Y. Otsuka; заявитель и патентообладатель – Sony Corporation. № 07/966,442; заявл. 26.10.1992; опубл. 01.07.1997, Бюл. № 17. – 6 с.
4. Пат. 6756186 B2 США Producing self-aligned and self-exposed photoresist patterns on light emitting devices / W.D. Collins, W.L. Snyder, D.A. Steigerwald; заявитель и патентообладатель – Lumileds Lighting U.S., Llc. № 10/104,883; заявл. 22.03.2002; опубл. 29.06.2004, Бюл. № 15. – 9 с.
5. Пат. 3645179 A США Apparatus for exposing photoresist in cylinders / K.N. Karol; заявитель и патентообладатель – Ibm. № 811,023; заявл. 27.03.1969; опубл. 29.02.1972, Бюл. № 13. – 6 с.
6. Пат. 4212935 A США Method of modifying the development profile of photoresists / B.J. Canavello, M. Hatzakis, J.M. Shaw; заявитель и патентообладатель – International Business Machines Corporation. № 05/880,926; заявл. 24.02.1978; опубл. 15.07.1980, Бюл. № 8. – 12 с.
7. Пат. 6159662 A США Photoresist development method with reduced cycle time and improved performance / Y.-H. Chen, Y.D. Chen; заявитель и патентообладатель – Taiwan Semiconductor Manufacturing Company. № 09/312,600; заявл. 17.05.1999; опубл. 12.12.2000, Бюл. № 14. – 10 с.

8. Аскадский, А.А. Химическое строение и физические свойства полимеров / А.А. Аскадский, Ю.И. Матвеев. – М.: Химия, 1983. – 248 с.
9. Аскадский, А.А. Компьютерное материаловедение полимеров. Т. 1. Атомно-молекулярный уровень / А.А. Аскадский, В.И. Кондращенко. – М.: Научный мир, 1999. – 544 с.
10. Об оценке плотности энергии когезии низкомолекулярных жидкостей и полимеров / А.А. Аскадский, В.И. Кондращенко, Г.Л. Слонимский, В.В. Коршак // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1977. – А 19. – № 5. – С. 1004–1013.
11. Аскадский, А.А. О структуре отвержденных фенол-формальдегидных смол / А.А. Аскадский, В.И. Кондращенко // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1997. – Т. 39, № 10. – С. 1625–1634.
12. Аскадский, А.А. О предсказании растворимости полимеров / А.А. Аскадский, Ю.И. Матвеев, М.С. Матевосян // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1990. – Т. 32, № 10. – С. 2157–2166.
13. Аскадский, А.А. Об изменении плотности упаковки макромолекул при физических превращениях в полимерах / А.А. Аскадский, Г.Л. Слонимский, А.И. Китайгородский // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1976. – Т. 16, № 2. – С. 424–430.
14. Аскадский, А.А. Развитие работ, посвященных анализу пористой структуры и растворимости полимеров / А.А. Аскадский // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2012. – Т. 54, № 11. – С. 1620–1630.
15. Пырх, Т.В. Свойства разбавленных растворов высокомолекулярного полилактида / Т.В. Пырх, А.А. Мажеева, О.В. Зайцева // Успехи в химии и химической технологии. – 2008. – Т. 22, № 5 (85). – С. 70–73.
16. Koenhen, D.M. New Procedure To Calculate the Hansen Solubility Parameters of Polymers / D.M. Koenhen, V. Smolders // Journal Applied polymer science. – 1975. – № 19. – P. 1163–1179.
17. Пат. 3887373 А США Non-polluting photoresist developing process / R.G. Hays, H.G. Hughes, W.L. Hunter; заявитель и патентообладатель – Motorola Inc. № 424,138; заявл. 12.12.1973; опубл. 03.06.1975, Бюл. № 22. – 4 с.
18. Zhang, X. The effect of soft bake on adhesion property between SU-8 photoresist and Ni substrate by molecular dynamics simulation / X. Zhang, L. Du, Z. Xu // Journal Applied polymer science. – 2013. – P. 4456–4462.
19. Пат. 7033726 В2 США Photoresist polymeric compound and photoresist resin composition / M. Nishimura, H. Koyama, K. Tsutsumi; заявитель и патентообладатель – Daicel Chemical Industries, Ltd. № 10/494,686; заявл. 28.10.2003; опубл. 25.04.2006, Бюл. № 6. – 14 с.
20. ТУ 2378-005-29135749-2007. Фоторезист позитивный ФП-383. – М.: Фраст-М, 2007. – 51 с.
21. Пат. 4814258 А США PMGI Bi-layer lift-off process / G. Tam; заявитель и патентообладатель – Motorola Inc. № 07/077,357; заявл. 24.07.1987; опубл. 21.03.1989, Бюл. № 9. – 6 с.
22. Пат. 4430419 А США Positive resist and method for manufacturing a pattern thereof / K. Harada; заявитель и патентообладатель – Nippon Telegraph & Telephone Public Corporation. № 06/339,414; заявл. 15.01.1982; опубл. 07.02.1984, Бюл. № 7. – 12 с.
23. Пат. 4524121 А США Positive photoresists containing preformed polyglutarimide polymer / R.D. Gleim, M.P. de Grandpre; заявитель и патентообладатель – Rohm And Haas Company. № 06/553,221; заявл. 21.11.1983; опубл. 18.06.1985, Бюл. № 11. – 12 с.
24. Пат. 5234990 А США Polymers with intrinsic light-absorbing properties for anti-reflective coating applications in deep ultraviolet microlithography / T. Flaim, J. Lamb, K.A. Moeckli, T. Brewer; заявитель и патентообладатель – Brewer Science, Inc. № 07/835,715; заявл. 12.02.1992; опубл. 10.08.1993, Бюл. № 14. – 11 с.
25. Пат. 4877718 А США Positive-working photosensitive polyimide operated by photo induced molecular weight changes / J.A. Moore, A.N. Dasheff, F.B. Kaufman; заявитель и патентообладатель – Rennselaer Polytechnic Institute, International Business Machines Corporation. № 07/249,393; заявл. 26.09.1988; опубл. 31.10.1989, Бюл. № 2. – 9 с.
26. Пат. 4191573 А США Photosensitive positive image forming process with two photo-sensitive layers / T. Toyama, M. Iwasaki; заявитель и патентообладатель – Fuji Photo Film Co., Ltd. № 05/887,911; заявл. 17.03.1978; опубл. 04.03.1980, Бюл. № 4. – 7 с.
27. Пат. 4835086 А США Polysulfone barrier layer for bi-level photoresists / S. Jain; заявитель и патентообладатель – Hoechst Celanese Corporation. № 07/156,353; заявл. 12.02.1988; опубл. 30.05.1989, Бюл. № 3. – 6 с.

28. Пат. 4212935 А США Method of modifying the development profile of photoresists / B.J. Cannavello, M. Hatzakis, J.M. Shaw; заявитель и патентообладатель – International Business Machines Corporation. № 05/880,926; заявл. 24.02.1978; опубл. 15.07.1980, Бюл. № 6. – 12 с.
29. Пат. 1985005194 А1 США Method of applying poly(methacrylic anhydride) resist to a semiconductor / R.G. Brault; заявитель и патентообладатель – Hughes Aircraft Company. № 1984/001365; заявл. 27.08.1984; опубл. 21.11.1985, Бюл. № 24. – 10 с.
30. Пат. 1999060448 А1 США Silicate-containing alkaline compositions for cleaning microelectronic substrates / D.C. Skee; заявитель и патентообладатель – Mallinckrodt Inc. № 1999/010875; заявл. 17.05.1999; опубл. 25.11.1999, Бюл. № 28. – 8 с.
31. Пат. 2007139315 А1 США Stripper composition for photoresist / H. Han, M.-C. Park, K.-J. Kim, S.-W. Seo, H.-J. Kwon, K.-H. Ahn, B.-K. Choi, S.-J. Min, J.-Y. Hwang; заявитель и патентообладатель – Katsumi Abe. № 2007/002542; заявл. 25.05.2007; опубл. 06.12.2007, Бюл. № 26. – 12 с.
32. Пат. 6824952 В1 США Deep-UV Anti-reflective resist compositions / D.W. Minsek, D.J. Nawrocki; заявитель и патентообладатель – Microchem Corp. № 09/951,718; заявл. 13.09.2001; опубл. 30.11.2004, Бюл. № 25. – 10 с.
33. Пат. 4626491 А США Deep Ultra-violet lithographic resist composition and process of using / R.G. Gleim, M.P. de Grandpre; заявитель и патентообладатель – J. T. Baker Chemical Company. № 06/775,322; заявл. 12.09.1985; опубл. 02.12.1986, Бюл. № 31. – 4 с.
34. Пат. 4519872 А США Use of depolymerizable polymers in the fabrication of lift-off structure for multilevel metal processes / R. Herbert, H.R. Anderson, H.S. Sachdev, K.G. Sachdev; заявитель и патентообладатель – International Business Machines Corporation. № 06/619,516; заявл. 11.06.1984; опубл. 28.05.1985, Бюл. № 29. – 8 с.
35. Пат. 4238559 А США Two layer resist system / B.-C. Feng, G. C. Feng; заявитель и патентообладатель – International Business Machines Corporation. № 05/936,435; заявл. 24.08.1978; опубл. 09.12.1980, Бюл. № 30. – 7 с.
36. Пат. 6432209 В2 США Composition and method for removing resist and etching residues using hydroxylazmonium carboxylates / J.J. Sahbari; заявитель и патентообладатель – Silicon Valley Chemlabs. № 09/034,552; заявл. 03.03.1998; опубл. 13.08.2002, Бюл. № 13. – 4 с.
37. Глинка, Н.Л. Общая химия / Н.Л. Глинка. – М.: Юрайт, 2011. – 886 с.
38. Моро, У. Микролитография / У. Моро. – М.: Мир, 1990. – 1240 с.
39. Aguda, R.M. Solvent swelling of dictyonema oil shale / R.M. Aguda – North Carolina, Chemical engineering Raleigh, 2007. – 147 p.
40. Kilk, K. Solvent swelling of dictyonema oil shale / K. Kilk, N. Savest, J. Hruljova, E. Tearo, S. Kamenev, V. Oja // Oil Shale. 2010. – V. 27. №. 1. – P. 26–36.
41. Fried, J. Polymer science and technology / J. Fried. – New Jersey, Prentice Hall, 2014. 453 p.
42. Gharagheizi, F. New procedure to calculate the hansen solubility parameters of polymers / F. Gharagheizi. – Tehran, Iran, 2000. – 456 p.
43. Aguda, R. M. Modeling the solubility of sclareol in organic solvents using solubility parameters / R. M. Aguda, North Carolina, Raleigh, 2007. – 71 p.
44. Cheremisinoff, N.P. Industrial solvents handbook / N.P. Cheremisinoff. – New York Basel, Marcel Dekken Inc, 2003. – 147 p.

Лысич Дарья Владимировна – аспирант кафедры «Фотохимия и спектроскопия», Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23; ведущий инженер кафедры «Прикладная математика» Института радиоэлектроники и информационных технологий, Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, 603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, 24. E-mail: ldv892551@mail.ru.

Поступила в редакцию 20 мая 2017 г.

USING SOLUBILITY PARAMETER FOR SELECTION OF SOLVENTS FOR THERMO-PROCESSED POLYMER POSITIVE PHOTORESIST MASKS APPLIED IN "LIFT-OFF" PHOTOLITHOGRAPHY

D.V. Lysich, ldv892551@mail.ru

Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, Nizhny Novgorod, Russian Federation;
Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alekseev, Nizhny Novgorod,
Russian Federation

The solubility parameter for positive photoresist based on novolac resins and *ortho*-naphthoquinone diazides was determined. The solubility parameter was used to study the solubility of photoresists in conventional and "lift-off" (reverse) photolithography. The influence of the presence of hydrogen bonds on the change of the value of the solubility parameters was studied. The change in the photoresist solubility parameter was calculated at exposure to UV light. The criteria for the selection of the developer compositions for positive photoresists for implementation of "lift-off" (reverse) photolithography were developed.

Keywords: "lift-off" photolithography, solubility parameter, mixtures of solvents, cohesive energy, van der Waals volume, crosslinking, hydrogen bond.

References

1. Tsao C.-C., Lundquist T.R., Thompson W., Le Roy E., Delenia E.A. *Imaging Integrated Circuits with Focused Ion Beam*. Patent US 7036109 B1 A, no. 10/274,431; decl. 17.10.2002; publ. 25.04.2006, Bul. no. 23. 14 p.
2. Speicher C.G. *Apparatus for Exposing Photoresist in Cylinders*. Patent US 3645178 A, no. 811,151; decl. 27.03.1969; publ. 29.02.1972, Bul. no. 19. 6 p.
3. Otsuka. Y. *Photoresist Composition and Method of Exposing Photoresist*. Patent US 5643700 A, no. 07/966,442; decl. 26.10.1992; publ. 01.07.1997, Bul. no.17. 6 p.
4. Collins W.D., Snyder W.L., Steigerwald D.A. *Producing Self-Aligned and Self-Exposed Photoresist Patterns on Light Emitting Devices*. Patent US 6756186 B2, no. 10/104,883; decl. 22.03.2002; publ. 29.06.2004, Bul. no.15. 9 p.
5. Karol K. N. *Apparatus for Exposing Photoresist in Cylinders*. Patent US 3645179 A, no. 811,023; decl. 27.03.1969; publ. 29.02.1972, Bul. no. 13. 6 p.
6. Canavello B.J., Hatzakis M., Shaw J.M. *Method of Modifying the Development Profile of Photoresists*. Patent US 4212935 A, no. 05/880,926; decl. 24.02.1978; publ. 15.07.1980, Bul. no. 8. 12 p.
7. Chen Y.-H., Chen Y.D. *Photoresist Development Method with Reduced Cycle Time and Improved Performance*. Patent US 6159662 A, no. 09/312,600; decl. 17.05.1999; publ. 12.12.2000, Bul. no. 14. 10 p.
8. Askadskiy A.A., Matveev Yu.I. *Khimicheskoe Stroenie i Fizicheskie Svoystva Polimerov* [the Chemical Structure and Physical Properties of Polymers]. Moscow, Chemistry, Publ., 1983. 248 p. (in Russ.)
9. Askadskiy A.A., Kondrashchenko V.I. *Komp'yuternoe Materialovedenie Polimerov. T. 1: Atomno-Molekulyarnyy Uroven'* [Computer Polymer Materials, vol. 1: The Atomic and Molecular Level], Moscow, Science Word, Publ., 1999. 544 p. (in Russ.)
10. Askadskiy A.A., Kondrashchenko V.I., Slonimskiy G.L., Korshak V.V. An Estimate of the Cohesive Energy Density of Low Molecular Weight Liquids and Polymers. *Macromolecular Compounds. Ser. A*, 1977, vol. 19, no. 5, pp. 1004–1013. (in Russ.)
11. Askadskiy A.A., Kondrashchenko V.I. On the Structure of the Cured Phenol-Formaldehyde Resins. *Macromolecular Compounds. Ser. A*, 1997, vol. 39, no. 10, pp. 1625–1634. (in Russ.)
12. Askadskiy A.A., Matveev Yu.I., Matevosyan M.S. About Predicting Solubility of Polymers. *Macromolecular Compounds. Ser. A*, 1990, vol. 32B, no. 10, pp. 2157–2166. (in Russ.)

13. Askadskiy A.A., Slonimskiy G.L., Kitaygorodskiy A.I. About Change the Density of Packing of the Macromolecules at the Physical Transformations in Polymers. *Macromolecular Compounds. Ser. A*, 1976, vol. 16, no. 2, pp. 424–430. (in Russ.)
14. Askadskiy A.A. Development Work on the Analysis of the Porous Structure and the Solubility of the Polymers. *Macromolecular Compounds. Ser. A*, 2012, vol. 54, no. 11, pp. 1620–1630. (in Russ.)
15. Pyrkh T.V., Mazheeva A.A., Zaytseva O.V. The Properties of Dilute Solutions of High Molecular Weight Polylactide. *Advances in Chemistry and Chemical Technology*, 2008, vol. 22, no. 5 (85), pp. 70–73. (in Russ.)
16. Koenhen D.M., Smolders V. New Procedure to Calculate the Hansen Solubility Parameters of Polymers. *Journal Applied Polymer Science*. 1975, no. 19, pp. 1163–1179.
17. Hays R.G., Hughes H.G., Hunter W.L. *Non-Polluting Photoresist Developing Process*. Patent US 3887373 A, no. 424,138; decl. 12.12.1973; publ. 03.06.1975, Bul. no. 22. 4 p.
18. Zhang X., Du, L., Xu Z. The Effect of Soft Bake on Adhesion Property Between Su-8 Photoresist and Ni Substrate By Molecular Dynamics Simulation. *Journal Applied Polymer Science*, 2013, pp. 4456–4462
19. Nishimura M., Koyama H., Tsutsumi K. *Photoresist Polymeric Compound and Photoresist Resin Composition*. Patent US 7033726 B2, no. 10/494,686; decl. 28.10.2003; publ. 25.04.2006, Bul. no. 6. 14 p.
20. TU 2378-005-29135749-2007 *Fotoresist pozitivnyy FP-383* [Technical Conditions 2378-005-29135749-2007. The Positive Photoresist FP-383]. Zelenograd, Frast-M Publ., 2007. 51 p. (in Russ.)
21. Tam G. *Pmgi Bi-Layer Lift-Off Process*. Patent US 4814258 A, no. 07/077,357; decl. 24.07.1987; publ. 21.03.1989, Bul. no. 9. 6 p.
22. Harada K. *Positive Resist and Method for Manufacturing a Pattern Thereof*. Patent US 4430419 A, no. 06/339,414; decl. 15.01.1982; publ. 07.02.1984, Bul. no. 7. 12 p.
23. Gleim R.D., de Grandpre M.P. *Positive Photoresists Containing Preformed Polyglutarimide Polymer*. Patent US 4524121 A, no. 06/553,221; decl. 21.11.1983; publ. 18.06.1985, Bul. no. 11. 12 p.
24. Flaim T., Lamb J., Moeckli K.A., Brewer T. *Polymers with Intrinsic Light-Absorbing Properties for Anti-Reflective Coating Applications in Deep Ultraviolet Microlithography*. Patent US 5234990 A, no. 07/835,715; decl. 12.02.1992; publ. 10.08.1993, Bul. no. 14. 11 p.
25. Moore J.A., Dasheff A.N., Kaufman F.B. *Positive-Working Photosensitive Polyimide Operated by Photo Induced Molecular Weight Changes*. Patent US 4877718 A, no. 07/249,393; decl. 26.09.1988; publ. 31.10.1989, Bul. no. 2. 9 p.
26. Toyama T., Iwasaki M. *Photosensitive Positive Image Forming Process with Two Photo-Sensitive Layers*. Patent US 4191573 A, no. 05/887,911; decl. 17.03.1978; publ. 04.03.1980, Bul. no. 4. 7 p.
27. Jain S. *Polysulfone Barrier Layer for Bi-Level Photoresists*. Patent US 4835086 A, no. 07/156,353; decl. 12.02.1988; publ. 30.05.1989, Bul. no. 3. 6 p.
28. Canavello B.J., Hatzakis M., Shaw J.M. *Method of Modifying the Development Profile of Photoresists*. Patent US 4212935 A, no. 05/880,926; decl. 24.02.1978; publ. 15.07.1980, Bul. no. 6. 12 p.
29. Brault R.G. *Method of Applying Poly(Methacrylic Anhydride) Resist to a Semiconductor*. Patent US WO1985005194 A1, no. 1984/001365; decl. 27.08.1984; publ. 21.11.1985, Bul. no. 24. 10 p.
30. Skee D.C. *Silicate-Containing Alkaline Compositions for Cleaning Microelectronic Substrates*. Patent US WO1999060448 A1, no. 1999/010875; decl. 17.05.1999; publ. 25.11.1999, Bul. no. 28. 8 p.
31. Han H., Park M.-C., Kim K.-J., Seo S.-W., Kwon H.-J., Ahn K.-H., Choi B.-K., Min S.-J., Hwang J.-Y. *Stripper Composition for Photoresist*. Patent US WO2007139315 A1, no. 2007/002542; decl. 25.05.2007; publ. 06.12.2007, Bul. no. 26. 12 p.
32. Minsek D.W., Nawrocki D.J. *Deep-Uv Anti-Reflective Resist Compositions*. Patent US 6824952 B1, no. 09/951,718; decl. 13.09.2001; publ. 30.11.2004, Bul. no. 25. 10 p.
33. Gleim R.G., de Grandpre M.P. *Deep Ultra-Violet Lithographic Resist Composition and Process of Using*. Patent US 4626491 A, no. 06/775,322; decl. 12.09.1985; publ. 02.12.1986, Bul. no. 31. 4 p.
34. Herbert R., Anderson H.R., Sachdev H.S., Sachdev K.G. *Use of Depolymerizable Polymers in the Fabrication of Lift-Off Structure for Multilevel Metal Processes*. Patent US 4519872 A, no. 06/619,516; decl. 11.06.1984; publ. 28.05.1985, Bul. no. 29. 8 p.
35. Feng B.-C., Feng G. C. *Two Layer Resist System*. Patent US 4238559 A, no. 05/936,435; decl. 24.08.1978; publ. 09.12.1980, Bul. no. 30. 7 p.

36. Sahbari J.J. *Composition and Method for Removing Resist and Etching Residues Using Hydroxylammonium Carboxylates*. Patent US 6432209 B2, no. 09/034,552; decl. 03.03.1998; publ. 13.08.2002, Bul. no. 13. 4 p.
37. Glinka N.L. *Obshchaya Khimiya* [General Chemistry]. Moscow, Yurayt Publ., 2011. 886 p. (in Russ.)
38. Moro U. *Mikrolitografiya* [Microlithography]. Moscow, World, Publ., 1990. 1240 p. (in Russ.)
39. Aguda R.M. *Solvent Swelling of Dictyonema Oil Shale*. North Carolina, Chemical Engineering Raleigh, 2007, 147 p.
40. Kilk K., Savest N., Hruljova J., Tearo E., Kamenev S., Oja V. Solvent Swelling of Dictyonema Oil Shale. *Oil Shale*, 2010, vol. 27, no. 1, pp. 26–36.
41. Fried J. *Polymer Science and Technology*, New Jersey, Prentice Hall, 2014. 453 p.
42. Gharagheizi F. *New Procedure to Calculate the Hansen Solubility Parameters of Polymers*, Tehran, Iran, 2000, 456 p.
43. Aguda R. M. *Modeling the Solubility of Sclareol in Organic Solvents Using Solubility Parameters*, North Carolina, Raleigh, 2007, 71 p.
44. Cheremisinoff N.P. *Industrial Solvents Handbook*, New York Basel, Marcel Dekken Inc, 2003, 147 p.

Received 20 May 2017

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Лысич, Д.В. Использование параметра растворимости для подбора растворителей термообработанных полимерных позитивных фоторезистных масок, применяемых во «взрывной» фотолитографии / Д.В. Лысич // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2017. – Т. 9, № 3. – С. 26–36. DOI: 10.14529/chem170304

FOR CITATION

Lysich D.V. Using Solubility Parameter for Selection of Solvents for Thermo-Processed Polymer Positive Photoresist Masks Applied in “Lift-Off” Photolithography. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2017, vol. 9, no. 3, pp.26–36. (in Russ.). DOI : 10.14529/chem170304
