

УДК 541.14

МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОННОГО ЛУЧА НА ОРГАНИЧЕСКИЕ ФОТОРЕЗИСТЫ

C. A. Неустроев и E. B. Соколов

Статья содержит обзор литературы по разложению позитивного и негативного фоторезистов под действием актиничного света и электронной бомбардировки, рассмотрено взаимодействие электронного потока с другими органическими материалами, металлами и неорганическими диэлектриками. Рассмотрен механизм внутреннего облучения резиста, сводящийся к тому, что электроны, проходя через резист, возбуждают молекулы резиста с последующей флуоресценцией и фосфоресценцией.

Рассмотрено влияние металлической и диэлектрической подложки на получение линий требуемой ширины. Отмечается, что процесс сшивания негативного фоторезиста под действием потока электронов происходит по механизму свободно-радикальной полимеризации.

Библиография 65 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение		1713
2. Экспонирование резиста световым лучом		1715
3. Экспонирование резиста пучком электронов		1718
4. Взаимодействие пучка электронов с твердыми телами		1722
5. Механизм внутреннего облучения позитивного фоторезиста		1725
6. Течение реакций полимеризации под действием электронной бомбардировки		1729
7. Обсуждение, выводы		

1. Введение

Основные компоненты интегральных микросхем, включая полупроводниковые диоды и транзисторы, конденсаторы, токопроводящие дорожки и сопротивления, представляют собой простейшие геометрические фигуры микронных и субмикронных размеров. Главное требование, предъявляемое к их производству,— многократное повторение заданного рисунка и совмещение с другим рисунком с высокой степенью точности. Достаточно отметить, что при создании транзисторов процесс наложения одного рисунка на другой может повторяться 4—5 раз¹. Единственный процесс, который может обеспечить это при надлежащей производительности,— фотолитография.

Сущность фотолитографического процесса сводится к созданию на изделии пленки кислотостойкого полимера, который защищает металл, диэлектрик или полупроводник от действия травителя. Стремление к уменьшению размеров элементов ставит перед учеными и производственниками ряд сложных задач по синтезу фоторезистов надлежащего качества и по отработке режима экспонирования.

Как известно, разрешающая способность светового экспонирования ограничивается длиной волны света. В настоящее время получены линии шириной 1 мкм (0,65 мкм — окно и 0,35 мкм — перемычка между окнами²). Это практически достижимый теоретический предел ширины линии, получаемой при инсоляции светом с длиной волны 0,3÷0,4 мкм.

Использование электронного луча для получения линий и рисунков малого размера имеет больше возможностей. Пучок электронов может быть сжат в луч диаметром в несколько ангстрем, при этом увеличение скорости движения электронов приводит к тому, что длина волны электрона уменьшается до единиц и долей Å (см. табл. 1). Последнее обстоятельство весьма важно для уменьшения дифракционных явлений и повышения разрешающей способности.

ТАБЛИЦА 1
Зависимость длины волны электронов λ от ускоряющего напряжения U ³

$U, \text{ в}$	1	10	400	1000	10 000	30 000	40 000	50 000
$\lambda, \text{ Å}$	12,26	3,88	1,23	0,388	0,123	0,0698	0,0601	0,0530

ТАБЛИЦА 2
Данные по облучению фоторезистов электронным лучом

Марка фоторезиста	Ускоряющее напряжение, кв	Заряд, $\text{kC} \cdot \text{с}^{-2}$	Диаметр луча, Å	Ширина линии, Å	Неровность края, Å	Материал подложки	Толщина резиста, Å	Ссылки на литературу
KPR, KMFR, KOR, KTFR	14,20	—	10000	—	—	Al	1500—2500	4
AZ-1350	7,5; 16; 30	—	2500	10000	—	SiO_2	3600	5
KTFR	7,5; 16; 30	—	2500	10000	—	SiO_2	—	5
KTFR, KPR	30	—	3000	10000	500	Al	3000	6
AZ-1350	30	$7 \cdot 10^{-5}$	1000	10000	—	SiO_2	3600	7
KTFR	30	—	1000	10000	—	SiO_2	—	7
AZ-1350	20—30	10^{-4}	—	20000	500	—	—	8
KTFR	20—30	$7 \cdot 10^{-6}$	—	20000	500	—	4500	8
KTFR	6	10^{-5}	—	—	—	SiO_2	3800	9
—	—	—	1000	10000	—	Si	—	10
AZ-1350	—	10^{-5}	5000	10000	—	Si, SiO_2	—	11
KPR	—	10^{-6}	5000	10000	—	Si, SiO_2	—	11
KPR	25	$5 \cdot 10^{-5}$	100	2500	700	сплав Au—Pt	—	12
Силоксан	—	—	—	—	—	—	—	—
SH-200	—	—	1000	4000	—	Si	3000	13
KTFR	—	$5 \cdot 10^{-6}$	—	10000	—	Cr	2000	14
KTFR	—	—	5000	15000	—	Ag	10000	15

П р и м е ч а н и е: KPR—Kodak Photo Resist (фирма Eastman Kodak, США), представляет собой виниловый эфир коричной кислоты. KOR—Kodak Ortho Resist (фирма Eastman Kodak, США), то же, что и KPR, улучшен введением сенсибилизатора. KMFR—Kodak Metal Etch Resist (фирма Eastman Kodak США), предстает собой полимер модифицированного природного каучука, улучшен введением сенсибилизатора на основе диазидов. KTFR—Kodak Thin Film Resist (фирма Eastman Kodak, США), то же, что и KMFR, но требует очистки перед нанесением. AZ-1350 (фирма Shipley, Azoplate, США). SH-200 (Япония)—полисилоксан с метильными радикалами.

Практически достигнутые результаты по экспонированию фоторезистов электронным лучом оказываются очень далекими от предсказаний теории. В табл. 2 приведены некоторые данные по ширине линий, полученные в результате облучения фоторезистов пучком электронов.

Самые узкие линии в несколько раз превышают размеры электронного луча, а вообще приведенные данные на порядки величин превышают уровень, предсказываемый теорией.

Такое расхождение теории и практики объясняется рядом обстоятельств, в том числе отсутствием специально синтезированных резистов, предназначенных для экспонирования электронным лучом, сложным

взаимодействием потока электронов с пленкой резиста и подложкой, немонохроматичностью пучка и рядом других причин. В свою очередь, отсутствие последовательной теории взаимодействия потока электронов с резистом не позволяет сформулировать требования к резистам нужного состава и структуры.

Для изготовителей приборов основными параметрами являются ширина получаемой линии и неровность края. В соответствии с этим в настоящей работе рассмотрены явления, которые влияют на возможность осуществления технологического процесса, обеспечивающего заданную ширину линии фоторезиста.

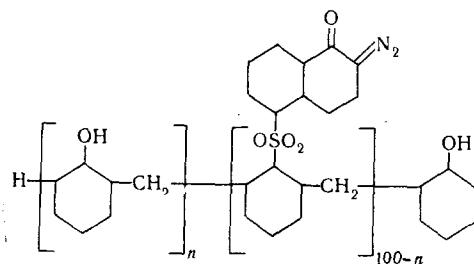
Взаимодействие высокоэнергетических электронов с полимерными материалами различного состава и структуры подробно описано в работах ряда исследователей (см., например,¹⁶ и литературные ссылки к каждой главе), применительно к тонким пленкам^{17, 18}.

Из-за сложности и многообразия явлений, сопровождающих прохождение электронов через фоторезист и подложку, полное исследование вопроса весьма затруднено. Для облегчения анализа ниже сначала рассмотрены превращения, происходящие при экспонировании фоторезиста светом, прохождение химических реакций при электронной бомбардировке и взаимодействие потока электронов с фоторезистом и подложкой.

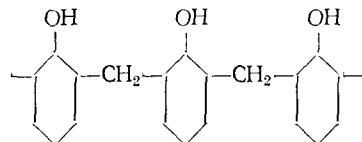
2. Экспонирование резиста световым лучом

Позитивный резист наиболее распространен в планарной технологии производства полупроводниковых приборов². Типичными представителями этой группы органических полимеров являются AZ-1350 (США) и нафтохинондиазид — НХДА (СССР). Оба соединения имеют близкий состав и отличаются друг от друга наличием некоторых функциональных групп, создающих отдельные специфические качества.

Позитивный резист — 1,2-нафтохинондиазид (2)-5-сульфоэфир новолака имеет следующую структурную формулу¹⁹



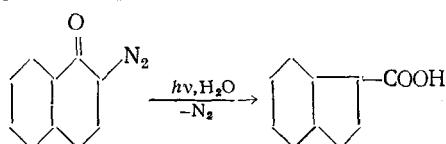
В качестве пленкообразующей компоненты в фоторезист дополнительно вводят новолачную смолу. Новолачная смола представляет собой сложную смесь продуктов с различным молекулярным весом и строением полимерной цепи



В процессе нагревания резиста происходит распад светочувствительной компоненты с выделением азота. Вначале термопластичная пленка переходит в нерастворимое соединение и покрытие приобретает высокую

прочность и адгезию к подложке. Это превращение протекает при 140—160°, т. е. при температурах, когда новолак еще не образует нерастворимых продуктов. Процесс протекает с участием продуктов термического разложения НХДА. Наиболее вероятный механизм этого превращения следующий — происходит ацилирование оксигрупп новолака кетенами, образующимися при термическом разложении нафтохинондиазидных групп фоторезиста. Нагрев до температуры выше 250° сопровождается выделением тепла, при этом осуществляется конденсация новолачной смолы, ее молекулярный вес повышается²⁰.

Использование НХДА в качестве фоторезиста основано на следующем превращении его под действием актиничного света. Облучение светом с длиной волны короче 460—480 нм разлагает НХДА с выделением азота. При этом образуется инденкетен, который поглощает воду, присущую в пленке. Получающаяся инденкарбоновая кислота обладает гидрофильными свойствами и способна растворяться в водном проявителе. Введение в проявитель щелочей благоприятно отражается на растворении облученной пленки. Необходимо отметить, что новолачная смола, входящая в резист, прозрачна для этого света.



Качество и чистота полученного изображения зависят от ряда причин, в том числе от полноты фотохимической реакции, отсутствия побочных явлений полимеризации, связанных с нагревом пленки.

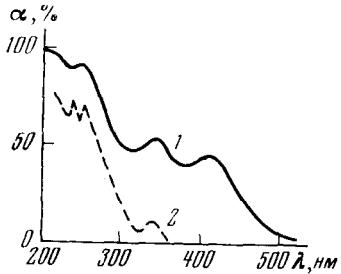
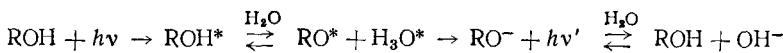


Рис. 1. Спектр УФ-поглощения позитивного фоторезиста (1) и новолачной смолы К-18 (2)²

между новолаком и нафтохинондиазидом на появление негативного изображения.

На рис. 1 приведены спектры поглощения слоя 1, 2-нафтохинондиазид (2)-сульфоэфира новолака и новолачной смолы К-18. Заметное поглощение новолачной смолы наблюдается при освещении светом с длиной волны короче 370 нм.

По²² максимум первой полосы поглощения фенола наблюдается при длине волны ~2780 Å, вторая полоса поглощения лежит при ~2380 Å. Фотолиз фенола происходит по следующей схеме:



RO представляет собой фенил или замещенную ароматическую систему.

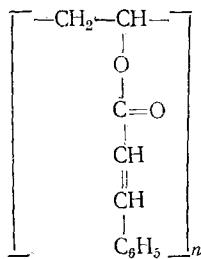
В качестве источников света применяют обычно ртутные лампы. Спектр излучения ртутных ламп имеет линейчатую структуру. При

экспозиции светочувствительных слоев активно действует свет с длинами волн 2537, 3650, 4050 и 4358 Å. Интенсивность их в спектре излучения ртутных ламп распределяется в соотношении 2:10:4:8. Для ламп высокого давления существует фон излучения, достигающий 0,1÷0,25 интенсивности главных линий.

Негативные фоторезисты на основе поливинилциннамата (ПВЦ) — в ССР, КРР, КОР — в США, наряду с позитивными, широко применяются при фотолитографических операциях производства изделий электронной техники.

Необходимо подчеркнуть особый интерес к применению негативных фоторезистов, заключающийся в том, что они обладают более высокой стойкостью по сравнению с позитивными резистами.

ПВЦ является продуктом этерификации поливинилового спирта куричной кислотой и имеет следующую структурную формулу^{2, 23, 24, 25}

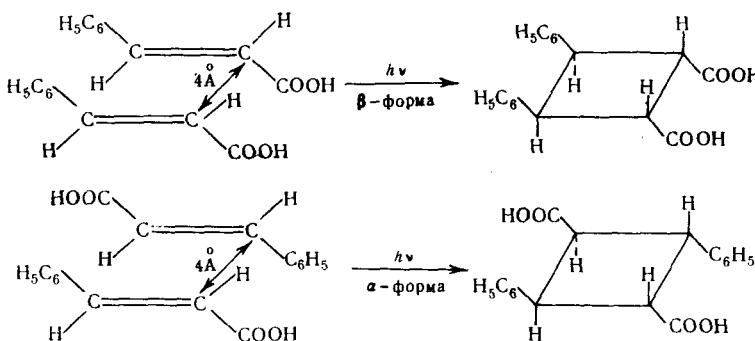


Облучение резиста актиничным светом приводит к сшиванию молекул. Несенсибилизированный ПВЦ имеет максимум поглощения в области 270—320 нм и длинноволновую границу при 330 нм^{26, 27}. Облученные слои фоторезиста имеют меньшее поглощение в этой области из-за уменьшения содержания двойных связей. Экспонированный резист содержит до 15% пространственно сшитых групп²⁸. Квантовый выход сшивания достигает 50%.

Введение сенсибилизатора смешает максимум поглощения в область 360—370 нм, с границей при 400—420 нм. Исследования поглощения в ИК-области спектра²⁷ показали, что сенсибилизатор передает двойным связям ПВЦ энергию квантов длинноволнового диапазона. Квантовая эффективность сенсибилизатора (кетон Михлера) достигает 0,76²⁹. Довольно низкая эффективность связывается с отсутствием контакта молекул сенсибилизатора с молекулами ПВЦ вследствие стерических эффектов. Сенсибилизатор добавляется в количестве до 10 вес. %. Отмечен незначительный расход сенсибилизатора, достигающий 0,04%. Это объясняется недостаточной энергией фотонов для его разложения.

По мнению авторов работы²⁷, поглощенная световая энергия передается двойным связям, которые превращаются в одиночные. Возникшие бирадикалы реагируют между собой с образованием поперечных сшивок, при этом растворимость фоторезиста в органических растворителях падает.

Согласно²⁶, циннамильные группы ПВЦ образуют четырехчленный цикл. Последняя точка зрения применительно к транс-циннамовой кислоте подтверждена в монографии Турро³⁰. Как показывают кристаллографические исследования, для эффективного протекания фотодимеризации необходимо, чтобы реагирующие центры были удалены друг от друга на расстояние не более, чем 4 Å. Возможно образование двух форм димеров, в зависимости от относительной ориентации исходных молекул

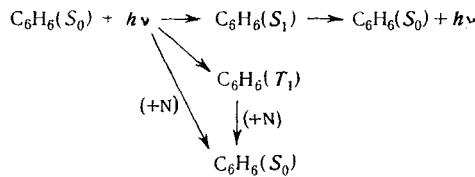


Вероятность полимеризации увеличивается при триплетном возбуждении молекул. При этом особенно рельефно проявляется роль сенсибилизаторов как передатчиков триплет-триплетной энергии молекулам ПВЦ. Передача энергии происходит только в тех случаях, когда энергия триплетного состояния донора больше энергии триплетного состояния акцептора^{31, 32, 33}. Высота триплетного уровня сенсибилизатора влияет на выход продуктов полимеризации, так, например, если $E_T < 53$ ккал/моль, эффективность димеризации резко падает³⁰. Триплетный уровень некоторых сенсибилизаторов:

акетофеон	74	ккал/моль
бензофеон	69	" "
кетон Михлера	61	" "

Для последующего изложения необходимо также рассмотреть участие бензольных групп фоторезиста и сенсибилизатора на передачу световой энергии.

Как указывают²², при низких концентрациях ароматических углеводородов в растворе обычны высокие выходы флуоресценции. Фоторазложение ароматических молекул в первой полосе поглощения происходит с очень малой квантовой эффективностью (0,01—0,0001 или меньше). Для бензола характерно резкое изменение природы первичных процессов при облучении во второй или третьей (1849 Å) полосах поглощения по сравнению с поведением в первой полосе поглощения при 2537 Å. При возбуждении бензола в S_2 - и S_3 -состояния внутренняя конверсия в S_1 -состоянии очень неэффективна, но очень эффективно прохождение химических реакций, в том числе расщепление ароматического кольца с образованием изомеров и водорода



Возбуждение бензольных групп сопровождается последующим излучением света большей длины волн.

3. Экспонирование резиста пучком электронов

Экспонирование электронным лучом нескольких видов фоторезистов производили Торнлей и др.⁴. Использовались электроны, обладающие энергией в 14 и 20 кэв. По мнению исследователей, электроны, имеющие

столь высокую энергию, проходя через слой резиста, разрывают на своем пути все химические связи. Молекулы резиста полностью перестраиваются. Установлено также, что электроны с энергией 14 кэв оказались более эффективными, чем электроны, обладающие энергией в 20 кэв. Объясняется это тем, что электроны, движущиеся с большей скоростью при прохождении через пленку резиста, теряют меньше энергии в соударениях с молекулами резиста.

Матта определял необходимую дозу облучения для негативного и позитивного фоторезистов при экспонировании электронами различной энергии на кремниевой подложке⁵. Им установлено, что средняя плотность тока, необходимая для экспонирования, остается постоянной и не зависит от толщины нанесенного слоя резиста. Оптимальная плотность тока в зависимости от ускоряющего напряжения может быть определена из рис. 2. Вероятное объяснение этого явления — экспозиция частично осуществляется электронами, отраженными кремниевой подложкой. Далее указано, что плотность тока, необходимая для оптимальной экспозиции при различной глубине пробега первичных электронов, является, функцией углового распределения электронов, отраженных кремниевой подложкой. Установлено, что плотность тока, необходимая для засветки позитивного резиста, в 10 раз больше, чем для негативного.

Авторы работы⁶ изучали взаимодействие пучка электронов с негативными резистами. Они отмечают, что возможность получения узких линий ограничена отражением электронов от подложки и малой чувствительностью фотоматериалов к электронам. В статье рассмотрена следующая схема взаимодействия пучка с фоторезистом и подложкой. Как показано на рис. 3, электроны, пройдя через резист, двигаются в глубине материала подложки по прямолинейной траектории до глубины x_d , равной пробегу электронов в материале. В дальнейшем они расходятся диффузно и во всех направлениях. В работе приведены формулы для расчета величины x_r и x_d

$$x_r = \frac{I^2 A}{8\pi q^4 N_p Z} \bar{E}_i \left\{ 2 \ln \frac{2E_p}{I} \right\}; \quad (1)$$

$$r_0 = \sqrt{x_r(x_r - 2x_d)}; \quad (2)$$

$$x_d = \frac{C \cdot x_r}{Z + 8}; \quad (3)$$

где \bar{E}_i — экспоненциальный интеграл, I — средний потенциал возбуждения атома, A — атомный вес, q — заряд электрона, ρ — плотность материала подложки, N — число Авогадро, Z — атомный номер, E_p — энергия электрона, C — константа, зависит от атомного номера материала, $C=8\div12$.

При взаимодействии электронного пучка, который имеет энергию более 20 кэв с пленкой резиста, большинство химических связей разрывается, вследствие этого происходит полная перестройка молекулярных

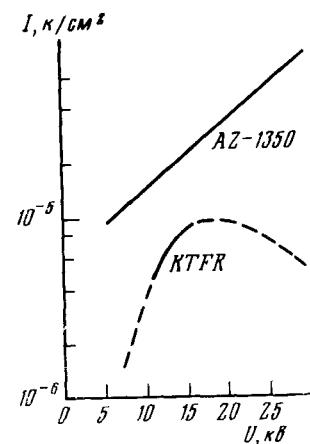


Рис. 2. Зависимость необходи-димого количества электри-ческого тока от уско-ряющего напряжения⁵

связей. Указано, что в позитивном резисте происходят аналогичные реакции. Установлено, что ширина линий сильно зависит от толщины резиста — не могут быть получены линии уже, чем сумма толщины резиста и диаметра пучка. Например, при диаметре пучка 0,3 мкм и толщине резиста 0,1—0,2 мкм, можно получить линию шириной 0,3—0,5 мкм. Кроме того, ширина линии зависит также от радиуса обратного отражения r_o , который характеризует свойства материала подложки. Эксперименты показывают, что при использовании алюминиевой подложки ширина линии оказалась равной $\frac{4}{5}$ ширины, полученной на подложке из меди. Приведены данные о том, что неровность края получающихся линий достигает 0,05 мкм.

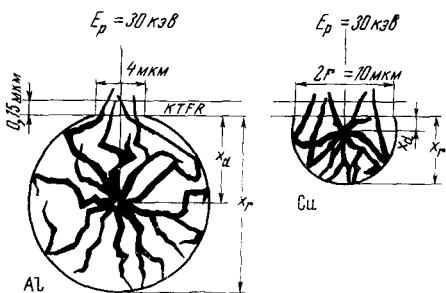


Рис. 3. Схема движения электронов в твердом теле⁶

ке полимера электронами происходит цепочек и беспорядочный разрыв основных цепочек. Это изменяет размер молекул и растворимость полимера. Вследствие преобладания одного процесса, полимеры можно разделить соответственно на полимеры сшивания и деструкции. В работе испытывались следующие вещества: поливинилциннамат (степень полимеризации 500÷1000), полидиметилсилоксан (степень полимеризации ~7000), полидиметилсилоксан с винильными радикалами (степень полимеризации 5000—10000).

В работах^{14, 15} приведены результаты исследования чувствительности к электронному облучению нескольких марок резистов: KPR, KOR, AZ-1350 и др. Установлено, что оптимальная экспозиция лежит в следующем диапазоне характеристик луча: напряжение 10÷30 кв, заряд $5 \cdot 10^{-6}—10^{-4}$ к/см².

В указанных пределах изменения ускоряющего напряжения чувствительность резистов не меняется. Величина оптимальной экспозиции изменяется в зависимости от толщины резиста. Ширина получаемой полосы оказывается больше, чем диаметр электронного луча. Это объясняется рассеянием электронов в толще материала и отражением их от поверхности подложки. Полученная после проявления минимальная ширина равна сумме толщины резиста и диаметра луча. Бродье описал эксперименты по экспонированию негативных KPR, KTFR³⁵ и позитивного AZ-1350 резистов³⁶. Объяснение процесса сшивания негативных резистов он проводил на основе радиационно-химических категорий. Экспериментально определена энергия, необходимая для сшивания резистов. Для негативных резистов она достигает $2,5 \cdot 10^{20}$ эв/см³, для позитивного — $1,5 \cdot 10^{20}$ эв/см³. Отмечается, что сшивание KPR, проходящее в присутствии кислорода, указывает на механизм свободнорадикальной полимеризации. Введение в позитивный фоторезист сенсибилизаторов (бензотриазол, имидазол, индазол) уменьшает пороговый поток электронов в несколько раз. Переэкспонирование приводит к вздуванию пленки негативного и потере растворимости позитивного резиста.

Результаты экспонирования нескольких полимеров приведены в работе³⁴. Авторы отмечают, что чувствительность применяемых резистов к электронной бомбардировке невелика, поэтому требуется разработка специальных электро-нерезистов. При бомбардировке мгновенное сшивание соседних

Резюмируя сказанное по объяснению экспериментальных данных облучения резистов пучком электронов, можно отметить следующее: а) влияние на процесс экспонирования резиста материала подложки вследствие наличия вторичной электронной эмиссии; б) недостаточность объяснения процессов перестройки молекул под действием электронной бомбардировки синонимами «разрыв связей», «точка геля». Изложенное в работе Брайда³⁵ макроскопическое объяснение на основе радиационно-химических понятий практически не дает механизма превращения молекул; в) отсутствие удовлетворительного объяснения механизма течения элементарных реакций полимеризации в случае использования негативного фотополимера и деструкции — для позитивного.

Для выяснения процессов перестройки молекул под действием электронной бомбардировки может быть использован обширный материал по осаждению полимерных пленок из газовой фазы, приведенный в работах^{17, 18}. Исследователи почти единодушны в своем мнении, что процесс осаждения пленок проходит через стадию адсорбции мономеров поверхностью твердого тела и последующей полимеризации вследствие электронной бомбардировки. Рассматриваются два механизма протекания реакций: а) процесс полимеризации идет по радикальному механизму³⁷ — радикалы взаимодействуют друг с другом и мономером, б) процесс протекает по ионному механизму³⁸ — диссоциация молекул на фрагменты, которые затем вступают в реакцию. Оба механизма полимеризации при учете детального равновесия приводят к уравнениям, внешний вид которых идентичен. Скорость роста пленки по радикальному механизму

$$r = K_1 p \sqrt{I} \quad (4)$$

и по ионному

$$r = K_2 p \sqrt{I}, \quad (5)$$

где K_1 и K_2 — константы, p — концентрация мономера (бутадиена) в газовой фазе, I — плотность тока. Вид зависимостей скорости роста от плотности тока не дает возможности выявить действующий механизм полимеризации. Эксперименты Хиллера и Уайта³⁸ с добавкой в реакционную камеру кислорода и водорода как будто указывают на ионный механизм течения реакции полимеризации бутадиена.

Колотыркин с сотр., проведя тщательный анализ большого количества литературных источников, пришли к выводу, что в образовании пленок могут играть роль оба механизма полимеризации с преобладанием одного из них в зависимости от условий опыта и природы молекул исходного вещества¹⁷. Осаждение полимеров из газовой фазы под действием электронной бомбардировки описано в работе³⁹. Установлено, что скорость роста пленки уменьшается при увеличении ускоряющего напряжения и возрастает с увеличением плотности тока в степени 0,5. На рис. 4 приведены зависимости скорости роста полимера от ускоряющего напряжения и плотности тока. Совместное решение зависимостей $r=f(I)$ и $r=\varphi(U)$ дает квадратичное соотношение между током и ускоряющим

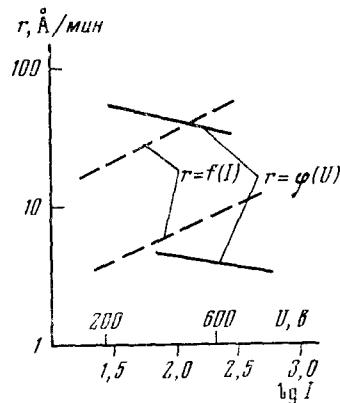


Рис. 4. Зависимость скорости роста пленок от ускоряющего напряжения и плотности тока³⁹

напряжением

$$I = -aU^2 + \beta, \quad (6)$$

где a и β — константы, а I и U — плотность тока и ускоряющее напряжение соответственно.

Может быть отмечено качественное совпадение полученного уравнения и вида зависимости плотность тока — ускоряющее напряжение для негативного фоторезиста KTFR (см. рис. 2). Однако для позитивного резиста вид зависимости $I=f(U)$ совершенно отличный.

4. Взаимодействие пучка электронов с твердыми телами

Прохождению электронов через вещество, потерю энергии электронов на единице длины абсорбера, величине вторичной электронной эмиссии и др. посвящено значительное число работ^{41, 42} (справочник литературы⁴⁰ содержит 1035 наименований). Для исследования взаимодействия пучка электронов с фоторезистом и материалом подложки необходимо учитывать величину пробега электрона в веществе, потерю энергии, величину коэффициента вторичной электронной эмиссии — ВЭ, величину коэффициента неупругого отражения электронов — НО.

По Бете⁴², потеря энергии движущимся электроном при неупругих столкновениях определяется по следующему уравнению:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{2\pi \cdot q^4 NZ}{E} \ln \frac{2E}{J} \quad (7)$$

из которого после интегрирования можно определить пробег электрона в веществе

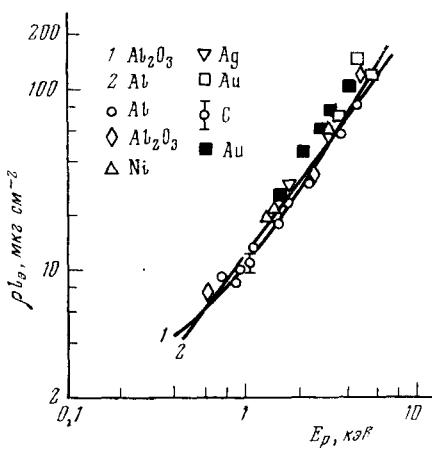
$$R = \frac{J^2}{8\pi q^4 NZ} \left[E_i \left(2 \ln \frac{2E}{J} \right) \right] \quad (8)$$

Рис. 5. Зависимость глубины проникновения от энергии электронов⁴³

где R — пробег электрона; T , q , x — его энергия, заряд и путь прохождения в абсорбере; NZ — число электронов в 1 см^3 абсорбера, для фотополимеров величина NZ может быть принята равной 3×10^{23} ; $J = \frac{8}{e} I$ — энергия, необходимая для образования ионизированной пары в абсорбере; e — основание натуральных логарифмов; $I = 26,4 \text{ эв}$ принято для газообразного этилена, облучаемого электронами. Предполагается, что величина I не очень сильно отличается для других углеводородов ($I = 24,8 \div 27,1 \text{ эв}$) и не зависит от агрегатного состояния; $[E_i(2 \ln \frac{2E}{J})]$ — экспоненциальный интеграл, который преобразовывается к виду

$$\left[\frac{e^{2 \ln \frac{2E}{J}}}{2 \ln \frac{2E}{J}} \right] \left(1 + \frac{1}{2 \ln \frac{2E}{J}} + \frac{2}{\left(2 \ln \frac{2E}{J} \right)^2} \right)$$

Расчет по уравнению (8) и экспериментальные данные по прохождению электронов через негативные резисты KPR и KTFR имеют хорошее совпадение³⁵ (см. табл. 3).



Бройде³⁵ указывает также, что расчет по уравнению Томсона — Виддингтона дает данные, заниженные в пять раз. Автор приводит также соотношение для величины энергии, передаваемой в столкновениях

$$\Delta E_p = \frac{2\pi q^4 N Z T}{2E} \left(\ln \frac{2\pi q^4 N Z T}{I(1-\beta^2)} - \beta^2 - 0,34 \right) \quad (9)$$

где, кроме обозначенного выше, T — толщина слоя резиста, $\beta = \frac{v}{c}$ — отношение скорости движения электрона и скорости света.

В литературе приводятся многочисленные экспериментальные данные по прохождению электронов в различных материалах.

Более точно определяемой величиной, вообще говоря, является весовая (массовая) глубина проникновения, чем линейная (см. рис. 5).

На рис. 6 приведены зависимости для коэффициента вторичной электронной эмиссии и коэффициента неупругого отражения, для некоторых веществ.

Коэффициент ВЭ вместе с НО определенным образом характеризует спектр вторичных электронов, т. е. соотношение медленных и быстрых электронов. Быстрыми электронами (энергия >50 эВ) могут быть как электроны, эмиттируемые абсорбером, так и первичные электроны, претерпевшие отражение на угол 180° . Угловое распределение НО электронов для массивной металлической мишени при нормальном падении первичного пучка близко к косинусоидальному.

ТАБЛИЦА 3
Сравнение экспериментальных данных и расчета величины пробега по уравнению (8)

Энергия электронов, кэВ	Пробег, мкм (эксперимент)	Пробег, мкм (расчет)
5	0,65	0,66
10	2—2,5	2,3
15	—	4,8
20	—	8,3

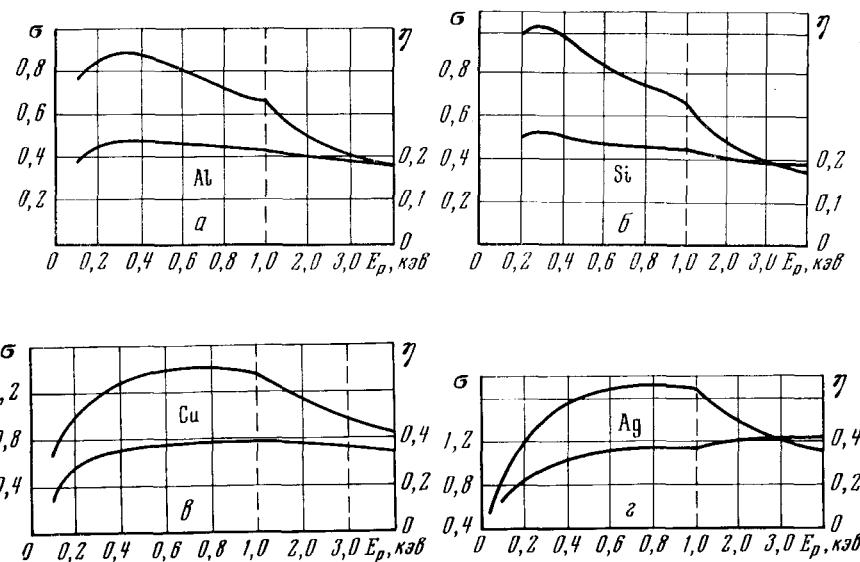


Рис. 6. Значения коэффициента вторичной электронной эмиссии, σ и коэффициента неупругого отраженных электронов, η для некоторых веществ⁴⁰

На рис. 7 изображены зависимости вероятного (*a*) и среднего (*b*) углов рассеяния электронов, прошедших сквозь пленки различных веществ.

Облучение твердого тела электронами сопровождается дискретной величиной поглощаемой энергии, так называемой характеристической потерей энергии — ХПЭ. В табл. 4 приведены данные по ХПЭ в некоторых телах.

Как указывают авторы⁴⁹, прохождение пучка электронов в углеродной пленке и пленках углеводородов (поливинилформаль, поливинилацеталь и др.) сопровождается характеристическими потерями, спектр которых подобен. Отличие по⁵⁰ заключается в том, что углерод имеет дополнительный пик поглощения при 5,4 эв, который не обнаружен у поливинилацетала.

Происхождение характеристических потерь энергии электронов может быть объяснено на основании двух исключающих друг друга предположений: одноэлектронное и коллективное взаимодействие.

По Штернглассу⁵¹, ХПЭ связаны с переходами электронов из внутренних оболочек на верхние уровни, вплоть до выхода их из атома. Подтверждением этой точки зрения является совпадение величины характеристических потерь с тонкой структурой края спектра поглощения рентгеновских лучей.

Не исключено происхождение ХПЭ на основе возбуждения плазменных волн в металле. Последняя точка зрения подтверждается в работе Ватанабе⁴⁷.

Величина вторичной электронной эмиссии для металлов и полупроводников меняется в сравнительно небольшом интервале от 0,5 до 1,8 эв. Полупроводники с узкой запрещенной зоной (Ge, Si и др.) по своим вторично-эмиссионным свойствам близки к металлам. Наиболее вероятная энергия медленных вторичных электронов $\sim 1,5\text{--}3,5$ эв и практически не зависит от энергии первичного пучка, начиная с энергии ~ 200 эв.

Для диэлектриков коэффициент вторичной электронной эмиссии и величина энергии вторичных электронов отличается от соответствующих величин металлов. Так, например, при увеличении энергии падающих электронов, растет абсолютное количество вторичных электронов; у диэлектриков больше глубина выхода вторичных электронов. В металлах внутренние вторичные электроны испытывают сильное взаимодействие с электронами зоны проводимости и поэтому после нескольких столкновений их энергия уменьшается до такой степени, что они не могут преодолеть барьер на границе раздела металл — вакуум. В противоположность этому, в диэлектриках внутренние вторичные электроны, находясь в зоне проводимости и обладая энергией меньше 10 эв, не могут передавать ее электронам заполненной зоны.

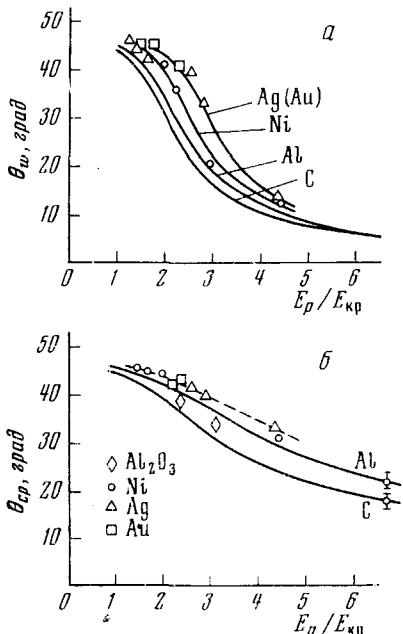


Рис. 7. Зависимость наиболее вероятного (*a*) и среднего (*b*) углов рассеяния электронов⁴⁴

личных электронов; у диэлектриков больше глубина выхода вторичных электронов. В металлах внутренние вторичные электроны испытывают сильное взаимодействие с электронами зоны проводимости и поэтому после нескольких столкновений их энергия уменьшается до такой степени, что они не могут преодолеть барьер на границе раздела металл — вакуум. В противоположность этому, в диэлектриках внутренние вторичные электроны, находясь в зоне проводимости и обладая энергией меньше 10 эв, не могут передавать ее электронам заполненной зоны.

ТАБЛИЦА 4
Характеристические потери энергии электронов в твердых телах

Материал	Величина ХПЭ, эв					Ссылки на литературу	Примечание
	уровень I	уровень II	уровень III	уровень IV	уровень V		
Al	—	7,2	14,6	20,5	№	45	Среднеарифметич. по уровням
Cu	3,5	6,8	11,9	—	—	45	
Si	—	—	—	3	34	46	
C	—	—	—	23,0	46,0	46	Пленки поливинил-акцетала
Au	—	—	—	24,0	47,0	46	
Al ₂ O ₃	—	—	—	23,0	46,0	46	
MgO	—	5,0	12,0	22,5	45,0	46	
SiO ₂	—	5,2	—	21,3	—	46	
Ge	—	—	16,5	—	—	47	
Au	—	6,6	15,5	—	—	48	
C	—	7,5	—	—	—	49	Пленки углерода
C	—	5,4	—	—	—	50	

Величина вторичной электронной эмиссии стекла и плавленного кварца равна $2 \div 3$ ^{40, 41}, органических веществ: вазелиновое масло — $3 \div 4,8$, масло диффузионных насосов — $2,8 \div 2$.

Аномальная ВЭ, которая возникает из металлических эмиттеров, покрытых слоем диэлектрика, характеризуется большим значением коэффициента вторичной эмиссии при одновременном увеличении средней энергии эмиттируемых электронов. Как следует из предыдущего, бомбардировка такого эмиттера потоком электронов имеет следствием появление в диэлектрике положительного заряда. Появление положительного заряда обусловлено существенным различием в коэффициенте вторичной электронной эмиссии металла и диэлектрика.

Используя аналогию с несамостоятельным разрядом в газе, Джекоб (цит. по⁴⁰) произвел обработку экспериментальных данных по эмиссии из окси магния и показал, что средняя энергия электронов достигает $10 \div 20$ эв, напряженность поля в диэлектрике 10^6 в/см.

По Фридрихову⁵², те же величины для хлористого натрия равны, соответственно 11 эв и 5×10^5 в/см. По Гётце⁵³, энергия вторичных электронов, эмиттируемых из хлористого калия, достигает 4 эв. В расчетах исходят из того, что усиление вторичной электронной эмиссии и энергии вторичных электронов в диэлектриках вызвано объемным положительным зарядом диэлектрика и наличием пор. Для плотных диэлектриков такого изменения параметров вторичной электронной эмиссии не наблюдается⁴⁰.

В полимерах, в том числе и фоторезистах также возможно наличие газовых полостей. В работе⁵⁴ приведены экспериментальные сведения, подтверждающие это.

5. Механизм внутреннего облучения позитивного фоторезиста

Кратко резюмируем сказанное выше применительно к позитивному резисту:

1. Превращение позитивного фоторезиста в процессе светового облучения проходит по двум конкурирующим схемам течения реакций:

а) разложение светочувствительной компоненты и превращение резиста в водорастворимое соединение,— это превращение происходит при инсоляции светом с длиной волны короче 4600—4800 Å (энергия фотона равна 2,6—2,7 эв); б) деацилирование НХДА кетенами с последующим появлением нерастворимых соединений, наблюдаемое при нагреве резиста. Отсутствие в спектре применяемых ламп коротковолнового излучения (короче 3700 Å), а также охлаждение фоторезиста при экспонировании, дает основание считать, что новолачная смола выполняет только вспомогательную роль пленкообразующего ингредиента.

2. Продукты реакции после облучения электронами имеют тот же состав, что и после светового облучения. Экспоненциальная зависимость между ускоряющим напряжением и током показывает, что электронная бомбардировка позитивного фоторезиста не сопровождается радикальным или ионным механизмами перестройки молекул.

3. Электроны, проходящие через слой фоторезиста, теряют довольно много энергии. Расчет по уравнениям (8), (9) дает следующее значение потерь.

Энергия падающего электрона, кэв	Толщина резиста, Å	Потеря энергии, кэв
15	3600	1,2
15	6000	2,4
15	12000	5,1
20	6000	1,6

Унос энергии вторичными электронами сравнительно невелик и не превышает нескольких процентов. Большие значения характеристических потерь энергии электронов, проходящих через органические соединения, указывают на электронное возбуждение молекул.

4. Вторичная электронная эмиссия твердого тела характеризуется наличием двух групп электронов: а) группа медленных электронов, энергия которых равна нескольким электрон-вольтам и б) группа быстрых электронов с энергией выше 60 эв. Энергия быстрых электронов достаточна для возбуждения и ионизации молекул углеводородов. Прохождение быстрых электронов через диэлектрик сопровождается возникновением в его толще объемного положительного заряда. Комбинация материалов диэлектрик — металл приводит к повышению коэффициента вторичной электронной эмиссии и увеличению энергии медленных электронов до 4—10—20 эв.

Неупругие соударения электронов с атомами и молекулами способствуют возбуждению и ионизации последних. Электрон может возбудить молекулу, имея любую энергию, превышающую энергию возбуждаемого уровня.

При своем движении через слой резиста электроны способствуют возбуждению различных групп молекулы НХДА: а) возбуждение электронов нафтолевой группы приводит к распаду светочувствительной компоненты и последующему превращению НХДА, по схеме, свойственной фотолизу; б) возбуждение электронов новолака и фенольных групп НХДА сопровождается флуоресценцией, интеркомбинационной конверсией с переходом в триплетное состояние и последующей частичной фосфоресценцией.

Энергия фотонов фосфоресценции, вероятно, близка к краю поглощения новолака в УФ-области спектра (примерно 3,3÷4 эв).

Наконец, рекомбинация молекулярных ионов, возникающих при электронном ударе, может сопровождаться теми же эффектами, т. е. флуоресценцией и фосфоресценцией. Грубая оценка количества образу-

юющихся ионов по величине ВЭ показывает, что их роль в общем балансе внутреннего излучения не превышает нескольких процентов.

Рассмотрим более подробно условия облучения фоторезиста потоком электронов, влияние материала подложки на ширину получаемой линии и четкость края и, наконец, какой состав должен иметь фоторезист для удовлетворения требований дальнейшей миниатюризации электронных устройств.

1. Облучение позитивного фоторезиста на металлической подложке (рис. 8, а). На рис. 8 условно показано отсутствие расхождения пучка в резисте. В левой части изображено прохождение электронов в подложку из легкого металла (Al), в правой — из тяжелого (Cu). Вследствие

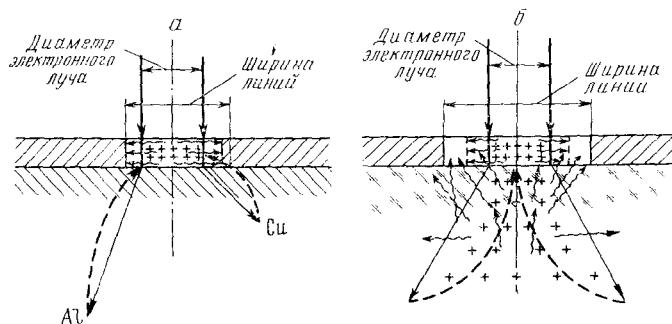


Рис. 8. Схема прохождения электронов через слой резиста, их движения в твердом теле и распространения излучения; а — случай металлической подложки; б — случай диэлектрической подложки

вторичной электронной эмиссии в фоторезисте создается объемный положительный заряд, расположенный по траектории движения первичных электронов. Прохождение электронного пучка через фоторезист сопровождается возбуждением и ионизацией молекул. Возбуждению подвергаются как молекулы НХДА, так и молекулы новолачной смолы.

Неустойчивость электронно-возбужденных нафтолильных групп молекул НХДА приводит их к распаду по схеме, свойственной возбуждению фотонами с энергией 2,7—2,8 эВ.

Фосфоресценция фенольных групп молекул НХДА, молекул новолака и рекомбинирующих молекулярных ионов сопровождается излучением, распространяющимся во всех направлениях, в том числе и в горизонтальном. Это излучение является первопричиной увеличения ширины получаемых линий в несколько раз по сравнению с диаметром электронного луча.

Наличие положительного заряда, расположенного в объеме резиста, способствует, с одной стороны, ускорению медленных вторичных электронов до энергии, при которой они уже могут возбуждать молекулы, а с другой стороны, — изменению траектории движения неупруго отраженных электронов. Неупруго отраженные электроны испытывают дрейф в направлении заряда. Меньшая глубина выхода неупруго отраженных электронов из тяжелых металлов и большая концентрация электронов в кристаллической решетке предопределяют более слабое взаимодействие их с зарядом и, как следствие — большую ширину получаемых линий (например, в сравнении меди и алюминия в работе⁶).

Электроны, прошедшие через резист, постепенно замедляясь, отдают свою энергию подложке. Нагрев металлической подложки способствует

протеканию в НХДА конкурирующих реакций — деацетилированию нафтильных групп кетенами и конденсации новолачной смолы. Интересно отметить, что неровность края получающихся линий соответствует величине зерна металлических тонких пленок, осажденных вакуумным термическим испарением. (По ⁶ неровность края — 0,05 мкм по ^{55, 56, 57} крупность зерен равна 500÷1000 Å).

2. Облучение позитивного фоторезиста на диэлектрической подложке (рис. 8, б).

Процесс внутренней засветки фоторезиста представляется в этом случае таким же, как и в случае металлической подложки. Есть и существенные отличия. Вследствие конечной величины диэлектрической проницаемости материала подложки вторичные и неупруго отраженные электроны испытывают большее воздействие объемного заряда, возникающего в резисте в подложке. Можно ожидать, что траектория их движения будет проходить вблизи траектории первичных электронов. Как следствие этого, должна наблюдаться меньшая зависимость ширины линий от плотности материала подложки.

Однако если используется подложка, прозрачная для УФ-света (например, двуокись кремния), излучение, возникающее в глубине подложки, беспрепятственно распространяется во все стороны и облучает фоторезист снизу. Это и предопределяет уширение получаемых линий по сравнению с металлической подложкой. (см. табл. 2). Желанием ограничить исходящий из подложки поток УФ-света может быть объяснено применение рядом исследователей ^{4, 6, 14} металлических пленок, нанесенных на прозрачный диэлектрик. Пленка металла выполняет в этом случае функцию экрана, препятствующего прохождению коротковолнового излучения из подложки. Введение экрана, с другой стороны, вызывает нежелательные эффекты, рассмотренные выше.

Рассмотренные варианты охватывают полностью диапазон опытных данных, приводимых в литературе. Как видно из рассмотрения, существует несколько причин, вследствие которых не удается получить достаточно узкие линии. Важнейшими из них являются: внутреннее облучение резиста, бомбардировка резиста неупруго отраженными и вторичными ускоренными электронами при использовании металлической подложки и облучение, исходящее из подложки в случае применения диэлектрической подложки, прозрачной для актиничного света.

Несмотря на различную природу этих явлений, все они приводят практически к одному неблагоприятному результату — уширению линий. Мероприятия по локализации явлений, способствующих увеличению ширины линий, могут включать несколько приемов, например:

а. Использование фоторезистов, которые содержат в своем составе ионы и атомы, поглощающие свет с длиной волны в 480 нм и короче (Cr^{6+} , V^{5+} , Cu , Au и др.), будет способствовать уменьшению внутреннего облучения и препятствовать распространению его в стороны от экспонируемого участка.

б. Применение тонких металлических экранов из легких металлов предотвратит облучение фоторезиста излучением, исходящим из диэлектрической подложки.

в. Уменьшение потока коротковолнового излучения, исходящего из диэлектрической подложки, можно достичь созданием экрана из стекла, содержащего в своем составе ионы и атомы тяжелых металлов — Cr^{6+} , V^{5+} , Cu , Au и др. Меньшая теплопроводность стекол, высокий коэффициент вторичной электронной эмиссии будут способствовать получению более узких линий.

6. Течение реакций полимеризации под действием электронной бомбардировки

Явление внутреннего облучения, рассмотренное для позитивного фоторезиста, наблюдается и в негативных резистах по следующим причинам: а) наличие в резисте бензольных колец, возбуждаемых потоком первичных электронов на первый синглетный уровень, приводит к высокоэффективной флуоресценции и фосфоресценции. Возбуждение и дезактивация сенсибилизатора сопровождается аналогичным эффектом; б) неупруго отраженные электроны способны возбуждать молекулы резиста; в) вследствие возникновения объемного положительного заряда в толще резиста из-за аномальной вторичной электронной эмиссии молекулы резиста возбуждаются ускоренными вторичными электронами на достаточно высокие энергетические уровни.

Дезактивация молекул резиста, возбужденных первичными, неупруго отраженными и ускоренными вторичными электронами, сопровождается излучением, распространяющимся в толще резиста.

Рассмотренные меры по локализации излучения в позитивных резистах введением поглощающих ионов, вообще говоря, применимы и к негативным резистам.

Возбуждение и дезактивация циннамоильных групп молекул фоторезиста и последующая полимеризация как в зоне облучения, так и в прилегающих областях, соответствует превращениям резиста, которые он претерпевает под действием света, т. е. бирадикальной полимеризации. Энергия, которую несет УФ-свет, недостаточна для удаления электронов из молекул.

Канал протекания реакции полимеризации, свойственный возбуждению двойных связей циннамоильной группы резиста, не единственный, по которому проходит полимеризация резиста. При электронном облучении, кроме возбуждения, наблюдается значительная ионизация молекул (доходящая до 50% облучаемых молекул), т. е. этому виду облучения свойственно большее количество первичных процессов по сравнению со световым. Последующая дезактивация и рекомбинация молекул сопровождается большим многообразием путей прохождения реакций.

Так, например, электронная бомбардировка может возбуждать другие группы молекул ПВЦ, при одновременном образовании свободных радикалов и ионов. Вследствие этого представляется вероятным прохождение процесса полимеризации с участием других групп молекул ПВЦ и сенсибилизатора: а) образование связей между бензольными кольцами, бензольными кольцами и линейными цепями и т. д.; б) свободно-радикальная полимеризация; в) ионно-молекулярные реакции.

Дезактивация бензольных колец, а также радикалов и ионов сопровождается флуоресценцией и фосфоресценцией. Энергия переходов с возбужденных уровней в основное состояние достаточно велика (для бензола, например, она соответствует краю поглощения первой полосы, т. е. $\sim 2537 \text{ \AA}$). Кванты этого излучения в свою очередь способны возбуждать циннамоильные группы молекул фоторезиста, сенсибилизатора и т. д. Такое многократное ступенчатое использование энергии электронного пучка частично объясняет известный факт меньшего количества энергии, потребной для экспонирования негативного фоторезиста по сравнению со световым облучением.

Затраты энергии, по данным^{27, 35, 58}, на полимеризацию поливинилциннаматного фоторезиста (ПВЦ и КР) электронным пучком в три раза меньше энергии, потребной для экспонирования светом.

Необходимо отметить, что электронное облучение полимеров способствует также их деструкции. По данным Пшежецкого, облучение поливинилового спирта приводит к выделению свободного водорода (95%), метана, углекислого газа и других продуктов радиолиза¹⁶. Выход газообразных продуктов достигает 1,7 молекулы на 100 эв поглощенной энергии. Увеличение дозы способствует возрастанию выхода. Величина оптимальной дозы с точки зрения получения более высокомолекулярного полимера колеблется для разных веществ и лежит в пределах от 0,5 до 5 Мрад⁵⁹. Облучение негативных фоторезистов достигает значений 4,65 Мрад³⁵, 3,9 Мрад¹¹, 23 Мрад⁶, 46 Мрад¹² и т. д.

Как отмечено выше, облучение поливинилового спирта электронами высокой энергии сопровождается его деструкцией и газовыделением. К полимерам, преимущественно деструктирующим под действием жесткого облучения, относятся также поливиниловые эфиры⁶⁰. ПВЦ, очевидно, является исключением из этого правила, по крайней мере для диапазона энергий электронов и дозе облучения рассмотренных в настоящей работе.

Полимеризация под действием электронной бомбардировки в значительной степени определяется природой исходных молекул⁶¹ и специфичностью прохождения реакций, вызванных воздействием облучения.

Сложность выделения индивидуальных веществ и создания условий для однозначного определения механизма радиационной полимеризации часто приводят к противоречивым результатам. Так, например, по⁵⁹ в полимеризации бутадиена принимают участие радикалы, по³⁸ — катионы. Во многих случаях, несмотря на общепринятую рабочую гипотезу о том, что радиационная полимеризация является радикальной, полимеризация может сопровождаться взаимодействием между ионами и молекулами.

Облучение электронным потоком инициирует в резисте большое количество реакций. В литературе не приводятся исследования, посвященные выявлению механизма полимеризации поливинилциннаматных резистов, хотя правильное выявление преобладающей реакции может оказать существенную помощь в подборе состава резиста, определению потребной энергии на экспонирование. Безусловно, сшивка отдельных молекул в блоки влияет также на разрешающую способность процесса.

Как показал Пресс², затраты энергии на экспонирование светом, в предположении возбуждения двойных связей ПВЦ, подчиняются экспоненциальному закону. Даже при учете ступенчатого неоднократного использования энергии первичных электронов, передаваемой за счет флуоресценции и фосфоресценции, этой энергии недостаточно для сшивания резиста.

Механизм ионно-молекулярных реакций или реакций свободных радикалов представляется более экономичным.

Специфичностью облучения пленки резиста на металлическом подслое в вакууме сканирующим лучом ускоренных электронов является то, что эта система представляет собой сложный эмиттер. Электронная бомбардировка такой двухслойной структуры (диэлектрик — металл) сопровождается аномальной вторичной электронной эмиссией. Появление в толще резиста объемного положительного заряда можно рассматривать как введение в него большого количества ионов с довольно продолжительным временем жизни. Эти ионы обычно не являются карбониевыми ионами, но последующий распад может привести к их образованию (возможно, в качестве промежуточных продуктов).

В газовой фазе такие ионные частицы могут возникнуть только при достаточно низком давлении, так как для разрыва ковалентной связи с образованием карбониевого иона требуется значительно больше энергии, чем для образования радикалов. Необходимо также учитывать, что

образующиеся вследствие возбуждения ионы имеют время жизни порядка 10^{-5} сек., после чего происходит их распад. Ионизация с образованием карбониевых ионов возможна только в тех случаях, когда затраты энергии компенсируются сольватацией образующегося иона в растворе и кулоновским взаимодействием в ионной паре как в растворе, так и в газовой фазе⁶².

В твердой фазе на ход реакции оказывает влияние наличие неоднородностей, дефектов и т. д., приводящих к тому, что электроны могут захватываться и удерживаться решеткой кристалла. Последнее обуславливает большую стабильность катионов и может способствовать их росту.

Хотя возможность ионно-молекулярной полимеризации не исключена полностью, наиболее вероятным механизмом полимеризации поливинилциннаматных фоторезистов под действием электронной бомбардировки являются реакции свободных радикалов. Это обусловлено следующим:

1. Облучение ПВЦ ультрафиолетовым светом, энергия квантов которого недостаточна для ионизации, сопровождается сшиванием.

2. Добавка в камеру кислорода, в которой облучают КРЭ электронами, не оказывает влияния на полимеризацию³⁵. Кислород является сильнейшим ингибитором катионной полимеризации.

3. Большая эффективность облучения пучком электронов с энергией в 14 кэв, по сравнению с энергией в 20 кэв¹, указывает также на радикальный механизм полимеризации. Поток электронов, имеющих энергию в 14 кэв, имеет существенно больше потерь в пленке резиста и, как следствие, она нагревается до более высокой температуры.

Сшивание негативного фоторезиста по механизму свободно-радикальной полимеризации объясняет ряд неясных до последнего времени явлений, сопровождающих экспонирование электронным пучком. Важнейшие из них сводятся к тому, что: а) уменьшается энергия, потребная для прохождения реакции сшивания; б) разрешающая способность резиста зависит от возможностей реакций свободных радикалов к росту цепи, в том числе к росту в стороны от места возникновения; в) неровность края заполимеризованной полоски полимера зависит как от способности радикальных цепей к прорастанию, так и от свойств подложки, прежде всего ее теплофизических свойств (теплопроводности, температуропроводности), толщины, размера зерна и т. п.

* * *

Сложность и многообразие явлений, сопровождающих прохождение электронов через фоторезист, до настоящего времени полностью не изучены. Этим в значительной степени объясняется несовпадение результатов, полученных разными исследователями и противоречивость в объяснении основных эффектов воздействия электронов.

Несмотря на то, что получены общие обнадеживающие результаты по уменьшению размеров элементов микросхем, по определению величины ускоряющего напряжения, потребной величины заряда и других технологических параметров, на пути широкого применения электронного луча лежит много нерешенных проблем. Некоторые из них сводятся к следующему: а) расхождение предсказываемых теорией и практически полученных размеров элементов^{6, 11, 13, 63}; б) низкая производительность из-за малой скорости перемещения луча. По мнению авторов работы⁶⁴, применение электронного луча для экспонирования будет выгодно после создания проекционных или многолучевых устройств; в) трудность получения луча малого диаметра.

Хотя каждая из перечисленных проблем имеет самостоятельное значение, между ними существует внутренняя связь; уменьшение диаметра луча ведет к малой величине потока электронов, низкое значение тока приводит к уменьшению скорости сканирования луча, т. е. к понижению производительности. Расхождение между расчетными размерами элементов и практически достигнутыми результатами объясняется немонотонностью пучка, отсутствием специально синтезированных резистов, предназначенных для экспонирования электронным лучом, влиянием материала подложки. Низкая производительность и невозможность получения рисунков заданных размеров вызвана тем, что в электронной литографии применяются, в основном, фоторезисты, хотя для тех же целей могут быть применены и другие исходные вещества^{13, 64, 65}.

Большое количество торговых марок резистов, разнообразие их свойств затрудняют их подробный анализ²³.

Разобранные реакции превращения позитивного фоторезиста на основе нафтохинондиазида и превращения негативного фоторезиста на основе ПВЦ служат достаточно убедительной иллюстрацией к состоянию вопроса о применении электронного луча для экспонирования. Нами умышленно разобраны типовые наиболее распространенные фоторезисты, несмотря на то, что их существует значительно больше. Применительно к рассмотренным маркам можно, с некоторой и вполне допустимой точностью, произвести расчет основных параметров получаемой защитной пленки полимера: энергозатраты, разрешающая способность луча, неровность края получаемой линии, толщина резиста и ускоряющее напряжение. К другим маркам сшивающих и деструктирующих полимеров, синтезированных на основе соединений иного происхождения, рассмотренные явления и закономерности можно применять весьма осторожно, в зависимости от строения, состава исходных молекул и их реакций на электронное облучение.

Последовательность прохождения реакций в полимерах должна рассматриваться в соответствии с природой используемого вещества: а) первичные реакции возбуждения и ионизация; б) вторичные реакции, связанные с дезактивацией и рекомбинацией молекул.

В первую очередь необходимо рассматривать физические процессы, связанные с флуоресценцией, фосфоресценцией, триплет-триплетной передачей энергии и вторичной электронной эмиссией. Последующее течение химических реакций внутримолекулярного распада, деструкции или полимеризации полностью зависит от свойств исходного вещества. Кроме превращений, происходящих в основной компоненте резиста, очень важно учитывать роль различных добавок, вводимых в резист.

В соответствии с изложенным в настоящем обзоре материалом, внимание исследователей привлекают следующие вопросы, от решения которых зависит применение электронного пучка в промышленности.

1. Роль материала подложки, влияющего на процесс экспонирования и формирования пленки резиста, в том числе воздействие вторичной электронной эмиссии.

2. Участие радикалов и ионов, образующихся в результате электронной бомбардировки, на прохождение химических реакций в фоторезистах.

3. Уменьшение энергозатрат для экспонирования резистов. Особый интерес представляет применение электронного пучка для экспонирования негативного фоторезиста, заключающийся в ряде весьма веских причин: а) меньшей величине энергии, потребной для экспонирования, по сравнению с позитивным фоторезистом, примерно в 6 раз; б) меньшими энергозатратами по сравнению с экспонированием светом примерно в 3 раза; в) более высокой стойкостью в травителях по сравнению с позитивными резистами.

Представляет интерес применение сенсибилизаторов с целью уменьшения потребной энергии для экспонирования позитивного фоторезиста. Положительный опыт применения их показал Бройде³⁶.

4. Поиски резистов, более чувствительных к электронному облучению, не обладающих кроме того способностью к внутреннему облучению. Последнее особенно важно с точки зрения сокращения размеров элементов микросхем.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Колосов, Ю. И. Горбунов, Ю. Е. Нумов, Полупроводниковые твердые схемы, «Сов. радио», М., 1965.
2. Ф. П. Пресс, Фотолитография в производстве полупроводниковых приборов, «Энергия», М., 1968.
3. Г. Томас, Электронная микроскопия, ИЛ, М., 1963.
4. R. E. Thorley, T. Sun, J. Electrochem. Soc., **112**, 1151 (1965).
5. R. K. Matta, Electrochem. Technol., **5**, 382 (1967).
6. Каная Коичи и др., Bull. Electrotechn. Lab. (Japan), **33**, 981 (1969).
7. M. W. Larkin, R. K. Matta, Solid-State Electron., **10**, 491 (1967).
8. К. Каная, Сб. Electron Microscopy 1966, 1, Tokyo, Marusen Co. Ltd., 1966, стр. 281.
9. Дэнда Сэйтти, Дэнси гидзюцу, **9**, 69 (1967).
10. Coley Repe, Electronics Design, **14**, 17 (1966).
11. Дэнда Сэйтти, Дэнси сикэнсё ико, **31**, 557 (1967).
12. A. N. Bgoegs, Microelectronics and Reliability, **1965**, № 4, 103.
13. Y. Yatsui и др., J. Electrochem. Soc., **116**, 94 (1969).
14. S. Miyauchi и др., Solid-State Technology, **1970**, № 6, 56.
15. S. Miyauchi и др., Там же, **1970**, № 7, 43.
16. С. Я. Пшежецкий, Механизм радиационно-химических реакций, «Химия», М., 1968.
17. В. М. Колотыркин, А. Б. Гильман, А. К. Цапук, Усп. химии, **36**, 1380 (1967).
18. А. М. Meagins, Thin Solid Films, **3**, 201 (1969).
19. М. С. Динабург, Светочувствительные диазосоединения и их применение, «Химия», М., 1964.
20. Л. В. Певзнер и др., Пласт. массы, **1965**, № 8, 13.
21. Л. Д. Цирлин, А. В. Климкович, А. Л. Николаев, В. П. Лаврищев, Сб. Электронная техника, Полупроводниковые приборы, Сер. 2, 1969, № 7, стр. 39.
22. Дж. Калверт, Дж. Питтс, Фотохимия, «Мир», М., 1968.
23. Ю. С. Боков, В. С. Корсаков, В. П. Лаврищев, Н. В. Макаров, Фоторезисты, «Электроника», М., 1969.
24. D. Elliott, Circuits Manufact., **1970**, № 10, 52.
25. K. G. Clark, Solid-State Technology, **1971**, № 6, 41.
26. E. M. Robertson, W. P. Van Densen, L. M. Minsk, J. Appl. Polymer Sci., **2**, 308 (1959).
27. К. С. Ляликов, Ю. Э. Кирш, К. К. Калинин, Ж. научной и прикл. фото- и кинематографии, **11**, 190 (1966).
28. Ю. Э. Кирш, К. С. Ляликов, К. К. Калинин, ЖФХ, **39**, 1886 (1965).
29. Ю. Э. Кирш, Ж. научной и прикл. фото- и кинематографии, **11**, 355 (1966).
30. Н. Турро, Молекулярная фотохимия, «Мир», М., 1967.
31. В. Л. Ермолаев, Опт. и спектроскоп., **13**, 90 (1962).
32. Р. Н. Нурмухаметов, Докт. диссерт., МГПИ им. Ленина, Москва, 1971.
33. Р. Н. Нурмухаметов, Поглощение и люминесценция ароматических соединений, «Химия», М., 1971.
34. Атода Нобуфуми и др., Дэнси сикэнсё ико, **33**, 1297 (1969).
35. В. Бруде, J. Electrochem. Soc., **116**, 1241 (1969).
36. В. Бруде, Там же, **117**, 1555 (1970).
37. R. Christy, J. Appl. Phys., **31**, 1680 (1960); **33**, 1884 (1962).
38. J. Haller, P. White, J. Phys. Chem., **67**, 1784 (1963).
39. А. К. Цапук, В. М. Колотыркин, А. М. Бутаев, Н. Н. Тупицкий, Химия высоких энергий, **2**, 233 (1968).
40. И. М. Бронштейн, Б. С. Фрайман, Вторичная электронная эмиссия, «Наука», М., 1969.
41. И. Мак-Даниель, Процессы столкновений в ионизованных газах, «Мир», М., 1967.
42. Н. А. Ветнс и др., Experimental Nuclear Physics, v. II, Eg. 51, p. 253, E. Segre Editor, J. Wiley & Sons, Inc. N. Y., 1953.

43. J. E. Holliday, E. J. Stern glass, *J. Appl. Phys.*, **30**, 1428 (1959).
44. H. Canter, *Phys. Rev.*, **121**, 461 (1961).
45. А. В. Блексток и др., Сб. Характеристические потери энергии электронов в твердых телах, ИЛ, М., 1959, стр. 172.
46. Г. В. Джуль, Там же, стр. 84.
47. Х. Ватанабэ, Там же, стр. 148.
48. Б. Готе, Там же, стр. 191.
49. Дж. А. Симпсон, Т. Ф. Мак-Кроу, Л. Мортон, Там же, стр. 163.
50. Л. Ледер, Г. Мендловитц, Л. Мортон, Там же, стр. 215.
51. Е. Штернгласс, Там же, стр. 236.
52. С. А. Фридрихов и др., *Физ. тв. тела*, **6**, 236 (1964).
53. G. W. Goetze и др., *J. Appl. Phys.*, **35**, 482 (1964).
54. В. И. Карасев и др., Сб. Электронная техника. Серия Материалы, **1970**, № 5, 73.
55. В. В. Слуцкая, Тонкие пленки в технике сверхвысоких частот, «Сов. радио», М., 1967, стр. 50.
56. С. А. Семилетов, В. А. Власов, З. А. Магомедов, Сб. Рост кристаллов, «Наука», М., 1968, т. 8, стр. 184.
57. В. П. Белевский и др., Физика и химия обработки материалов, **1968**, № 3, 104.
58. M. S. Htoo, *Photogr. Sci. Engng.*, **12**, 169 (1968).
59. С. Пиннер, Катионная полимеризация, Сб. статей под ред. П. Плеша, «Мир», М., 1966, стр. 508.
60. Краткая Химическая энциклопедия, 4, 422, «Советская энциклопедия», М., 1965.
61. Д. Эли, См.⁵⁹, стр. 321.
62. М. Берстол, Ф. Трелоар, см.⁵⁹, стр. 11.
63. M. W. Larkin, R. K. Matta, *Solid-State Electron.*, **10**, 491 (1969).
64. R. F. M. Thornley, M. Hatzakis, V. A. Dhaka, *IEEE Trans. Electron Devices*, **17**, 961 (1970).
65. Hiroguki Aoe и др., *Microelectronics and Reliability*, **1970**, № 9, 267.

Московский институт
электронной техники
