

Процессы усиления эффектов светового воздействия на полимерные слои

А. В. Ванников, А. Д. Гришина

Институт электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук
117071 Москва, Ленинский просп., 31. Факс (095) 135-8741

В статье обсуждаются процессы усиления первичных эффектов фотовоздействия в полимерных слоях, основанные на комплексобразовании, автокатализе, автосенсибилизации, кислотном катализе. Рассматриваются области практического использования этих процессов. Основное внимание уделяется высокочувствительным фоторезистам для фотолитографического процесса, используемого в высоких технологиях.

Библиография – 114 ссылок.

Оглавление

I. Введение	39
II. Влияние спин-орбитального и сверхтонкого взаимодействий на эффективность и направление фотохимической реакции	40
III. Процессы усиления скрытого изображения	43
IV. Фотохимическое травление пленок висмута	51

I. Введение

Проблема усиления первичных эффектов фотовоздействия на полимерные системы имеет принципиальное значение, поскольку основывается на таких фундаментальных явлениях, как спектральная и химическая сенсибилизация, комплексобразование, передача энергии электронного возбуждения и заряда. Кроме того, использование процессов усиления позволяет создать высокочувствительные полимерные слои для оптической регистрации информации, высокочувствительные фото- и электронорезисты, а также реализовать направленное глубокое модифицирование полимерных слоев.

Ниже рассмотрены системы, в которых процессы усиления осуществляются с участием компонентов, присутствующих в полимерных слоях, и не требуется дополнительной обработки этих слоев в жидких или газообразных средах в отличие от, например, хорошо известных фотоматериалов с химическим или физическим проявлением скрытого изображения в растворах проявителей. Коэффициент усиления первичного эффекта фотовоздействия равен отношению η_{ef}/η_0 , где η_0 – квантовый выход образования (расходования) продуктов при первичном фотовоздействии, η_{ef} – эффективный квантовый выход, измеренный после усиления первичного воздействия.

Эти системы могут быть использованы в таких областях, как высокочувствительная оптическая регистрация информации, детектирование маломощных оптических сигналов, фотомодифицирование спектральных и физико-химических свойств полимерных слоев, избирательный фотосинтез ряда химических соединений в полимерных матрицах.

В настоящей статье основное внимание уделяется процессам усиления первичных эффектов фотовоздействия в полимерных слоях с целью создания на их основе высокочувствительных фоторезистов для применения в

фотолитографии. На первой стадии фотолитографического процесса в результате фотохимических реакций в полимерных слоях происходит изменение физико-химических свойств экспонированных участков, таких как растворимость, термостойкость, светопропускание и т.д. При последующем прогреве, обработке в растворителях или плазмохимическом травлении экспонированные (позитив) или неэкспонированные (негатив) участки полностью удаляются с подложки. Следующей стадией фотолитографического процесса является обработка подложки (кремниевой пластины, металла или другого материала) через полученные в полимерном слое (резисте) отверстия травлением или каким-либо другим способом.¹⁻³ Подчеркнем, что именно фотолитография, основанная на использовании фоторезистов, позволила сделать качественный скачок в электронике – освоить производство интегральных схем.

Высокую чувствительность полимерных композиций к воздействию света, рентгеновского и электронного излучений обеспечивают электронные донорно-акцепторные (ЭДА) взаимодействия, образование агрегатов из хромофорных групп, а также процессы автокаталитического,⁴ химического^{5, 6} и оптического^{4, 7} усиления первичных эффектов фотовоздействия. В рассмотренных ниже системах катализаторы образуются непосредственно в ходе фотохимической реакции или при взаимодействии фотопродуктов с дополнительно введенным соединением – химическим сенсибилизатором. Обсуждается также механизм оптического усиления при безрезистном фототравлении металлических пленок галогенсодержащими радикалами, образующимися в нанесенных на эти пленки полимерных ЭДА-композициях в результате диссоциативного присоединения электрона к галогеносодержащему акцептору.

Инициированный светом автокаталитический свободно-радикальный процесс характерен для хорошо известного класса фоторезистов на основе ароматических азидов.⁸ В последние годы большое внимание уделено созданию высокочувствительных фоторезистов для микроэлектроники, производства и тиражирования оптических дисков. Для этих целей хорошо подходят многофункциональные олигомерные акрилаты, в которых в результате единичного фотохимического акта возникает 10^4 – 10^5 сшивков.⁹

Первичной химической стадией фото процесса в поли-

А. В. Ванников. Доктор химических наук, заведующий отделом электрохимии полимерных систем и радиационной химии.

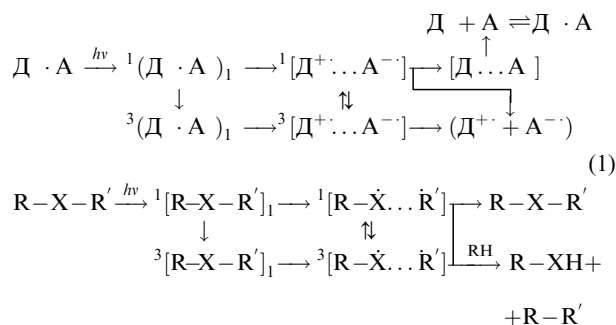
А. Д. Гришина. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории электрохимии полимерных систем.

Дата поступления 10 сентября 1992 г.

мерных ЭДА-системах является перенос электрона от донора (Д) к акцептору (А). В качестве фотоинициаторов сшивания акрилатов применяют соединения (например, кетоны $R-C(O)-R'$), которые под воздействием света диссоциируют на свободные радикалы. При этом образуются соответственно ион-радикальные $[D^+ \dots A^-]$ или радикальные пары $[R-C(O) \dots R']$. Спин-орбитальное и сверхтонкое взаимодействия неспаренных электронов определяют эффективность и направление последующих реакций. Ниже рассмотрены примеры реакций, в которых магнитные взаимодействия оказывают заметное влияние на характеристики фотохимического процесса.

II. Влияние спин-орбитального и сверхтонкого взаимодействий на эффективность и направление фотохимической реакции

Эффективность и направление фотохимической реакции зависят от мультиплетности образующейся в результате фотовоздействия ион-радикальной или радикальной пары. Действительно, обратный перенос электрона или взаимная рекомбинация радикалов разрешены только при синглетной ориентации спинов ион-радикалов в геминальной паре $[D^+ \dots A^-]$ или радикалов в паре $[R-\dot{X} \dots \dot{R}']$ соответственно.



Запрет по спину для протекания этих реакций в триплетных парах увеличивает вероятность выхода свободных ион-радикалов из состава пары, а также обуславливает преимущественное взаимодействие радикалов с соединениями (РН), присутствующими в составе композиции. По этой причине квантовый выход свободных ион-радикалов или направление фотохимической реакции зависит от скорости интеркомбинационной конверсии в паре (т. е. от скорости изменения спина неспаренного электрона одного из радикалов) вследствие либо спин-орбитального (СОВ),¹⁰ либо сверхтонкого взаимодействий (СТВ).¹¹ Эти взаимодействия обеспечивают примешивание синглетной (триплетной) конфигурации к триплетному (синглетному) состоянию пары

$$\phi^T[D^+ \dots A^-] = \phi^3[D^+ \dots A^-] +$$

$$+ \alpha \phi^1[D^+ \dots A^-]$$

или

$$\phi^S[D^+ \dots A^-] = \phi^1[D^+ \dots A^-] +$$

$$+ \alpha \phi^3[D^+ \dots A^-].$$

Вероятность интеркомбинационной конверсии в ион-радикальной паре определяется вкладом синглетного (триплетного) состояния α^2 , где

$$\alpha = \frac{\int \phi^1[D^+ \dots A^-] H_n \phi^3[D^+ \dots A^-]}{{}^1E - {}^3E} \quad (2)$$

Здесь ${}^1E - {}^3E$ – расстояние между уровнями энергий "чистых"

S- и T- состояний в ион-радикальной паре; $H_n = H_{\text{СОВ}}$ и $H_{\text{СТВ}}$ ($H_{\text{СОВ}}$ и $H_{\text{СТВ}}$ – операторы спин-орбитального и сверхтонкого взаимодействий соответственно)

$$H_{\text{СОВ}} = \sum_i \xi_i \rho_i \bar{l}_i \bar{S}_i,$$

$$H_{\text{СТВ}} = \sum_i a_i \bar{S}_i \bar{I}_i,$$

где ξ_i – константа СОВ для i -го атома $\bar{l}_i$ – его азимутальное квантовое число; ρ_i и $\bar{S}_i$ – плотность и спин неспаренного электрона на i -м атоме, a_i – константа СТВ; $\bar{I}_i$ – спин i -го ядра. Согласно¹¹

$${}^1E - {}^3E = 2J_0 \exp[-(R - R_0)],$$

где $J_0 \exp(-R_0) \simeq 1,5$ эВ – энергия обменного взаимодействия между ион-радикалами, находящимися на ван-дер-ваальсовом расстоянии R_0 , R – расстояние между ион-радикалами в паре (А).

Как следует из формулы (2), интеркомбинационная конверсия реализуется при таких расстояниях между ион-радикалами, при которых соблюдается соотношение

$${}^1E - {}^3E \leq \int \phi^1[D^+ \dots A^-] H_n \phi^3[D^+ \dots A^-].$$

Таким образом, для СОВ и СТВ интеркомбинационная конверсия протекает с наибольшей вероятностью при следующих условиях:

$$2J_0 \exp[-(R - R_0)] \simeq \sum_i \xi_i \rho_i$$

и

$$2J_0 \exp[-(R - R_0)] \simeq \sum_i \alpha_i. \quad (3)$$

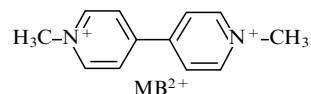
В полимерных средах, где разделение ион-радикальных компонентов может быть затруднено, вероятность $S \rightarrow T$ - или $T \rightarrow S$ -конверсии возрастает с ростом ξ_i и α_i .

1. Спин-орбитальное взаимодействие

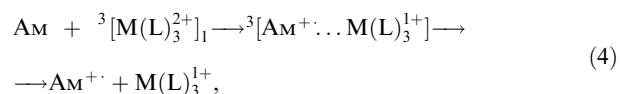
Константа спин-орбитального взаимодействия ξ_i возрастает с увеличением заряда ядра (Z_i), с которым взаимодействует неспаренный электрон

$$\xi_i = \sum_i \frac{Z_i^4}{n_i^3}$$

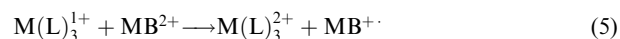
Здесь n_i – главное квантовое число i -го атома. В жидкофазных системах донор–акцептор–сенситизатор, где донором являются амины (Ам), акцептором – метилвиологен (MB^{2+})



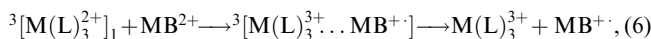
и сенситизатором – металлоорганические комплексы $M(L)_3^{2+}$ ($M^{2+} = Ru^{2+}, Os^{2+}$, L – бипиридил (bipy) или другие лиганды), перенос электрона осуществляется с участием триплетно-возбужденного сенситизатора. Равновесный потенциал восстановления MB^{2+} , $E_{1/2}(MB^{+ \cdot}/MB^{2+})$, равен -0.44 В относительно нормального водородного электрода (н.в.э.).¹² В зависимости от потенциала окисления донора, $E_{1/2}(Am^+/Am^{\cdot+})$, возможны два направления переноса электрона. По одному направлению первичной является реакция



а вторичной



По другому направлению первичной является реакция



а вторичной



Свободная энергия реакций (4)–(7) рассчитывается соответственно по формулам:

$$\Delta G(4) = eE_{1/2} \left(\frac{\text{Am}}{\text{Am}^{+\cdot}} \right) - eE_{1/2} \left(\frac{\text{M}(\text{L})_3^{1+}}{^3[\text{M}(\text{L})_3^{2+}]_1} \right)$$

$$\Delta G(5) = eE_{1/2} \left(\frac{\text{M}(\text{L})_3^{1+}}{\text{M}(\text{L})_3^{2+}} \right) - eE_{1/2} \left(\frac{\text{MB}^{+\cdot}}{\text{MB}^{2+}} \right)$$

$$\Delta G(6) = eE_{1/2} \left(\frac{^3[\text{M}(\text{L})_3^{2+}]_1}{\text{M}(\text{L})_3^{3+}} \right) - eE_{1/2} \left(\frac{\text{MB}^{+\cdot}}{\text{MB}^{2+}} \right)$$

$$\Delta G(7) = eE_{1/2} \left(\frac{\text{Am}}{\text{Am}^{+\cdot}} \right) - eE_{1/2} \left(\frac{\text{M}(\text{L})_3^{3+}}{\text{M}(\text{L})_3^{3+}} \right)$$

Рассмотрим в качестве примера систему, где сенсibilизатором служит бипиридилный комплекс рутения. Соответствующие потенциалы восстановления и окисления триплетно-возбужденного комплекса рутения $^3[\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}]_1$ составляют

$$E_{1/2} \left(\frac{\text{Ru}(\text{bipy})_3^{1+}}{^3[\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}]_1} \right) = E_{1/2} \left(\frac{\text{Ru}(\text{bipy})_3^{1+}}{\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}} \right) + \frac{E(^3[\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}]_1)}{e} = -1.27 + 2.1 = 0.83 \text{ В (н.в.э.)} \quad (8a)$$

и

$$E_{1/2} \left(\frac{^3[\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}]_1}{\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}} \right) = E_{1/2} \left(\frac{\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}}{\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}} \right) - \frac{E(^3[\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}]_1)}{e} = 1.27 - 2.1 = -0.83 \text{ В (н.в.э.)}, \quad (8б)$$

где $E_{1/2}[\text{Ru}(\text{bipy})_3^{1+}/\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}]$, $E_{1/2}[\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}/\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}]$ – равновесные потенциалы восстановления и окисления $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ в основном состоянии соответственно, $E(^3[\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}]_1)$ – расстояние от основного до триплетно-возбужденного уровня сенсibilизатора.

Реакции (4), (5) будут энергетически выгодны только в случае использования в качестве доноров соединений с равновесными потенциалами окисления $E_{1/2} = (\text{Д}/\text{Д}^{+\cdot}) < 0.83 \text{ В (н.в.э.)}$ (см. (8a)), для которых свободные энергии $\Delta G(4)$ и $\Delta G(5)$ имеют отрицательные значения. К таким донорам относятся ароматические амины: тетраметил-*n*-фенилендиамин ($E_{1/2}(\text{Am}/\text{Am}^{+\cdot}) = 0.16 \text{ В}$), дифенил-*n*-фенилендиамин (0.36 В), тетраметилбензидин (0.49 В), фенотиазин (0.53 В), β -нафтиламин (0.64 В),¹³ а также антрацен, 9-метилантрацен и 9-бромантрацен.¹² Если же в качестве доноров используются такие соединения, как этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТК) и триэтанолламин (ТЭОА), имеющие $E_{1/2} = (\text{Д}/\text{Д}^{+\cdot}) = 1.0$ и 0.9 В (н.в.э.) , то реакция (4) будет характеризоваться положительной свободной энергией: $\Delta G(4) = +0.16$ и $+0.06 \text{ эВ}$ соответственно. В этом случае энергетически более выгодно протекание реакций (6) и (7), поскольку в обеих реакциях ΔG будет иметь отрицательные значения (см. (8б)).

$$\Delta G(6) = -0.83 - eE_{1/2} \left(\frac{\text{MB}^{+\cdot}}{\text{MB}^{2+}} \right) = -0.83 + 0.44 = -0.39 \text{ эВ}$$

и

$$\Delta G(7) = eE_{1/2} \left(\frac{\text{Д}}{\text{Д}^{+\cdot}} \right) - 1.27 = \begin{matrix} 1.0 - 1.27 = -0.27 \text{ эВ (для ЭДТК)} \\ \updownarrow \\ 0.9 - 1.27 = -0.37 \text{ эВ (для ТЭОА)} \end{matrix}$$

Квантовый выход свободных катион-радикалов $\text{Д}^{+\cdot}$ и $\text{MB}^{+\cdot}$, избежавших рекомбинации в парах, зависит от ряда причин: пути реакции, химической структуры сенсibilизатора и донора. В качестве примеров можно привести ряд систем.

1) В системах, состоящих из доноров Ам, сенсibilизаторов $\text{M}(\text{L})_3^{2+}$ (где $\text{M}^{2+} = \text{Ru}^{2+}$ или Os^{2+}) и акцептора MB^{2+} , квантовый выход достигает 1, если протекает первичная реакция (4), и составляет 0.2 ± 0.07 при протекании первичной реакции (6).^{12, 13} Согласно разработанным представлениям, такое снижение квантового выхода обусловлено увеличением вероятности интеркомбинационной $T \rightarrow S$ -конверсии в ион-радикальной паре и, следовательно, возрастанием скорости обратной реакции при переходе от пар $^3[\text{Am}^{+\cdot} \dots \text{M}(\text{L})_3^{1+}]$ (см. реакцию (4)), в которых перешедший от Ам на металлокомплекс электрон сосредоточен на лигандах и константа спин-орбитального взаимодействия не превышает $\xi = 76 \text{ см}^{-1}$, к парам $^3[\text{M}(\text{L})_3^{3+} \dots \text{MB}^{+\cdot}]$. В последнем случае неспаренный электрон взаимодействует с орбиталями центрального тяжелого атома, имеющего константу спин-орбитального взаимодействия $\xi = 1100 - 1350 \text{ см}^{-1}$ (Ru^{2+}) или 3000 см^{-1} (Os^{2+}).¹⁴

2) $T \rightarrow S$ -Конверсия в ион-радикальных парах ответственна за низкий квантовый выход (~ 0.01) свободных катион-радикалов $\text{MB}^{+\cdot}$ и $\text{Д}^{+\cdot}$ в системах, содержащих в качестве сенсibilизатора набор ксантовых красителей, в состав которых входят тяжелые атомы иода ($\xi = 5060 \text{ см}^{-1}$).^{15, 16}

3) Квантовый выход свободных катион-радикалов $\text{Д}^{+\cdot}$ и $\text{MB}^{+\cdot}$ в реакциях (4), (5) снижается от 1 до 0.74 при замене таких доноров, как антрацен или 9-метилантрацен на 9-бромантрацен и до 0.3 при последующем добавлении CH_3I в растворитель (смесь CH_3CN с CH_2Cl_2).¹² Такое снижение авторы объяснили влиянием тяжелых атомов брома ($\xi = 2640 \text{ см}^{-1}$) и иода ($\xi = 5060 \text{ см}^{-1}$).

4) В системах, содержащих в качестве доноров ЭДТК или ТЭОА, в качестве акцепторов – метилвиологен, в качестве сенсibilизаторов – комплексы Ru^{2+} , Os^{2+} , Cu^{1+} или набор ксантовых красителей,^{15, 16} увеличение квантового выхода ион-радикалов $\text{Д}^{+\cdot}$, избежавших рекомбинации в парах, в 3–80 раз было достигнуто введением таких соединений, как анион 9-карбоксилатантрацена (AA^-) или 9-метилантрацен.^{12, 15–17} Эти соединения являются эффективными акцепторами триплетной энергии фотовозбужденного сенсibilизатора и в триплетно-возбужденном состоянии участвуют в последующих редокс-реакциях (6), (7) с образованием триплетных пар $^3[\text{AA}^{\cdot-} \dots \text{MB}^{+\cdot}]$, не содержащих в своем составе тяжелых атомов.

5) В светочувствительной ЭДА-композиции, состоящей из поливинилэтильной (ПВЭ) матрицы, в которой растворены донор – дифенилбензиламин (ДФБА) ($E_{1/2}(\text{ДФБА}/\text{ДФБА}^{+\cdot}) = 0.98 \text{ В}$ относительно насыщенного каломельного электрода (наск.э.) или 0.74 В (н.в.э.)), и акцептор – гексабромдиметилсульфон (ГБМС), сенсibilизированное красителями (C^+) образование окрашенного продукта (OP^+) происходит по реакции¹⁸

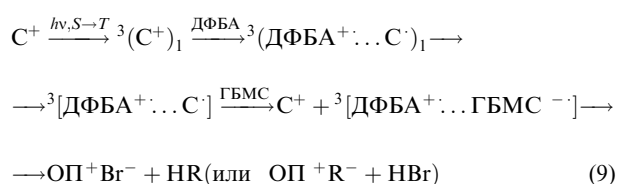
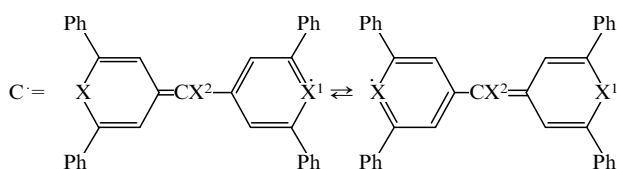


Таблица 1. Равновесные редокс-потенциалы ($E_{1/2}(\text{Ox})$ и $E_{1/2}(\text{Red})$), измеренные относительно насыщенного каломельного электрода), положение максимумов поглощения оптических спектров (λ_{max}) сенсibiliзирующих красителей (C^+), квантовый выход (η_0) N,N-дифенил-фенилметилениминий бромида (по реакции (9)) в композиции, состоящей из ПВЭ, ДФБА, ГБМС и C^+

Краситель (C^+)	$E_{1/2}(\text{Ox})$, В	$E_{1/2}(\text{Red})$, В	λ_{max} , нм	η_0
2,2',6,6'-Тетрафенилпирилометинцианин перхлорат ($\text{X} = \text{X}^1 = \text{O}, \text{X}^2 = \text{H}$)	1.2 ^a	-0.65 ^a	571	0.12
2,2',6,6'-Тетрафенилтиопирилометинцианин перхлорат ($\text{X} = \text{O}, \text{X}^1 = \text{S}, \text{X}^2 = \text{H}$)	1.15 ^a	-0.55 ^a	596	0.02
2,2',6,6'-Тетрафенилпирилобромметинцианин перхлорат ($\text{X} = \text{X}^1 = \text{O}, \text{X}^2 = \text{Br}$)	1.7	~0	620	0.09
2,2',6,6'-Тетрафенилдитиопирилометинцианин перхлорат ($\text{X} = \text{X}^1 = \text{S}, \text{X}^2 = \text{H}$)	1.08 ^a	-0.46 ^a	630	0.00

^a Редокс-потенциалы красителей взяты из работы ²¹

Здесь $\text{ОП}^+\text{Br}^-$ – N,N-дифенилфенилметилениминий бромид, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}^+=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \text{ Br}^-$, имеющий $\lambda_{\text{max}} = 665$ нм, $\text{HR} = \text{H}[\text{CBr}_2-\text{SO}_2-\text{CBr}_3]$.¹⁹ В случае красителей, приведенных в табл. 1, в ходе реакции (9) образуется пара $^3[\text{ДФБА}^+\dots\text{C}^+]$, при этом в радикале C^+ неспаренный электрон сосредоточен на атомах X^1 и X . Показанное в табл. 1 снижение квантового выхода образования ОП⁺ по реакции (9) при переходе от кислород- к серосодержащим красителям было объяснено²⁰ соответствующим увеличением скорости обратной реакции за счет ускорения $T \rightarrow S$ -конверсии в паре $^3[\text{ДФБА}^+\dots\text{C}^+]$ при возрастании константы спин-орбитального взаимодействия от 113–130 см^{-1} для атома О до 382 см^{-1} для S. Неспаренный электрон при этом слабо взаимодействует с H-атомом или тяжелым атомом брома в центральной метиновой группе красителя.



2. Сверхтонкое взаимодействие

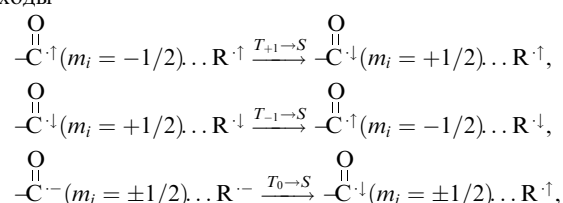
Сверхтонкое взаимодействие делает разрешенными такие $S \rightarrow T$ - и $T \rightarrow S$ -переходы, при которых не изменяется суммарное магнитное квантовое число M_z электронно-ядерной системы

$$M_z = M_s(1) + M_s(2) + \sum_i m_i(1) + \sum_k m_k(2)$$

где $M_s(1)$ и $M_s(2)$ – магнитные квантовые числа неспаренных электронов 1 и 2 в паре; $m_i(1)$ и $m_k(2)$ – магнитные квантовые числа ядер, на которые распространяется плотность неспаренных электронов 1 и 2 соответственно.

На примере дибензилкетона (ДБК) рассмотрим,¹¹ как влияет СТВ на скорость рекомбинации компонентов триплетной пары. Это влияние проявляется в фотохимическом обогащении ДБК изотопом ^{13}C . Процесс обусловлен тем, что ДБК диссоциирует из триплетно-возбужденного состояния на радикалы, формирующие радикальную пару $^3[\text{R}-\dot{\text{C}}(\text{O})\dots\text{R}]$, где $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$. Триплетные пары преимущественно распадаются с образованием продуктов расщепления ДБК, если содержат в составе группы $\text{R}-\dot{\text{C}}(\text{O})$ изотоп ^{12}C , но взаимно рекомбинируют с образованием исходного ДБК, если в этой группе содержится изотоп ^{13}C . Эффект обусловлен тем, что в отличие от ^{12}C изотоп ^{13}C (естественное содержание которого составляет 1.1%) обла-

дает магнитным моментом ($I = 1/2$), и вследствие сверхтонкого взаимодействия становятся разрешенными $T \rightarrow S$ -переходы



что делает возможной рекомбинацию радикальной пары. (Вертикальными стрелками обозначено направление спина электрона.)

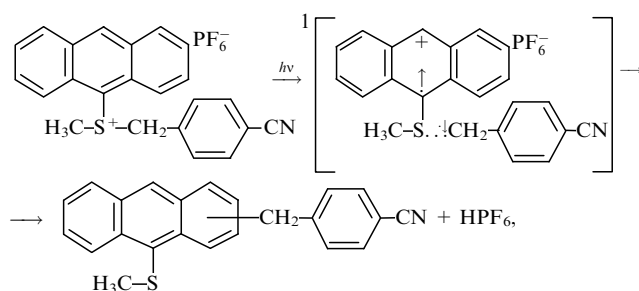
В общем случае вероятность $T \rightarrow S$ -переходов определяется суммой констант СТВ ¹¹

$$a^2 = \left[\sum_i a_i^2(1) + \sum_k a_k^2(2) \right] t,$$

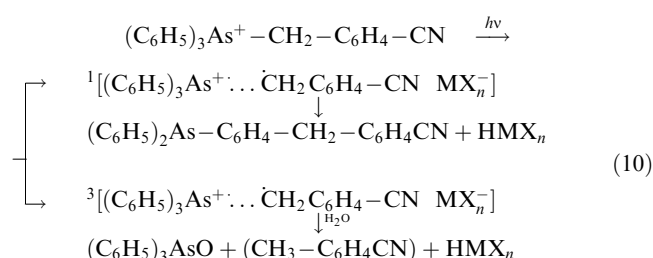
где t – время СТВ.

С целью создания фоторезистов, действие которых основано на кислотном фотокатализе, было синтезировано большое число ониевых солей, таких как арилдиазониевые ($\text{ArN}_2^+ \text{MX}_n^-$), арилодониевые ($\text{Ar}_2\text{I}^+ \text{MX}_n^-$), арилсульфониевые ($\text{Ar}_3\text{S}^+ \text{MX}_n^-$), ариламмониевые, арилфосфониевые, ариларсониевые ($\text{Ar}_4\text{M}'^+ \text{MX}_n^-$, $\text{M}' = \text{N}, \text{P}, \text{As}$ соответственно). Здесь $\text{MX}_n^- = \text{PF}_6^-, \text{AsF}_6^-, \text{BF}_4^-$ и др. При фотовозбуждении ониевой соли, спектрального сенсibiliзатора или комплекса с переносом заряда между дополнительно введенным органическим донором (RH) и акцептором (ониевой солью) происходит реакция, сопровождающаяся возникновением кислот Льюиса MX_{n-1} или Бренстеда HMX_n , которые вызывают деструкцию цепей или сшивание полиэфиров. Направление таких фотохимических реакций определяется сверхтонким взаимодействием,^{22, 23} поскольку в образующейся в первичном акте синглетной радикальной паре $S \rightarrow T$ -интеркомбинационная конверсия конкурирует с реакцией между радикалами. Так, фотолиз солей сульфония, арсония и фосфония протекает по-разному,²² что связано с ростом константы СТВ при переходе от сульфония ($a(^{32}\text{S}) = 0$ Э) к арсонию ($a(^{75}\text{As}) = 4.65$ Э) и далее к фосфонию ($a(^{31}\text{P}) = 306$ Э). Если продукты фотолиза солей сульфония образуются в результате внутримолекулярной перегруппировки через синглетное состояние пары,^{22, 23} то фотолиз солей арсония протекает как через синглетное, так и через триплетное состояние пары,²² а соли аммония и фосфония подвергаются фотолизу только через триплетное состояние, поскольку в этом случае преобладает $S \rightarrow T$ -конверсия, в результате которой образуется триплетная радикальная пара. При этом внутримолекулярная перегруппировка становится запрещенной по спину

и для образования HMX_n требуется участие молекулы среды. Например, в случае гексафторфосфата 9-антрилметил-*n*-цианобензилсульфония в результате фотовозбуждения 9-антрильного хромофора происходит перенос заряда с сульфоницевого фрагмента и последующая перегруппировка внутри пары²³



а в солях арсония протекают реакции

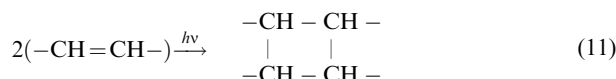


Следует ожидать высокой скорости $S \rightarrow T$ -конверсии в радикальных парах солей иодония по механизмам как спин-орбитального, так и сверхтонкого взаимодействий и преимущественного протекания нижней ветви реакции (10), поскольку для атома иода характерны высокие константы спин-орбитального и сверхтонкого взаимодействий.

III. Процессы усиления скрытого изображения

1. Высокочувствительные фоторезисты, основанные на [2 + 2]-фотоприсоединении

В хорошо известных фоторезистах – поливинилциннаматах (ПВЦ) и родственных соединениях $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$ хромофор R включает группу $-\text{CH}=\text{CH}-$, ответственную за фотосшивание полимерных цепей по механизму [2 + 2]-фотоциклоприсоединения.²



В результате этой реакции экспонированная полимерная пленка не удаляется с подложки в течение всего времени растворения (в органических растворителях) неэкспонированных участков.

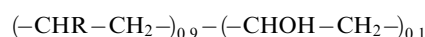
[2 + 2]-Фотоциклоприсоединение в ПВЦ осуществляется через синглетно- и триплетно-возбужденные состояния хро-

Таблица 2. Время жизни триплетного возбуждения (τ), квантовый выход образования циклобутанового кольца (η_0) и светочувствительность $S = 1/H_T$ (относительно ПВЦ) ПВЦ и полимеров 1-3 (данные²⁴)

Полимер	τ , мкс	η_0	S , см ² /мДж
ПВЦ	0.01	0.045	1
1	6.9	0.073	2.5
2	10	0.12	3.3
3	360	0.53	17.5

мофоров R при их собственном фотовозбуждении. Процесс протекает более эффективно в условиях передачи триплетной энергии от фотовозбужденного спектрального сенсибилизатора на R. При случайном взаимном расположении хромофоров в соседних цепях ПВЦ ($\text{R} = -\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$) квантовый выход циклобутановых колец по реакции (11) составляет $\eta_0 \approx 0.045$, а экспозиция, соответствующая началу гелеобразования, равна $H_T \approx 700$ мДж/см². В последние годы с целью увеличения светочувствительности фоторезистов большое внимание уделяется синтезу новых полимеров с увеличенным расстоянием миграции триплетной энергии,²⁴ а также синтезу таких соединений, в которых циннамоильные группы формируют агрегаты.^{7, 25, 26}

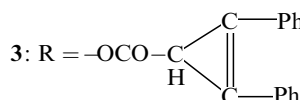
В работе²⁴ сопоставлены время жизни триплетного возбуждения (τ), квантовый выход образования циклобутанового кольца (η_0) и светочувствительность $S = 1/H_T$ (оцененная по отношению к S ПВЦ) ПВЦ и полимеров 1-3.



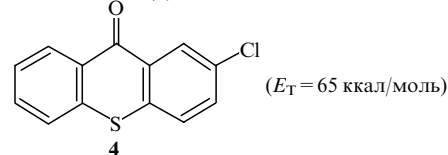
1-3

1: $\text{R} = -\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOC}_2\text{H}_5$;

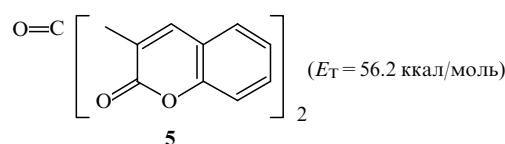
2: $\text{R} = -\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_{10}\text{H}_8$



В качестве сенсибилизатора триплетной энергии использовали 2-хлортиоксантен-9-он (4)

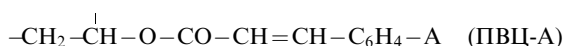
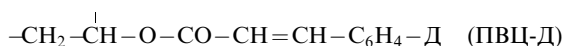


или 3, 3'-карбонил-бис-кумарин (5) (табл.2).



Из табл.2 видно, что при переходе от ПВЦ к полимеру 3 продолжительность жизни триплетного возбуждения увеличивается более, чем на 4 порядка. Это обуславливает увеличение S в 17.5 раз, т.е. снижение H_T до 40 мДж/см².

С целью получения межмолекулярно-связанных хромофорных групп были синтезированы поливинилциннаматы $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{RX})-$, в хромофорной группе (RX) которых содержится фрагмент X с донорными (ПВЦ-Д) или акцепторными (ПВЦ-А) свойствами.^{25, 26}



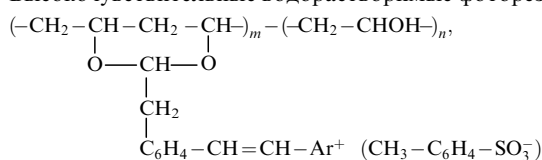
В табл.3 приведены квантовые выходы общего расходования двойных связей (η') и межмолекулярных сшивок (η''), а также H_T для различных сочетаний ПВЦ-Д и ПВЦ-А в отсутствие сенсибилизатора и при фотовозбуждении сенсибилизатора 3,3-карбонил-бис-кумарина.^{25, 26} Из таблицы видно, что относительная эффективность гелеобразования, которая может быть оценена по соотношению η''/η' , увеличивается по мере увеличения донорно-акцепторного взаимодействия от 0.18 для чистого ПВЦ до 0.82 для пары

Таблица 3. Влияние донорно-акцепторного взаимодействия на основные характеристики фоторезистов на основе ПВЦ

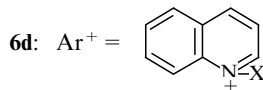
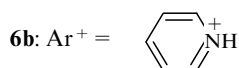
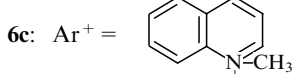
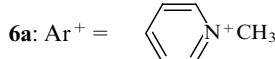
Полимеры	η'	η''	H_f , мДж/см ²
Без сенсibilизатора, $\lambda = 300$ нм			
ПВЦ	0.28	0.05	700
ПВЦ–CO–OCH ₃ /ПВЦ–Cl	0.28	0.03	~1160
ПВЦ–CH ₃ /ПВЦ	0.245	0.085	410
ПВЦ/ПВЦ–Cl	0.1265	0.1	350
ПВЦ–OCH ₃ /ПВЦ	0.32	0.13	270
ПВЦ–CH ₃ /ПВЦ–CO–OCH ₃	0.27	0.125	280
ПВЦ–OCH ₃ /ПВЦ–Cl			
100:0	–	0.06	–
50:50	0.28	0.23	152
0:100	–	0.02	–
В присутствии сенсibilизатора (6 вес. %), $\lambda = 400$ нм			
ПВЦ–OCH ₃ /ПВЦ–Cl			
100:0	–	0.08	–
50:50	–	0.58	62
0:100	–	0.02	–

ПВЦ–OCH₃/ПВЦ–Cl (50:50). Вследствие этого при переходе от гомополимера ПВЦ к эквимольной смеси полимеров ПВЦ–OCH₃/ПВЦ–Cl уменьшается также значение H_f от 700 до 152 и 62 мДж/см² в несенсибилизированной и сенсибилизированной системах соответственно.

Высокочувствительные водорастворимые фоторезисты



6a-d



действие которых основано на [2+2]-фотоциклоприсоединении, были предложены в работах.^{27, 28} Способность к образованию агрегатов обуславливает высокую чувствительность этих фоторезистов даже при низкой концентрации хромофорных групп:

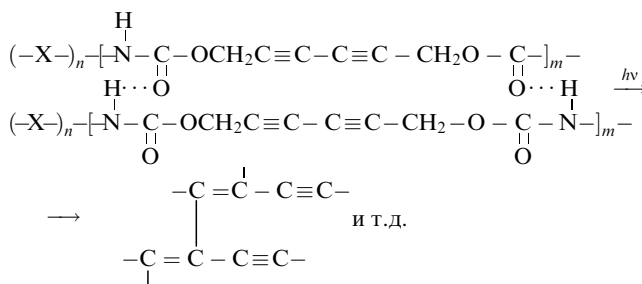
Полимер	$m/n, \%$	H_f , мДж/см ²
6a	2.2	~12
6b	2.5	~10

На примере полимера **6c** показано,^{27, 28} что депротонирование хинолиновой группы обработкой в органическом растворителе, содержащем амины, т.е. ее преобразование из акцепторной в донорную, приводит к 100-кратному увеличению H_f , а также к смещению максимума длинноволнового оптического поглощения из положения 420 в 360 нм. В связи с этим предложено применять малочувствительный полимер и очувствлять его непосредственно перед экспозицией обработкой в растворителях, содержащих кислоту. Достижимая при этом светочувствительность зависит от природы кислоты²⁸ и возрастает в ряду $\text{HCl} : \text{HPO}_3 : \text{HClO}_4 : \text{H}_2\text{SO}_4 : p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ в отношении 1 : 21 : 71 : 100 : 101.

Межмолекулярные взаимодействия в основном состоянии в линейных полиэфирах строения $-\text{CO}-\text{C}(\text{CN})=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCH}=\text{C}(\text{CN})-\text{CO}-\text{O}-[(\text{CH}_2)_2-\text{O}]_3-$ обеспечивают их высокую светочувствительность ($H_f = 1.6$ мДж/см²).²⁹

Предполагается,^{30, 31} что в блок-сополимерах диацетиленов с полиуретанами, полиэфирами и полиамидами водородные связи ответственны за образование стопок из цепей, со-

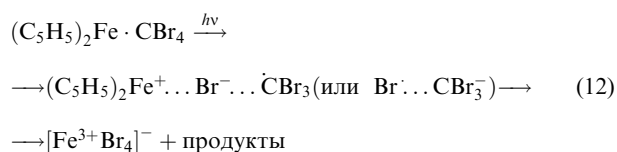
держащих диацетиленовые фрагменты. Свет, действующий в полосе поглощения диацетилена (≤ 400 нм), инициирует цепную реакцию сшивания соседних ацетиленовых групп с образованием разветвленной системы сопряженных связей. Эта реакция эффективно протекает при прогреве экспонированной пленки (80°C, 10 мин)



Наибольшей чувствительностью ($H_f = 0.5$ мДж/см² при содержании диацетиленовых групп 30 вес.%) обладают сополимеры на основе алифатических полиуретанов. Это связано с гибкостью цепей, способствующих образованию стопок из жестких диацетиленовых фрагментов, а также с отсутствием групп, которые имеют оптическое поглощение в области поглощения диацетиленового хромофора.

2. Автокатализ

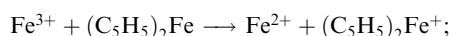
Типичным примером композиции, в которой катализатор образуется в результате фотохимической реакции непосредственно из светочувствительных компонентов, является система, включающая полимерную матрицу и растворенные в ней донор $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ и акцептор CBr_4 . За светочувствительность композиции отвечает донорно-акцепторный комплекс $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe} \cdot \text{CBr}_4$, максимум оптического поглощения которого лежит в области 370–400 нм. Фотовозбуждение комплекса приводит к его диссоциативному распаду^{5, 32, 33}



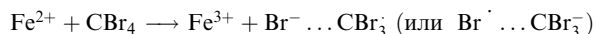
с образованием катиона ферриция $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^+$, который при взаимодействии со свободным радикалом CBr_3 преобразуется в тетрабромферрат(III)-анион $[\text{Fe}^{3+}\text{Br}_4]^-$ с харак-

терными полосами оптического поглощения $\lambda_{\max} = 397$ и 472 нм, ответственными за коричневую окраску.

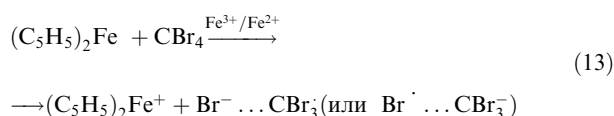
В работе³⁴ было обнаружено, что нагревание экспонированного слоя при $70-100^\circ\text{C}$ обеспечивает проявление скрытого изображения. Было установлено,^{5, 34, 35} что ключевым моментом в этом процессе является образование трехвалентного железа, вступающего в термическую реакцию³⁶



далее следует перенос заряда:



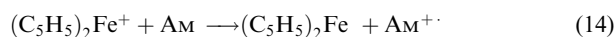
Таким образом, возникающая в результате освещения пара $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ является катализатором термического переноса электрона между донорным и акцепторным компонентами. Суммарный процесс можно записать следующим образом:



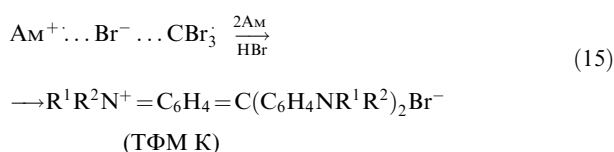
Далее повторяются термические стадии фотохимической реакции (12).

В работе³⁷ проведен анализ факторов, ограничивающих коэффициент усиления вследствие параллельного протекания фотоиницированного автокаталитического процесса (13) и темнового термического переноса электрона в комплексе $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe} \cdot \text{A}$, где $\text{A} = \text{CBr}_4$ или галогенпроизводные органических соединений различного строения. Установлено, что основные стадии автокаталитического процесса (13) включают диффузионно-контролируемые реакции, поэтому определяющими факторами являются размеры акцептора и сегментальная подвижность полимерных цепей при повышенных температурах. Первичный квантовый выход η_0 окрашенного продукта (по реакции (12)) составляет $0.05-0.1$ независимо от природы акцептора. Показано, что при использовании полистирольной матрицы наибольший коэффициент усиления (~ 6000) достигается в случае CBr_4 . При замене CBr_4 на $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{CBr}_3$ значение коэффициента усиления снижается до 450.

В работах³⁸⁻⁴¹ были изучены композиции, которые в дополнении к донору ферроцену содержали ароматические амины (Ам): дифениламин (ДФА), ДФБА и дибензиланилин (ДБА). Было установлено, что в результате фотовозбуждения комплекса $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe} \cdot \text{CBr}_4$ и последующего нагревания композиции до $60-100^\circ\text{C}$ происходит автокаталитическое накопление не только продуктов распада ферроцена, но и трифенилметанового красителя (ТФМ К), образующегося из Ам, ответственного за поглощение при $\lambda_{\max} = 605$ нм. Предполагено,^{40, 41} что в этом случае имеет место перезарядка



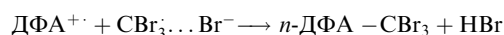
и последующие термические реакции катион-радикала $\text{Ам}^{+\cdot}$ и $\text{Br}^- \dots \text{CBr}_3 \cdot$



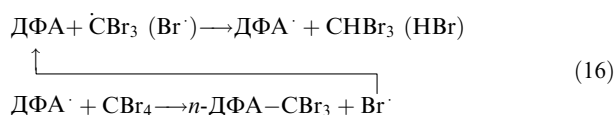
В условиях фотовозбуждения комплекса $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe} \cdot \text{CBr}_4$ в присутствии аминов установлено,³⁸ что ДФА в значительно большей степени, чем ДФБА и ДБА, ингибирует автокаталитическое накопление $[\text{Fe}^{3+}\text{Br}_4]^-$. Наиболее вероятно, что ингибирование обусловлено процессом перезарядки (14), скорость которого определяется природой ароматического амина. Действительно, потенциалы ионизации ферроцена

($I_D = 6.88$ эВ⁴²), ДФА (7.2 эВ⁴³), ДФБА и ДБА (~ 7.5 и 7.55 эВ²⁰) соответствуют свободной энергии активации процесса (14): $\Delta G_1 = 7.2 - 6.88 = 0.32$ эВ для ДФА, $\Delta G_2 = 7.5 - 6.88 = 0.62$ эВ для ДФБА и $7.55 - 6.88 = 0.67$ эВ для ДБА. Отсюда следует, что константа скорости реакции (14) с участием третичных аминов ДФБА и ДБА в $\exp[(\Delta G_2 - \Delta G_1)/kT]$ раз, т.е. на ~ 5 порядков меньше, чем в случае ДФА. Однако экспериментально установлено, что скорость реакции образования окрашенных продуктов из третичных аминов ДФБА и ДБА совпадает с измеренной для вторичного амина ДФА. Наиболее вероятно, что окрашенные продукты из третичных аминов ДФБА и ДБА и вторичного амина ДФА образуются по разным каналам.

Известно, что при фотовозбуждении комплексов между ДФА и CBr_4 осуществляется перенос электрона с донорного на акцепторный компонент с образованием ион-радикалов $\text{CBr}_3 \cdot \dots \text{Br}^-$ и $\text{ДФА}^{+\cdot}$ и продуктов их взаимодействия⁴⁴

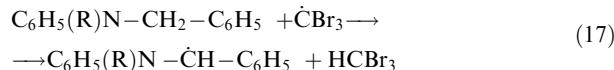


В работах^{45, 46} предполагается протекание цепного свободнорадикального процесса

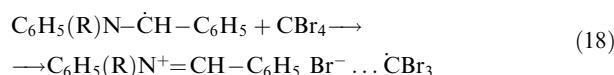


приводящего к усилению скрытого изображения. Взаимодействие $\text{ДФА}-\text{CBr}_3$ с ДФА обеспечивает образование ТФМ К.

При взаимодействии третичных аминов с радикалом $\cdot\text{CBr}_3$ происходит отрыв атома водорода из α -положения по отношению к атому азота⁴⁷

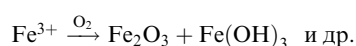


α -Радикалы $\text{R}_2\text{N}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{R}$ обладают сильными донорными свойствами и передают электрон акцептору в темновых реакциях.^{48, 49} На этом основании можно предполагать протекание цепного процесса, включающего образование окрашенного продукта $\text{ОП}^+ \text{Br}^-$ (см. (9))



и его последующее накопление по реакциям (17) и (18). Продукт $\text{ОП}^+ \text{Br}^-$ при нагревании реагирует с амином и другими компонентами слоя с образованием соединений типа ТФМ К.^{19, 50, 51}

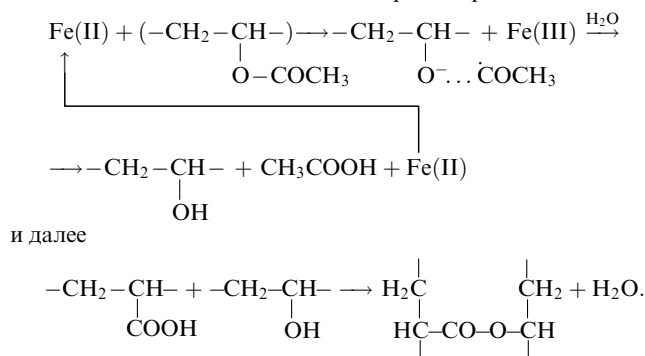
Молекулярный кислород снижает скорость автокаталитического накопления окрашенного соединения $[\text{Fe}^{3+}\text{Br}_4]^-$ вследствие его расходования по реакции



В работах^{40, 41} показано, что автокаталитическое усиление скрытого изображения происходит и при комнатной температуре, если в полимерном светочувствительном слое значительно снижено содержание молекулярного кислорода благодаря помещению полимерного слоя между двумя защитными пленками поливинилового спирта (ПВС). Известно,^{52, 53} что ПВС не только препятствует проникновению O_2 из атмосферы, но и адсорбирует растворенный в полимерном слое кислород. Автокаталитическое образование окрашенных продуктов полностью прекращается при удалении верхней защитной пленки ПВС со светочувствительного слоя. Высокие коэффициенты усиления ($\sim 10^4$ в отсутствие кислорода), характерные для этих композиций, обуславли-

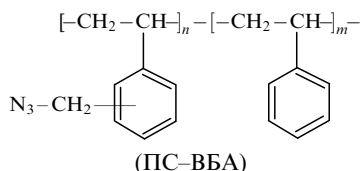
вают их наибольшую светочувствительность ($\sim 0.01 \text{ лк}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) среди бессеребряных фотографических систем.

В сополимере винилацетата и кротоновой кислоты $(-\text{CH}_2-\text{C}(\text{COOH})\text{H})_n(-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OCOCH}_3)\text{H})_m$, содержащем $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ и CBr_4 , в результате экспонирования лазерным излучением 441 или 488 нм, действующим в области поглощения комплекса $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe} \cdot \text{CBr}_4$, и последующего прогрева при $70-90^\circ\text{C}$ образуются сложноэфирные связи, что приводит к значительному снижению растворимости полимерной композиции в водно-щелочных растворах.⁵⁴ Показано,^{54, 55} что образующееся по реакциям (12), (13) двухвалентное железо является катализатором в процессе



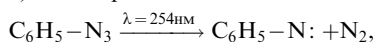
После помещения экспонированной пленки в 2.5%-ный водный раствор $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ неэкспонированные участки в течение 5 мин полностью растворяются, а те участки, которые получили экспозицию $H_T \geq 10 \text{ мДж/см}^2$ ($\lambda = 488 \text{ нм}$), не изменяют своей толщины.

Иницированное светом автокаталитическое разложение характерно и для такого хорошо известного класса фоторезистов, как ароматические азиды. Подробно изучено разветвленное цепное разложение ряда низкомолекулярных азидов,^{8, 56-59} а также слоев из сополимера стирола и винилбензилазида (ПС-ВБА).⁶⁰⁻⁶²

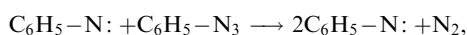


Установлен цепной механизм разложения фенилазида в жидких средах:^{8, 56-59}

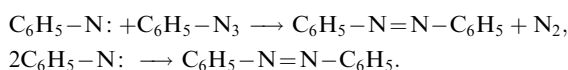
а) иницирование



б) продолжение цепи

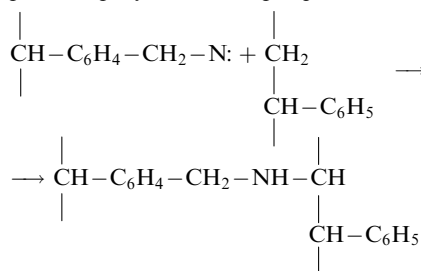


в) обрыв цепи



Начальный квантовый выход $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N} \cdot$, измеренный либо в разбавленных (до 10^{-4} М) растворах при комнатной температуре, либо в замороженных до 77 К органических стеклах, составляет ~ 0.58 . При высоких концентрациях $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}_3$ ($\sim 0.08-0.72 \text{ М}$) при комнатной температуре коэффициент усиления достигает 10^3-10^4 (см.⁸). Эффективность цепного разложения слоев из ПС-ВБА возрастает в условиях фотовозбуждения дополнительно введенных доноров триплетной энергии (тиоксанта, антрацена и их производных).^{60, 61} Азидсодержащие композиции являются негативными фоторезистами, снижение их растворимости в органических средах

обусловлено сшиванием полимерных цепей с участием нитрена, образующегося при фотовоздействии

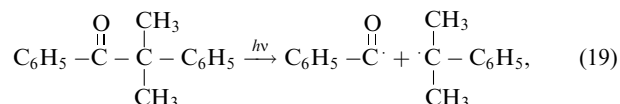


В композиции из ПС-ВБА ($m/n = 14.9\%$) и 2,4-диизопентилтиоксанта (сенсibilизатор) начало гелеобразования соответствует экспозиции $H_T = 45 \text{ мДж/см}^2$ (см.⁶²).

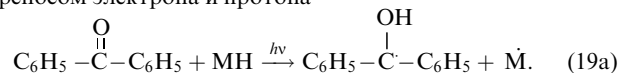
3. Фотосшивание многофункциональных акрилатов

В последние годы большое внимание уделяется фотоиницированному сшиванию многофункциональных олигомерных акрилатов (соединений, содержащих две и более группы $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$). Работы на эту тему недавно подробно обсуждались в обзорных публикациях,⁶³⁻⁶⁶ поэтому ниже будут рассмотрены лишь композиции, предложенные в качестве высокочувствительных фоторезистов для применения в микроэлектронике, при производстве и тиражировании оптических дисков,^{9, 67-69} а также с целью создания микрокапсулированного фотографического материала.⁷⁰

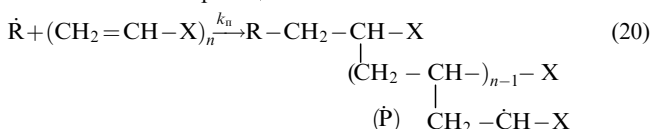
В качестве многофункциональных акрилатов были использованы диакрилаты алифатических полиуретанов, диакрилат полиэпоксисбисфенола А, триакрилат триметилпропана. Фотоинициаторами (И) служили кетоны различного строения: диметилфенилацетофенон, изобутиловый эфир бензоина или бензофенон, фенантрехинон и др. В зависимости от строения инициатора протекает либо прямая фотодиссоциация



либо (в присутствии добавки МН) фоторедокс-процесс с переносом электрона и протона



Образующиеся по реакциям (19) и (19a) свободные радикалы вызывают полимеризацию



и обрыв цепи



Влияние сверхтонкого взаимодействия на скорость рекомбинации радикалов в паре, образующейся по реакциям (19) и (19a), обсуждалось выше (см.раздел II.2).

Квантовый выход радикалов по реакциям (19), (19a) равен ~ 0.1 , как в разбавленных жидких растворах, так и в вязких средах.⁶⁷ При полимеризации монофункциональных акрилатов в любых конденсированных средах обрыв цепи отвечает реакции второго порядка (21). Первый порядок реакции обрыва цепи найден при полимеризации мономеров в микрокапсулах,⁷⁰ когда, по-видимому, преобладает рас-

ходование радикалов в результате преимущественного взаимодействия радикала со стенками капсулы. Первый порядок гибели радикалов $\dot{R}$ обнаружен также при действии интенсивного импульсного лазерного излучения.⁹ В работе⁷¹ на основании анализа кинетики фотополимеризации с использованием фотоинициаторов различной природы высказано предположение, что в случае протекания фоторедокс-реакции (19а) образующиеся радикалы являются одновременно и инициаторами и ингибиторами полимеризации, ответственными за первый порядок расходования $\dot{R}$ по реакции (21а).

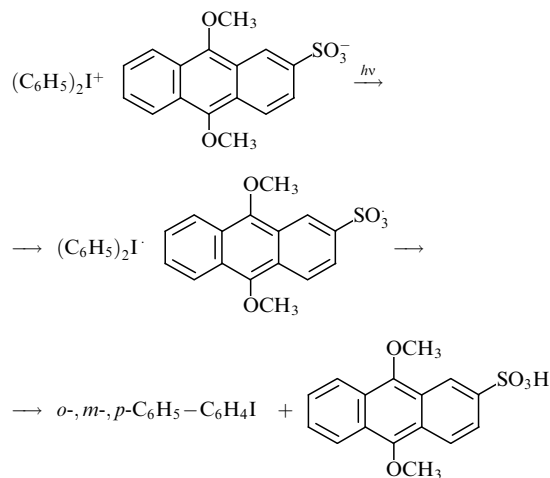
В многофункциональной молекуле полимеризация идет одновременно по нескольким группам и полимерная сетка образуется уже на ранних стадиях превращений. Радикалы, пришитые к сетке, испытывают стерические затруднения для взаимного сближения. В случае диакрилата полиэпоксифенола А кинетическая цепь реакции (20) включает 10^4 – 10^5 сшивок,^{9, 69} что обуславливает высокую светочувствительность системы⁹ ($H_T \simeq 3$ мДж/см²). Молекулярный кислород значительно снижает скорость полимеризации и длину кинетической цепи в том случае, когда используют малоинтенсивные источники света.⁶⁹

4. Химическое усиление скрытого изображения

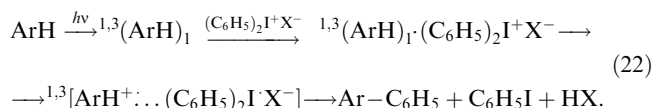
В настоящее время большое внимание уделяется фоторезистам, действие которых основано на фотообразовании кислот и последующем протекании цепных процессов (химическое усиление) полимеризации виниловых мономеров или эпоксидов,^{6, 7, 72–74} катионной поликонденсации и сшивки полимерных цепей (например, новолачной смолы и гексаметоксиметилмеламин),^{75, 76} катионной деполимеризации (деструкция до газообразных продуктов полифталиевого альдегида).^{77–79} Широкое развитие получило направление по созданию фоторезистов на основе полимеров с протекторными группами, которые отрываются под воздействием фотокислоты, что обеспечивает изменение полярности и, следовательно, растворимости полимеров.^{80–84} Конкретные фоторезистивные системы этого типа подробно обсуждались в последние годы в обзорной литературе,^{6, 7, 55} поэтому ниже рассмотрены только принципиальные вопросы, относящиеся к химическому усилению.

Как отмечалось выше (см. раздел II.2), фотокислоты образуются из ониевых солей по реакции (10). Синтезирова-

ны иодониевые соли, в которых светочувствительность обусловлена оптическим поглощением противоаниона.⁸⁵ Кислота образуется в результате фотопереноса электрона по реакции



Подробно изучено разложение ониевых солей в условиях фотовозбуждения органических сенсibilизаторов (красителей или ароматических углеводородов ArH).^{86–90} Перенос электрона осуществляется через стадию формирования эксиплекса, например, для дифенилиодониевой соли



Экспериментально установлено, что для ониевых солей эта реакция эффективно протекает только в том случае, если изменение свободной энергии при переносе электрона составляет $\Delta G(22) \leq -0.43$ эВ.^{86–89}

$$\Delta G(22) = e \left[E_{1/2} \left(\frac{{}^{1,3}(\text{ArH})_1}{\text{ArH}^+} \right) - E_{1/2} \left(\frac{\text{On}^+\text{X}^-}{\text{On}^+\text{X}^-} \right) \right] \text{эВ}.$$

Здесь $E_{1/2} [{}^{1,3}(\text{ArH})_1 / \text{ArH}^+] = E_{1/2}(\text{ArH} / \text{ArH}^+) - {}^{1,3}E_{00}$ и $E_{1/2}(\text{ArH} / \text{ArH}^+)$ – равновесные потенциалы окисления сенсibilизатора соответственно в синглетно-, триплетно-

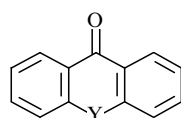
Таблица 4. Свободные энергии ($^S\Delta G$ и $^T\Delta G$, эВ) переноса электрона соответственно от синглетно- и триплетно-возбужденного красителя на ониевую соль

Краситель	$\Delta G(22)$	ΔG , эВ			
		$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+\text{BF}_4^-$ [0.3 В] ^a	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I}^+\text{BF}_4^-$ [-0.16 В] ^a	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{S}^+\text{BF}_4^-$ [-1.06 В] ^a	$\text{Bz}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+\text{BF}_4^-$ [-1.83 В] ^a
Кс $E_{1/2}(\text{Ох}) = 1.41$ В $^3E_{00} = 3.2$ эВ	$^S\Delta G$	-1.91	-1.45	-0.55	0.22
	$^T\Delta G$	-1.7	-1.24	-0.35	0.43
ТКс $E_{1/2}(\text{Ох}) = 1.67$ В $^1E_{00} = 3.14$ эВ $^3E_{00} = 2.8$ эВ	$^S\Delta G$	-1.77	-1.31	-0.41	0.36
	$^T\Delta G$	-1.43	-0.97	-0.07	0.7
Ак $E_{1/2}(\text{Ох}) = 1.5$ В $^1E_{00} = 2.95$ эВ $^3E_{00} = 2.6$ эВ	$^S\Delta G$	-1.75	-1.29	-0.39	0.38
	$^T\Delta G$	-1.4	-0.94	-0.04	0.73
МАк $E_{1/2}(\text{Ох}) = 1.46$ В $^1E_{00} = 2.92$ эВ $^3E_{00} = 2.6$ эВ	$^S\Delta G$	-1.76	-1.3	-0.4	0.37
	$^T\Delta G$	-1.44	-0.98	-0.08	0.69

^a В квадратных скобках даны равновесные потенциалы восстановления ониевых солей

возбужденном и основном состояниях по реакциям ${}^{1,3}(\text{ArH})_1 \rightleftharpoons \text{ArH}^{+\cdot} + e^-$ и $\text{ArH} \rightleftharpoons \text{ArH}^{+\cdot} + e^-$; ${}^{1,3}E_{00}$ – расстояние от основного до реакционноспособного синглетного или триплетного уровня сенсибилизатора; $E_{1/2}(\text{On}^+\text{X}^-/\text{On}^+\text{X}^-)$ – равновесные потенциалы восстановления ониевых солей по реакции $\text{On}^+\text{X}^- = \text{On}^+\text{X}^- + e^-$ (даны в табл.4 в квадратных скобках).

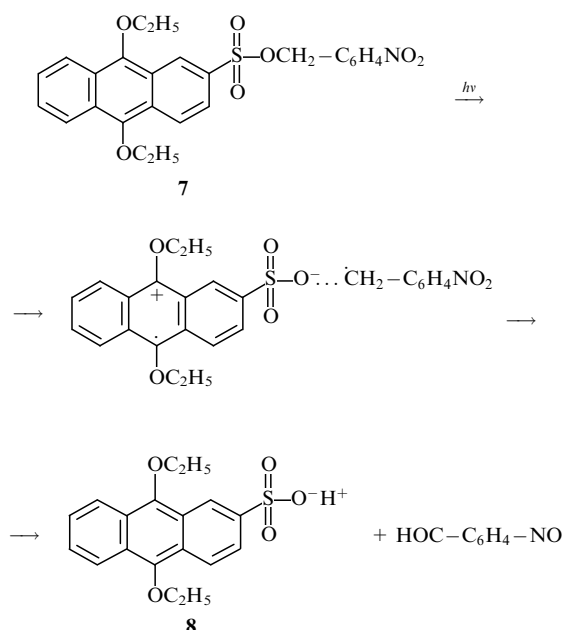
Здесь же приведены значения $\Delta G(22)$ (${}^S\Delta G$ и ${}^T\Delta G$ – свободные энергии переноса электрона на ониевую соль с акридиновых красителей в синглетно- и триплетно-возбужденном состоянии соответственно).^{87, 89}



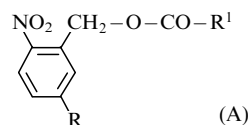
Y = O ксантон (Кс),
S тioxсантон (ТКс)
NH акридон (Ак)
NCH₃ 10-метилакридон (МАк)

Как следует из приведенных в таблице данных, диазониевая и иодониевая соли могут быть сенсибилизированы любым из рассмотренных красителей в синглетно- или триплетно-возбужденном состоянии. Эффективный фотоперенос электрона на сульфониевую соль возможен только от синглетно-возбужденного ксантона. Как правило, в качестве сенсибилизаторов сульфониевых солей применяют ароматические углеводороды, например перилен (Pe).^{87, 91} имеющий равновесный потенциал окисления в синглетно-возбужденном состоянии $E_{1/2}({}^1\text{Pe}_1/\text{Pe}^{+\cdot}) = -1.86$ В, так как $E_{1/2}({}^1\text{Pe}_1/\text{Pe}^{+\cdot}) = 1$ В и ${}^1E_{00} = 2.86$ эВ. Из-за высоких потенциалов восстановления не удалось сенсибилизировать фосфониевые и аммониевые соли.

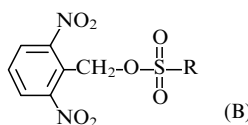
Особый интерес представляют органические кислотообразующие соединения,^{91–93} такие как *n*-нитробензил-9,10-диэтоксиксантрацен-2-сульфонат (7), в которых под воздействием света (250–300 нм) осуществляется диссоциативный внутримолекулярный перенос электрона и последующее образование сильной 9,10-диэтоксиксантрацен-2-сульфоновой кислоты (8).



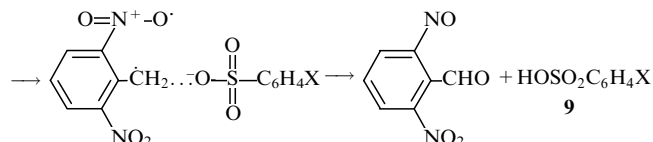
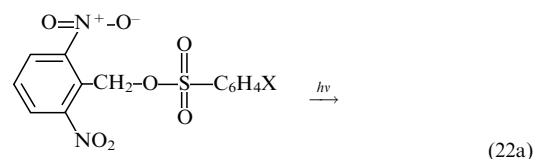
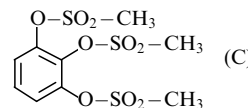
К кислотообразующим относятся также эфиры строения (А)⁹⁴, (В)^{80, 84, 95} и (С).^{81, 96} Из этих эфиров кислоты образуются в результате диссоциативного внутримолекулярного фотопереноса электрона, например, по реакции (22а).



где R = H, NO₂; R¹ = CH₃, C₂H₅;

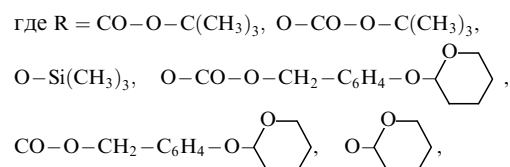


где R = CH₃, *p*-C₆H₄-CH₃, C₆H₅,
p-C₆H₄-NO₂ и др.

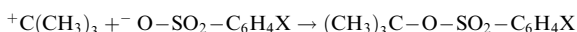
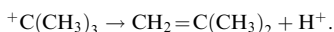
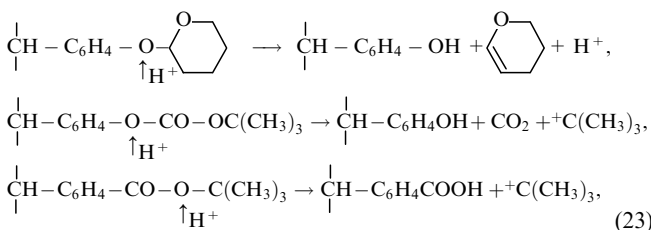


Квантовый выход кислоты 9 снижается при замене донорного заместителя X на акцепторный и отвечает значениям 0.16 (X = CH₃), 0.14 (X = H) и 0.1 (X = NO₂).

Фотокислоты деблокируют полимеры с протекторными группами,^{6, 7, 82, 84, 91, 96, 97} такие как $-\text{C}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{R})\text{H}-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{R})(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$, $(-\text{C}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{R})\text{H}-\text{CH}_2-)_2-\text{SO}_2-$,



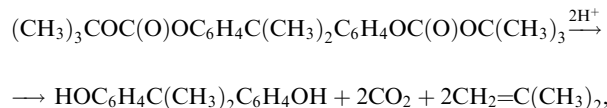
т.е. преобразуют их по приведенным ниже схемам^{6, 82, 93, 96, 97} в полимеры, которые легко растворяются в 1–2%-ном водном растворе (CH₃)₄NOH.



Показано,⁹³ что вероятность обрыва цепи снижается при замене в кислоте 9 электронодонорных групп X на акцепторные, которые оттягивают отрицательный заряд с атома кислорода в направлении фенильного фрагмента. В результате при замене CH₃ на NO₂ длина цепи, т.е. коэффициент химического усиления (выдерживание при 120°С в течение 4 мин), возрастает от 200 до 800.

В последние годы широко исследуются процессы, основанные на ингибировании растворения новолачной смолы $(-\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-)_n$ при добавлении в композицию

соединений с протекторными группами.⁷ В качестве примера можно привести композицию, состоящую из новолачной смолы, кислотообразующего эфира и ингибитора – бисфенола А с *трет*-бутоксикарбонильными группами.⁸¹ В результате образования кислоты при фотовозбуждении кислотообразующего эфира ингибитор преобразуется в бисфенол А по реакции



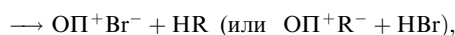
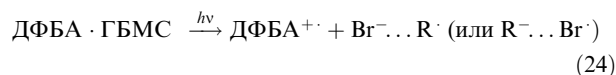
что обеспечивает растворение экспонированных участков в $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$.

Показано,⁸¹ что начальный квантовый выход кислоты равен 0.205, а кинетическая длина этой цепи, т.е. коэффициент усиления, составляет 76–123.

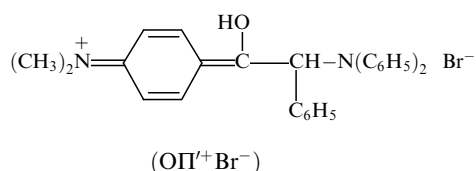
Рабочие экспозиции в фоторезистах с химическим усилением лежат в области $H = 2-10$ мДж/см².

5. Химическая сенсibilизация светочувствительных систем

Под химической сенсibilизацией подразумевают увеличение эффективности химического усиления введением дополнительного соединения – химического сенсibilизатора. В работах^{55, 98–100} рассмотрены механизмы химической сенсibilизации (в зависимости от природы донора) в фоторезистах на основе комплексов с переносом заряда. Исследованы системы, состоящие из ПВЭ-матрицы, содержащей в качестве акцептора ГБМС, а в качестве донора третичные амины – ДФБА и трифениламин (ТФА). В качестве химического сенсibilизатора использован диметиламинобензальдегид (ДМАБА). Под действием света в области поглощения комплекса Ам-ГБМС происходит его диссоциация на ион-радикалы и последующее образование окрашенных продуктов и кислоты, например:

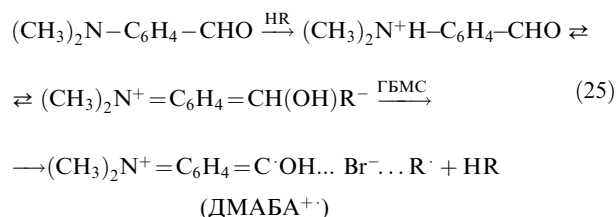


ДФБА⁺ = $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^\cdot = [\text{CBr}_2-\text{SO}_2-\text{CBr}_3]^\cdot$; строение ОП⁺Br[−] и HR дается на с. 42. Квантовый выход ОП⁺Br[−] и, следовательно, кислот HR и HBr составляет ≈ 0.05. Окрашенный продукт вступает в реакцию с ДМАБА и образует соединение



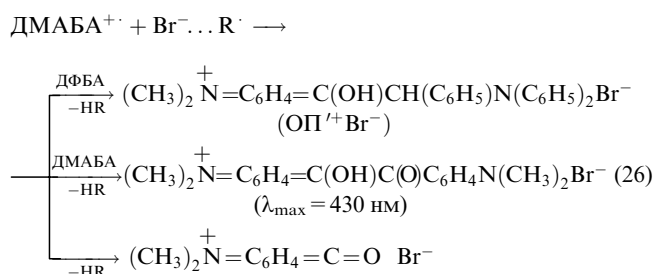
поглощение которого имеет максимум при 450 нм.^{99, 100}

Было установлено,^{98–100} что основной реакцией химической сенсibilизации является протонирование ДМАБА кислотами HR и HBr, образующимися по фотореакции (24), и преобразование части кето-формы $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$ R[−] (и Br[−]) в енольный таутомер $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+=\text{C}_6\text{H}_4=\text{CHOH}$ R[−], низкий потенциал окисления которого, $E_{1/2} = 0.49$ В (нас.к.э.), обуславливает термический перенос электрона на ГБМС



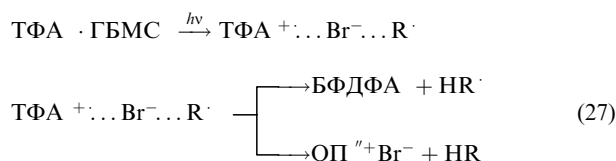
Как показано на схеме (25), после переноса электрона от енольного таутомера отрывается протон, что приводит к образованию катион-радикала ДМАБА⁺, равновесный потенциал восстановления которого по реакции ДМАБА ⇌ ДМАБА⁺ + e равен 1.1 В (нас.к.э.).¹⁰¹ Механизм последующих реакций зависит от потенциала ионизации третичного амина.

В случае композиций, содержащих доноры с высоким потенциалом ионизации, $I_d \geq 7.3$ эВ, такие как ДФБА ($I_d = 7.5$ эВ) и собственно ДМАБА ($I_d = 7.36$ эВ)¹⁰², образуются новые окрашенные продукты по реакциям (26)⁹⁹

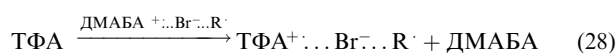


Дополнительно образующаяся кислота HR (или HBr), вступая в реакцию (25), обеспечивает дальнейшее протекание процесса (26). Коэффициент химического усиления при образовании продукта ОП⁺Br[−], а, следовательно, и кислоты HR, по верхнему каналу реакции (26) составляет $\eta_{\text{ef}}/\eta_0 \sim 50$.

В слоях, содержащих доноры с низким потенциалом ионизации, например ТФА ($I_d = 6.8$ эВ),¹⁰² в процессе химического усиления природа окрашенного продукта не изменяется. В этих слоях, в отличие от ДФБА, осуществляется циклический процесс, в котором после фотообразования кислоты



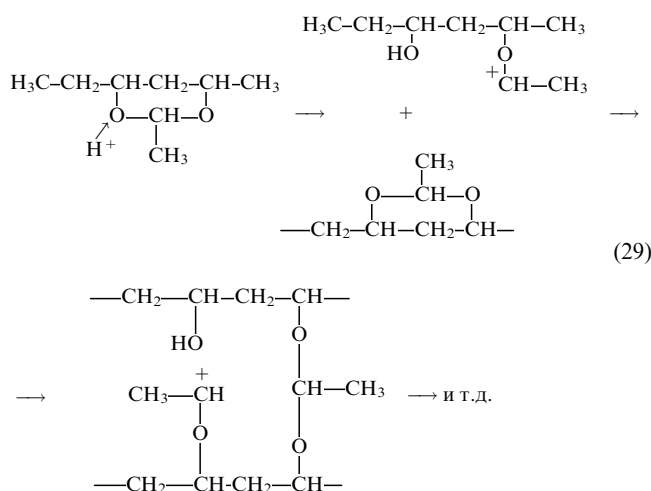
следует реакция (25) и перезарядка:



Здесь ОП⁺Br[−] – окрашенный продукт из ТФА (имеет $\lambda_{\text{max}} = 610$ нм), БФДФА – 1-(4-бромфенил)-1,1-дифениламин.

Образование БФДФА в результате реакции между ТФА⁺ и Br[−] в присутствии радикала антрацена установлено в работе¹⁰³. Затем повторяется реакция (27). Коэффициент химического усиления, определенный по продукту ОП⁺Br[−], достигает ~600.

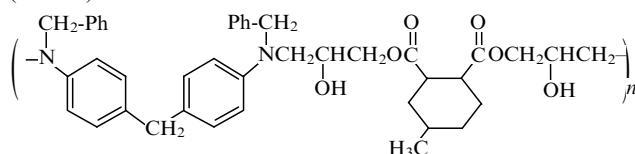
Кислота обеспечивает эффективное сшивание цепей ПВЭ по реакции^{55, 97, 99}



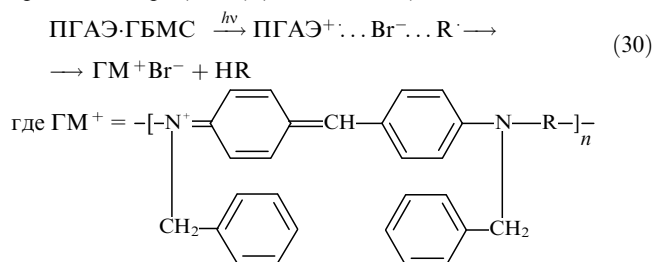
и снижение растворимости экспонированных участков слоя в проявителе – водно-спиртовой смеси.

Из приведенных выше схем видно, что в условиях химической сенсibilизации композиций на основе третичных ароматических аминов после фотообразования окрашенных продуктов и кислот HR и HBr (реакции (24) и (27)) следуют термические стадии (25), (26) и (28) дополнительного образования окрашенных продуктов и кислот HR и HBr, тогда как в системах на основе ониевых солей и других соединений кислота образуется только при фотовоздействии (см. реакцию (23)).

Особенно интересны полимеры, содержащие донорные группы в основной цепи, например полигидроксиаминоэфир (ПГАЭ)¹⁰⁴



Полимеры этого типа являются фотополупроводниками,¹⁰⁵ а при добавлении галогенсодержащих акцепторов (например, ГБМС) приобретают свойства фоторезистов. Это, в принципе, дает возможность использовать фотолитографию для получения микросхем на основе органических фотополупроводников. Фоточувствительность обусловлена формированием комплекса с переносом заряда между донорным фрагментом макромолекулы и акцептором. Комплекс имеет собственное оптическое поглощение в видимой области (300–550 нм) и его ионная фотодиссоциация приводит к образованию окрашенных поликатионных продуктов типа гидрола Михлера (ГМ⁺) ($\lambda_{\text{max}} = 630$ нм) и кислот HR.



Полигидроксиаминоэфир имеет низкий потенциал ионизации, $I_d \approx 7.0$ эВ. Добавление в слой ДМАБА не вызывает изменения природы окрашенного продукта, но приводит к увеличению его квантового выхода от $\eta_0 = 0.12$ до 1.2 (см.¹⁰⁶). Таким образом, в слоях на основе ПГАЭ, как и в случае ТФА, вслед за фотообразованием кислоты по реакции (30) протекает циклический процесс, включающий реакцию

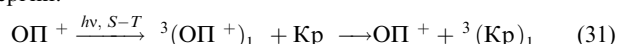
(25), перезарядку с образованием ПГАЭ⁺...Br⁻...R[·] (реакция типа (28)) и повторную термическую стадию реакции (30). При проявлении используется различная растворимость поликатионных продуктов и исходного ПГАЭ в полярных и неполярных растворителях.

В композиции, содержащей в качестве донора вторичный амин ДФА, в отличие от третичных аминов и ПГАЭ, в присутствии ДМАБА эффективно протекает реакция Манниха между (CH₃)₂N⁺H–C₆H₄–CHO и ДФА без участия ГБМС и с сохранением концентрации кислоты, образующейся при фотолизе. Квантовый выход образования трифенилметанового красителя составляет в первичной фотореакции 0.07. Отношение η_{ef}/η_0 достигает ~ 35 и 54 после выдерживания пленок при 22 и 70°С соответственно.⁹⁹ Преимущественное протекание реакции Манниха ограничивает участие кислоты в сшивании полимерных цепей по реакции (29).

6. Оптическое усиление скрытого изображения

Процессы оптического усиления скрытого изображения в бессеребряных фотографических слоях обсуждались неоднократно в обзорной литературе.^{5, 20, 43, 107–110} Впервые оптическое усиление (автосенсибилизация) было установлено Фотландом.¹⁰⁷ В этом процессе на пленку, несущую скрытое изображение, воздействуют светом в спектральной области, в которой поглощает только окрашенный продукт фотохимической реакции (автосенсибилизатор, например продукт ОП⁺, образующийся по реакциям (9) и (24)) и не поглощают остальные компоненты слоя. При этом в полимерных системах, содержащих такие доноры, как лейкоформа трифенилметанового красителя (ЛТК)¹⁰⁷, стирильные производные¹⁰⁸, гетероциклические ароматические соединения¹⁰⁹, и акцептор СВг₄, фотовозбужденный окрашенный продукт передает поглощенную энергию на комплекс по триплет-триплетному механизму, обеспечивая дополнительное образование окрашенного продукта по реакции типа (24). В работе¹⁰⁷ для ЛТК-СВг₄ показано, что такая передача возможна благодаря низкому положению триплетного уровня комплекса. В этом комплексе триплетный уровень, $E_T \approx 1.8$ эВ, лежит значительно ниже синглетно-возбужденного, $E_S \approx 3.2$ эВ, и близко к положению к триплетному уровню образующегося в результате фотовоздействия трифенилметанового красителя $E_T = 1.7$ эВ.

В композициях, содержащих в качестве доноров бензиланилины (ДФБА и ДБА) и акцепторы СВг₄ или ГБМС, оптическое усиление происходит в результате передачи на комплекс триплетной энергии от двухквантово-возбужденного (светом при $\lambda \geq 650$ нм) окрашенного продукта ОП⁺. Последующая ионная диссоциация триплетно-возбужденного комплекса по реакции (24) обуславливает дополнительное образование ОП⁺ на экспонированных участках.^{5, 110, 111} Этот двухквантовый процесс требует применения мощных источников света. Было установлено,^{19, 97, 112} что при введении пирилевого красителя (см. табл. 1, краситель 2,2',6,6'-тетрафенилпирилометинцианин перхлорат) в систему, состоящую из ПВЭ, ДФБА и ГБМС, оптическое усиление из двухквантового преобразуется в низкоэнергетический одноквантовый процесс. Показано, что этот краситель не тушит флюоресценцию, но гасит фосфоресценцию ОП⁺. Невыгодное взаимное расположение энергетических уровней реагирующих компонентов обуславливает малую вероятность тушения путем переноса электрона.¹⁹ Совпадение верхней границы спектральной области излучения триплетной энергии ОП⁺ (1.77–1.41 эВ) с положением триплетного уровня пирилевого красителя (1.77 эВ) обеспечивает протекание реакции автосенсибилизации по механизму передачи триплетной энергии:



Далее ${}^3(\text{Кр})_1$ вызывает дополнительное образование ОП^+ по реакции (9), как и при его прямом фотовозбуждении. Таким образом, пирилевый краситель выполняет две функции в светочувствительной композиции: он является спектральным сенсибилизатором (С^+) в реакции (9) и при фотовозбуждении обеспечивает образование ОП^+ с квантовым выходом $\eta_0 = 0.12$ (см. табл. 1), кроме того, он изменяет механизм оптического усиления скрытого изображения, вступая в реакцию (31).

В этих композициях преобразование двухквантового процесса в одноквантовый достигается также введением добавки – индола. Последний при взаимодействии с промежуточными продуктами фотохимической реакции (24) образует новое индолосодержащее окрашенное соединение (ИОС, $\lambda_{\text{max}} = 550$ нм, длинноволновая граница ~ 700 нм), которое является автосенсибилизатором окислительно-восстановительного типа и в фотовозбужденном состоянии обеспечивает протекание одноквантовой реакции (9) (в этом случае $\text{С}^+ = \text{ИОС}$).¹⁸ Следует заметить, что в композициях на основе донора ДФА и акцепторов ГБМС или СВг₄ образующийся при фотовоздействии первичный окрашенный продукт ($\lambda_{\text{max}} = 665$ нм) не является автосенсибилизатором и оптическое усиление становится возможным только благодаря дополнительному введению индола.¹⁸

В фоторезистных системах оптическое усиление было осуществлено в слоях на основе КПЗ между донорами ДФАБ или ПГАЭ и акцептором ГБМС.^{55, 98, 99, 106} На рис.1 приведены характеристические кривые фоторезиста, состоящего из ПВЭ, ДФАБ, ГБМС и красителя 2,2',6,6'-тетрафенилпирилометинианин перхлората (табл. 1) в отсутствие или в присутствии ДМАБА при фотовозбуждении красителя светом ~ 576 нм. Из рис.1 видно, что в отсутствие ДМАБА экспозиция, при которой относительная высота рельефа составляет $h/h_0 = 0.5$, $H_{0.5} = 100$ мДж/см². Оптическое усиление позволяет снизить $H_{0.5}$ до ~ 1 мДж/см². На рисунке показано, что это значение $H_{0.5}$ можно получить и без оптического усиления в результате добавления в слой ДМАБА. Видно, что в условиях химического и оптического усиления скрытого изображения достигается рабочая экспозиция $H_{0.5} = 0.01$ мДж/см² (см.^{98, 99}). Столь низкие рабочие экспозиции (высокие чувствительности) ранее не были получены.

В слоях на основе ПГАЭ образующийся при экспонировании по реакции (30) гидрол Михлера является автосенсибилизатором окислительно-восстановительного типа и обеспечивает оптическое усиление скрытого изображения (по реакции типа (9), где $\text{С}^+ = \text{ГМ}^+$) при освещении всего слоя красным светом, который воздействует только на ГМ^+ , так как остальные компоненты не поглощают в этой области. Квантовый выход дополнительно образующегося ГМ^+ в условиях его собственного фотовозбуждения составляет $0.9 \cdot 10^{-2}$ и 0.24 в отсутствие и при добавлении ДМАБА соответственно. На основании проведенного анализа было сделано заключение,¹⁰⁶ что в присутствии ДМАБА оптическое усиление идет по схеме

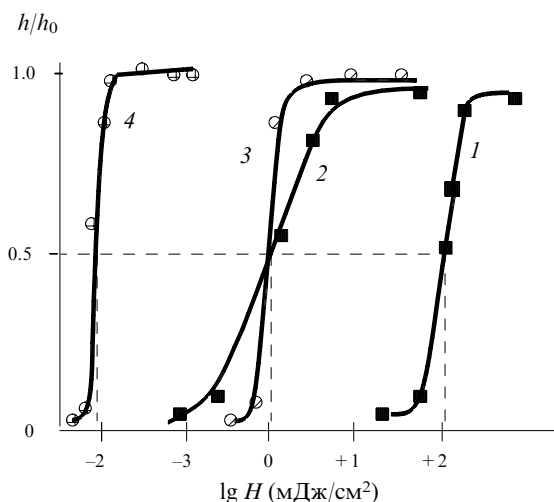
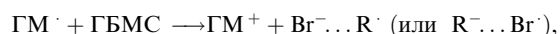


Рис.1. Зависимость относительной высоты рельефа h/h_0 от экспозиции при $\lambda = 576 \pm 5$ нм: 1, 3 – без усиления, 2, 4 – с оптическим усилением, энергия усиливающего света 0.1 Дж/см², $\lambda = 690 - 720$ нм. Здесь h – толщина слоя, сохранившегося на экспонированных участках после полного удаления неэкспонированных участков растворением в водно-спиртовой смеси, h_0 – толщина исходного слоя. Используемые концентрации, моль/дм³: [ДФБА] = [ГБМС] = 0.8 ; [ДМАБА] = 0 (кривые 1, 2) 0.8 (кривые 3, 4). Оптическая плотность красителя при λ_{max} составляет 0.08 . После экспозиции и оптического усиления слой выдерживался 2.5 мин при 100°C



далее следует перезарядка



и дополнительное образование ГМ^+ в результате протекания термических стадий реакции (30).

В табл. 5 приведены основные характеристики слоев на основе ПГАЭ и ГБМС: фотолитографические чувствительности $H_{0.5}$ и H_{20} , (H_{20} – экспозиция, при которой селективность проявления составляет $U = t_3/t_n = 20$, t_3 и t_n – времена растворения экспонированных и неэкспонированных участков), а также светочувствительность $S_{0.2} = 1/H_{0.2}$ ($H_{0.2}$ – экспозиция, при которой оптическая плотность в максимуме поглощения ГМ^+ при 630 нм, достигает 0.2). Как видно из табл.5, использование химического и оптического усиления скрытого изображения позволяет на ~ 3 порядка увеличить светочувствительность регистрирующих слоев на основе полигидроксиаминоэфиров и получить значения $H_{0.5} \simeq 0.4$ и $H_{20} \simeq 0.2$ мДж/см², $S_{0.2} = 2.5 \cdot 10^4$ см²/Дж.

IV. Фотохимическое травление пленок висмута

Рассмотренные процессы усиления первичных эффектов

Таблица 5. Фотолитографические чувствительности ($H_{0.5}$ и H_{20}) и светочувствительность ($S_{0.2}$) слоев из ПГАЭ и ГБМС

Условия измерения	$H_{0.5}$, мДж/см ²	H_{20} , мДж/см ²	$S_{0.2}$, см ² /Дж
Слой без ДМАБА			
Без ОУ	180	180	16.3
При ОУ	–	–	270
В слой введен ДМАБА			
Без ОУ	28	12	163
При ОУ	~ 0.4	~ 0.2	$2.5 \cdot 10^4$

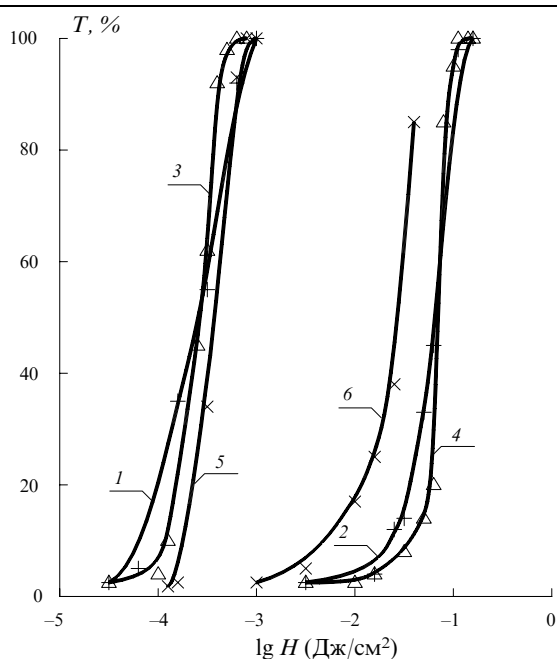
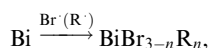


Рис. 2. Зависимость светопропускания пленки Вi ($T, \%$) от экспозиции: 1, 3, 5, 6 – с оптическим усилением, 2, 4 – без усиления. Энергия усиливающего света 0.06 Дж/см^2 , $\lambda = 650\text{--}700 \text{ нм}$. Экспозиция: $\lambda = 436 \text{ нм}$ (кривые 1–5) и 633 нм (кривая 6). Состав светочувствительного слоя:

1, 2 – ПВХ–ДФА–индол–ГБМС
3, 4 – ПВХ–ДФБА–индол–ГБМС
5, 6 – ПВХ–ДБА–индол–ГБМС

фотовоздействия в регистрирующих слоях и фоторезистах являются универсальными и могут быть использованы для резкого увеличения эффективности любых фотопроцессов, протекающих в полимерных системах. В качестве примера ниже рассмотрено безрезистное фототравление металлических пленок с помощью полимерных слоев.

На основе полимерных композиций, включающих доноры ДФБА, ДФА или ДБА, акцептор ГБМС и индол, был разработан новый высокочувствительный безрезистный процесс фототравления пленок металлического висмута.^{113, 114} Светочувствительная полимерная композиция наносилась на пленку Вi (толщина пленки 0.2 мкм), напыленную на подложку. Установлено, что металлический Вi растворяется в экспонированных участках полимерного слоя в результате двухстадийной реакции. На первой стадии Вi реагирует с образующимися при освещении по реакции (24) радикальными продуктами $\text{Br}^\cdot$ (или $\text{R}^\cdot$)



где $n = 0, 1, 2, 3$. На второй стадии при продолжительном хранении или при нагревании до $80\text{--}105^\circ\text{C}$ соединение $\text{BiBr}_{3-n}\text{R}_n$ растворяется в полимерной композиции в результате взаимодействия с фотокислотой НR (НВr). О степени фототравления судили по пропусканию ($T, \%$) в области $750\text{--}800 \text{ нм}$, где поглощает только металлическая пленка и не поглощает полимерный слой, или по пропусканию в области $560\text{--}600 \text{ нм}$ после удаления всего полимерного слоя растворением, например, в ацетоне. На рис.2 приведены зависимости пропускания пленки висмута от экспозиции, полученные в режимах с оптическим усилением скрытого изображения и без усиления. Видно, что увеличение пропускания от 1.56 до 50% под воздействием света с $\lambda = 436 \text{ нм}$ достигается при экспозициях $H_{50} \approx 0.07 \text{ Дж/см}^2$ в отсутствие усиления, а процесс травления характеризуется высокой светочувствительностью $H_{50} \approx 3 \cdot 10^{-4} \text{ Дж/см}^2$ при оптическом усилении

скрытого изображения. При экспонировании в области длинноволновой границы поглощения комплекса ДБА–ГБМС ($\lambda = 633 \text{ нм}$), как показано на рис.2, светочувствительность составляет $H_{50} \approx 2 \cdot 10^{-2} \text{ Дж/см}^2$.

Таким образом, общими для всех способов усиления первичных эффектов фотовоздействия являются образование фотопродуктов, которые по своим физико-химическим свойствам существенно отличаются от исходных компонентов, и накопление этих фотопродуктов в результате последующего протекания автокаталитических реакций с их участием, а также в результате избирательного действия на них света и др.

Отличительным свойством рассмотренных систем является то, что в процессе усиления участвуют лишь компоненты, присутствующие в полимерных слоях, поэтому не требуется их дополнительная обработка в жидких или газообразных средах.

Областями использования этих систем, определяемыми особенностями их функционирования, являются, в частности, высокочувствительная оптическая регистрация информации, детектирование маломощных оптических сигналов, фотомодифицирование спектральных, физико-химических свойств полимерных слоев, избирательный фотосинтез ряда химических соединений в полимерных матрицах.

Литература

- О.Д.Парфенов. *Технология микросхем*. Высшая школа, Москва. 1986
- Б.Беднарж, А.В.Ельцов, Я.Заховал и др. *Светочувствительные полимерные материалы*. Химия, Ленинград. 1985
- У.Моро. *Микролитография*. Мир, Москва. 1990. Часть 1 и 2
- А.А. Lin, A. Reiser. *Macromolecules*, **22**, 3898 (1989)
- А.В.Ванников. *Несеребряные фотографические процессы* (Под ред. А.Л.Картажанского). Химия, Ленинград. 1984. Гл. 6
- Polymers for High Technology. Electronics and Photonics*. Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 346 (Eds M.J. Bowden, S.R. Turner). DC, Washington. 1987. Chapters 12, 14, 17, 29
- E. Reichmanis, L.F. Thompson. *Chem. Rev.*, **89**, 1273 (1989)
- J.P. Constantino, H.W. Richter, C.H. Lee Go, W.H. Waddell. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1744 (1985)
- C. Carre, C. Decker, J.P. Fouassier, D.J. Loughnot. *Laser Chem.*, **10**, 349 (1990)
- С.М.Мак-Глини, Т.Адзуми, М.Киносита. *Молекулярная спектроскопия триплетного состояния*. Мир, Москва. 1972
- А.Л.Бучаченко, Р.З.Сагдеев, К.М.Салихов. *Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях*. Наука, Новосибирск. 1978
- J. Olmsted, T.J. Meyer. *J. Phys. Chem.*, **91**, 1649 (1987)
- H. Shioyama, H. Masuhara, N. Mataga. *Chem. Phys. Lett.*, **88**, 161 (1982)
- E.M. Kober, T.J. Meyer. *Inorg. Chem.*, **28**, 3877 (1984)
- O. Johansen, A.W.-H. Mau, W.H.F. Sasse. *Chem. Phys. Lett.*, **94**, 503 (1983)
- A. Edel, P.A. Marton, J.P. Sauvage. *Nouv. J. chim.*, **8**, 495 (1984)
- A.W.-H. Mau, O. Johansen, W.H.F. Sasse. *Photochem. and Photobiol.*, **41**, 503 (1985)
- А.Д.Гришина, А.В.Ванников, З.П.Гольдман и др. *Хим. физика*, **6**, 960 (1987)
- A.D. Grishina, M.G. Tedoradze, A.V. Vannikov. *Mendeleev Commun.*, (2), 44 (1992)
- А.В.Ванников, А.Д.Гришина. *Успехи научной фотографии*. Т.25. Наука, Москва. 1989. С. 74
- Л.И.Михеева, А.И.Толмачев, Б.И.Шапиро. *Журн науч. и прикл. фото- и кинематографии*, **30**, 426 (1985)
- D.T. Breslin, F.D. Saeva. *J. Org. Chem.*, **53**, 713 (1988)

23. F.D.Saeva, D.T.Breslin, H.R.Luss. *J. Am.Chem.Soc.*, **113**, 5333 (1991)
24. Farid S., Daly R.C., Moody R.E. et al. *Macromolecules* **24** 4041 (1991)
25. Lin A.A., Chu C.-F., Reiser A. *Macromolecules* **23** 3611 (1990)
26. Huang W.-Y., Lin A.A., Reiser A. *Macromolecules* **24** 4600 (1991)
27. Ichimura K., Kamatsu T. *J.Polymer Sci. Polymer Chem.* **25** 1475 (1987)
28. Ichimura K., Oohara N. *J.Polymer Sci. Polymer Chem.* **25** 3063 (1987)
29. Egerton P.L., Trigg J., Hyde E.M., Reiser A. *Macromolecules* **14** 95 (1981)
30. Liang R.-C., Reiser A. *J. Imaging Sci.* **30** 69 (1986)
31. Liang R.-C., Reiser A. *J.Polymer Sci. Polymer Chem.* **25** 451 (1987)
32. Allen D.M. *J. Photogr. Sci.* **24** 61 (1976)
33. Несмеянов А.Н., Ванников А.В., Зверьков В.А. и др. *Докл. АН СССР* **240** 121 (1978); **252** 143 (1980)
34. Зверьков В.А., Крюков А.Ю., Ванников А.В. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии* **28** 429 (1983)
35. Зверьков В.А., Цура А.Н., Ложкин Б.Т., Крюков А.Ю. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии* **30** 352 (1985)
36. Wilputte-Steinert L.J. *Mol. Catal.* **4** 11 (1978)
37. Петрова А.А., Новиков С.В., Цура А.Н. и др. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии* **34** 180 (1989)
38. Зверьков В.А., Крюков А.Ю., Цура А.Н., Ложкин Б.Т. *В Всесоз. Совещ. по фотохимии: Тез. докл.* (Москва, 1985) Стр. 380
39. Зверьков В.А., Петрова А.А., Ванников А.В. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии* **34** 365 (1990)
40. Петрова А.А., Зверьков В.А., Цура А.Н. и др. *Изв. АН СССР, Сер. хим.* (2) 346 (1991)
41. Zver'kov V.A., Petrova A.A., Vannikov A.V. *J. Inform. Rec. Mater.* **19** 127 (1991)
42. Evans S., Green M.L.H., Jewitt B. et al. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt.2* **68** 1847 (1972)
43. Кошкин Л.В., Филиппова Т.П. *Изв. вузов. Химия и хим.технол.* **33** 33 (1990)
44. Budyka M.F., Stunjas M.G., Lauhina O.D., Alfimov M.V. *J. Photogr. Sci.* **38** 44 (1990)
45. Sprague R.H., Fichter H.L., Wainer E. *Photogr. Sci. and Eng.* **5** 98 (1961)
46. Leenders L.H.G. *J.Photogr. Sci.* **26** 234 (1978)
47. Latowski T., Zelent B. *Rocz. Chem.* **48** 831 (1974)
48. Kalyanasundaram K., Kiwi J., Gratzel M. *Helv. chim. acta* **61** 2720 (1978)
49. Kalyanasundaram K. *Nouv. J. chim.* **3** 511 (1979)
50. Гришина А.Д., Тедорадзе М.Г., Ванников А.В. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии* **37** 237 (1992)
51. Гришина А.Д., Чернов Г.М. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии* **28** 251 (1983)
52. Okada K., Ohfuji T., Matsui J. *Jap. J. Appl. Phys. Pt.2* **24** L545 (1985)
53. Гришина А.Д., Ванников А.В. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии* **31** 276 (1986)
54. Иванин И.В., Карасев А.Л., Зверьков В.А. и др. *Химия высоких энергий* **26** 333 (1992)
55. Ванников А.В., Гришина А.Д. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии* **36** 197 (1991)
56. Waddell W.H., Lee Go C.H. *J. Amer. Chem. Soc.* **104** 5804 (1982)
57. Feilchenfeld N.B., Waddell W.H. *Chem. Phys. Lett.* **98** 190 (1983)
58. Lee Go C.H. Waddell W.H. *J. Amer. Chem. Soc.* **106** 715 (1984)
59. Jenkins R.F., Waddell W.H., Richter H.W. *J. Am. Chem. Soc.* **109** 1583 (1987)
60. Morita H., Mori S. Sakaguchi S., Hayashi H. *Photochem. and Photobiol. A: Chem.* **59** 29 (1991)
61. Morita H., Sakaguchi S., Hayashi H. *Photochem. and Photobiol. A: Chem.* **61** 227 (1991)
62. Morita H., Uchino N., Nakamura Y., Yamaoka T. *J. Appl. Polym. Sci.* **38** 1997 (1989)
63. Decker C. *Materials for Microlithography. Amer. Chem. Soc. Symp.Ser. V. 266* /Ed. by Thompson L.F., Willson C.G. (Washington: DC, 1984)
64. Грищенко В.К., Маслюк А.Ф., Гудзера С.С. *Жидкие фотополимеризующиеся композиции* (Киев: Наукова думка, 1985)
65. Винденина Н.Г., Бондаренко П.А., Рот А.С., Киркач Е.Ф. *Композиционные полимерные материалы* /Под ред. Е.В.Лебедева. (Киев: Наукова думка, 1989) Вып. 41 стр. 16
66. Лазаренко Э.Т. *Фотохимическое формирование печатных форм* (Львов: Вища школа, 1984)
67. Decker C., Moussa K. *J. Appl. Polym. Sci.* **34** 1603 (1987)
68. Lieberman R.A. *J.Rad. Curing* **11** 22 (1984)
69. Decker C., Moussa K. *Makromol. Chem. Macromol.: Chem. and Phys.* **191** 963; 1241 (1990)
70. Arney J.S. *J. Imaging Sci.* **33** 1 (1989)
71. Треушников Б.М., Есин С.А., Померанцева Л.Л. и др. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии* **35** 119 (1990)
72. Crivello J.V., Lam J.H.W. *Macromolecules.* **10** 1307 (1977)
73. Crivello J.V. *Polym. Eng and Sci.* **23** 953 (1983)
74. Manivannan G., Fouassier J.P. *J.Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **29** 1113 (1991)
75. Feely W.E., Imhof J.C., Stein C.A. *Polym. Eng and Sci.* **34** 2747 (1986)
76. Ichimura K., Kameyama A., Hayashi K. *J. Appl. Polym. Sci.* **34** 2747 (1987)
77. Ito H., Willson C.G. *Polym. Eng. and Sci.* **23** 1012 (1983)
78. Ito H., Flores E. *J.Electrochem. Soc.* **135** 2322 (1988)
79. Ito H., Flores E., Renaldo A.F. *J.Electrochem. Soc.* **135** 2328 (1988)
80. Reichmanis E., Houlihan F.M., Nalamasu O., Neenan T.X. *Chem. Mater.* **3** 394 (1991)
81. Schlegel L., Ueno T., Shiraishi H. et al. *Chem. Mater.* **2** 299 (1990)
82. MacDonald S.A., Schlosser H., Ito H. et al. *Chem. Mater.* **3** 435 (1991)
83. Frechet J.M.J., Matuszczak S., Reck B. et al. *Macromolecules* **24** 1746 (1991)
84. Taylor G.N., Stillwagon L.E., Houlihan F.M. et al. *Chem. Mater.* **3** 1031 (1991)
85. Naiton K., Yamaoka T., Umehara A. *Chem. Lett.* (11) 1869 (1991)
86. Crivello J.V. *Advances Polym. Sci.* **62** 3 (1984)
87. Kustermann E., Timpe H.-J., Gabert K., Schulert H. *Wiss. Zeit schrift.* **29** 287 (1987)
88. Foussier J.R., Burr D., Crivello J.V. *Photochem. and Photobiol. A: Chem.* **49** 317 (1989)
89. Timpe H.-J., Kronfeld K.P., Lammel U. et al. *Photochem. and Photobiol. A: Chem.* **52** 111 (1990)
90. Crivello J.V., Lee J.L., Condon D.A. *J.Polym. Sci. Polym. Chem.* **25** 3293 (1987)
91. Yamaoka T., Nishiki M., Koseki K., Koshiba M. *Polym. Eng. and Sci.* **29** 856 (1989)
92. Omote T., Koseki K., Yamaoka T. *J.Polym. Sci. Polym. Lett.* **28** 59 (1990)
93. Yamaoka T., Watanabe H., Koseki K., Asano T. *J.Imaging Sci.* **34** 50 (1990)
94. Houlihan F.M., Shugard A., Gooden R., Reichmanis E. *Macromolecules* **21** 2001 (1988)
95. Neenan T.X., Houlihan F.M., Reichmanis E. et al. *Macromolecules* **23** 145 (1990)
96. Schlegel L., Ueno T., Hayashi N., Iwayanagi T. *Jap. J. Appl. Phys. B.* **30** 3108 (1991)
97. Hesp S.A.M., Hayashi N., Ueno T. *J. Appl. Polym. Sci.* **42** 877 (1991)
98. Vannikov A.V., Grishina A.D., Tedoradze M.G. *Mendeleev Commun.* (1) 34 (1991)
99. Vannikov A.V., Grishina A.D., Tedoradze M.G. *New Polymeric Mater.* **4** 147 (1992)
100. Тедорадзе М.Г., Гришина А.Д., Толмачев А.И., Кудинова М.А. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии* **35** 475 (1990)
101. Melicharek M., Nelson R. *J. Electroanal. Chem.* **26** 201 (1970)
102. *Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону* /Под ред. В.Н.Кондратьева (Москва: Наука, 1974)
103. Fulara J., Latowski T. *Pol. J. Chem.* **64** 369 (1990)
104. Kryukov A.Yu., Vannikov A.V., Anikeev A.V., Kostenko L.I. *Chem. Mater.* **4** 803 (1992)

105. Крюков А.Ю., Пахратдинов А.А., Хайлова Е.Б. и др. *Высокомолек.соед. А.* **32** 399 (1990)
106. Гришина А.Д., Тедорадзе М.Г., Ванников А.В.и др. *Химия высоких энергий* В печати (1993)
107. Fotland R.A. *J. Photogr. Sci.* **18** 33 (1970)
108. Hazy A.C., Petro V.P. *Laser Focus.* **8** 32 (1972)
109. Smets G.J., Thoen J., Aerts A. *J. Polym. Sci. C.* **51** 119 (1975)
110. Гришина А.Д., Ванников А.В. *Успехи химии* **48** 1393 (1979)
111. Ванников А.В., Гришина А.Д. *Успехи химии* **56** 1105 (1987)
112. Гришина А.Д., Ванников А.В., Гольдман З.П. и др. *Химия высоких энергий* **24** 136 (1990)
113. Vannikov A.V., Grishina A.D. Tedoradze M.G. *Mendeleev Commun.* (2) 62 (1992)
114. Vannikov A.V., Grishina A.D. Tedoradze M.G. *J. Mater. Chem.* **2** 755 (1992)

AMPLIFICATION OF LIGHT IRRADIATION EFFECT ON POLYMER LAYERS

A.V.Vannikov, A.D.Grishina

Processes of amplification of light irradiation effect on polymer layers are discussed. These processes are based on such phenomena as donor acceptor complexes formation, autocatalysis, acid-catalysis, autosenbilization and so on. Their practical application are considered. Much prominence is given by this paper to high sensitive photoresists for lithographic process used in high technologies.

Bibliography – 114 references.