МИКРОЭЛЕКТРОНИКА, 2019, том 48, № 1, с. 16–30

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

УДК 544.032

МАСКИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ТРИАКРИЛАМИДНОГО ПРОИЗВОДНОГО ПОЛИФТОРХАЛКОНА ПРИ ЖИДКОСТНОМ И РЕАКТИВНОМ ИОННОМ ТРАВЛЕНИИ

© 2019 г. С. В. Деревяшкин[1, 2, *], Е. А. Соболева[1], В. В. Шелковников[1, 4], А. И. Малышев[3], В. П. Корольков[3]

[1]*Новосибирский институт органической химии СО РАН*
Россия, 630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 9

[2]*Институт лазерной физики СО РАН*
Россия, 630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 15Б

[3]*Институт автоматики и электрометрии СО РАН*
Россия, 630090, Новосибирск, пр. Коптюга, 1

[4]*Новосибирский государственный технический университет*
Россия, 630073, Новосибирск, пр. Маркса, 20

**E-mail: Lilpick69@mail.ru*

Поступила в редакцию 27.07.2018 г.
После доработки 27.07.2018 г.
Принята к публикации 27.07.2018 г.

Исследованы маскирующие свойства полимерных структур на основе триакриламидного производного полифторхалкона, при жидкостном травлении в кислотных (H_2SO_4, H_3PO_4) и щелочных (NaOH) средах, а также при реактивном ионном травлении (CF_4). Получены кинетические зависимости и оценена скорость травления фоторезистов. Проведено сравнение с коммерчески выпускаемыми фоторезистами AZ4562, а также SU-8.

DOI: 10.1134/S0544126919010034

ВВЕДЕНИЕ

Активное исследование методов формирования элементов с рельефной микроструктурой обусловлено перспективой их применения в различных компонентах микросистемной техники [1–4]. Центральное место в современной технологии изготовления таких компонентов занимает фотолитография. Используемые в ней фоторезисты могут подвергаться воздействию высоких (100–150 градусов) температур, обработке в водной среде, агрессивных (щелочных, кислотных) жидкостных средах, плазменному травлению, воздействию электролита при электрохимическом осаждении металлов. Поэтому актуальным является разработка фоторезистных материалов, обладающих термо-, плазмо-, хемо- и влагостойкостью [5–10].

Процесс жидкостного химического травления часто применяют при невысокой степени интеграции. Достоинства жидкостного травления: отсутствие генерации структурных дефектов, существенного изменения электронных свойств поверхности, большой выбор химических реагентов, высокая селективность и производительность процесса.

В качестве жидкостных травителей часто используют растворы:

- H_2SO_4 [11] (для травления металлов, в частности меди, а также для электрохимического анодирования алюминия [12]);
- NaOH (для травления стеклянных и кварцевых подложек, а также для травления оксида алюминия [13]);
- H_3PO_4 (для травления различных полупроводниковых пластин [14]).

Сухую технологию реактивно-ионного плазменного травления применяют в случаях, когда требуется сохранить высокое качество обрабатываемой поверхности [13], либо поверхность инертна к жидкостным травителям [15], либо для переноса рельефа из фоторезиста в подложку с низкой селективностью. Плазменное травление предотвращает внесение сторонних примесей в структуру, при этом травление, как правило, не изотропно, а также исключает возможность появления микрошероховатостей и дефектов обрабатываемой поверхности. Именно реактивно-ионное плазменное травление применяют при формировании элементов высокой степени интеграции, поэтому

разработка фоторезистов стойких к этому виду травления представляет исключительный интерес.

Согласно литературным данным по травлению коммерческих фоторезистов серии AZ и SU-8, на кремниевых подложках были достигнуты следующие скорости реактивно-ионного плазменного травления:

• SU-8 – 900 нм/мин в плазме O2/CF4 [16]; 200 нм/мин в плазме SF6 [17];

• AZ1512E – 186 нм/мин в BCl_3/Cl_2 (Индуктивно-связанная плазма) [8];

• AZ-PF514 – 26 нм/мин при $P = 30$ W [18];

• AZ5214 – 75 нм/мин при $P = 55$ W [19].

Актуальным является поиск новых фоторезистов, обладающих большей стойкостью при обработке в агрессивных средах. Одним из перспективных классов органических соединений, обладающих фоторезистивными свойствами являются халконы [20]. Халконовые структуры обладают способностью к [2π + 2π] фотодимеризации и светочувствительностью в области УФ излучения 300–365 нм. Полимеры на основе халконов обладают важными для практического применения свойствами, такими как хорошая растворимость в органических растворителях, склонность к образованию пленок, хорошая устойчивость к растворителям и термостабильность. В [21, 22] проведен синтез оригинальных акриламидных производных полифторхалконов в качестве основ фоторезистивных композиций, и, в частности, синтезирован полифторхалкон, содержащий три акриламидных заместителя 3-(4-(4-акрилоилпиперазин-1-ил)-2,3,5,6-тетрафторфенил)-1-(2,4-бис(4-акрилоилпиперазин-1-ил)-2,5,6-трифторфенил)-проп-2-ен-1-он (ТАФХ – триакриламид-фторхалкон) [22, 23].

Фторированные халконы имеют несколько особенностей. Наличие в структуре халкона атомов фтора изменяет характер межмолекулярных взаимодействий в конденсированном состоянии. Например, можно ожидать увеличение гидрофобности покрытий на основе полифторированных халконов, уменьшения взаимодействия между халконом и звеньями полимерной цепи при введении фторированных халконов в полимерную матрицу, увеличения растворимости халконов в неполярных средах, образования в конденсированной фазе супрамолекулярных структур за счет стэкинг-взаимодействия фторированных халконов.

Введение акриламидных групп в качестве заместителей в структуру халкона позволяет проводить сшивку халконов по двум механизмам: [2π + 2π] фотодимеризация винилкарбонильной группы халкона и свободнорадикальная полимеризация акриламидных заместителей.

Данные особенности призваны усилить стойкость фоторезистов к различным вариантам травления. Поэтому исследование травления акриламидо-замещенных полифторированных халконов в качестве основы фоторезистивных материалов является актуальной задачей.

Дополнительно был исследован халкон ТАФХ в присутствии триарилпиразолина (ТАП) (1-(4-1,5-дигидро-1H-пиразол-3-ил)-2,3,5,6-тетрафторфенил)пиперидин-4-ил акрилат) [24]. Триарилпиразолины обладают донорными свойствами и в качестве внешнего донора могут служить инициаторами радикальной фотополимеризации акрильного производного халкона. Кроме того используемый ТАП, также имеет в своей структуре акриламидную группу, что дает возможность пришиваться к цепи фотополимерного халкона ТАФХ, тем самым, предположительно, увеличивать стойкость полимера к травлению в агрессивных средах. В ряде экспериментов ТАП предварительно полимеризовали (полиТАП) в пленке с использованием радикального инициатора динитрила азоизомасляной кислоты (ДИНИЗ) [25, 26].

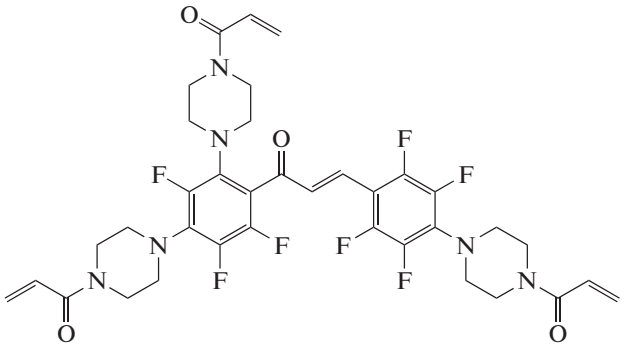
Цель работы – исследование фоторезистивных свойств триакриламидного производного полифторхалкона ТАФХ, ТАФХ в присутствии триарилпиразолина при жидкостном и реактивно-ионном травлении в сравнении с коммерчески выпускаемыми фоторезистами AZ4562 [27], SU-8 [9, 29].

ЭКСПЕРИМЕНТ ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

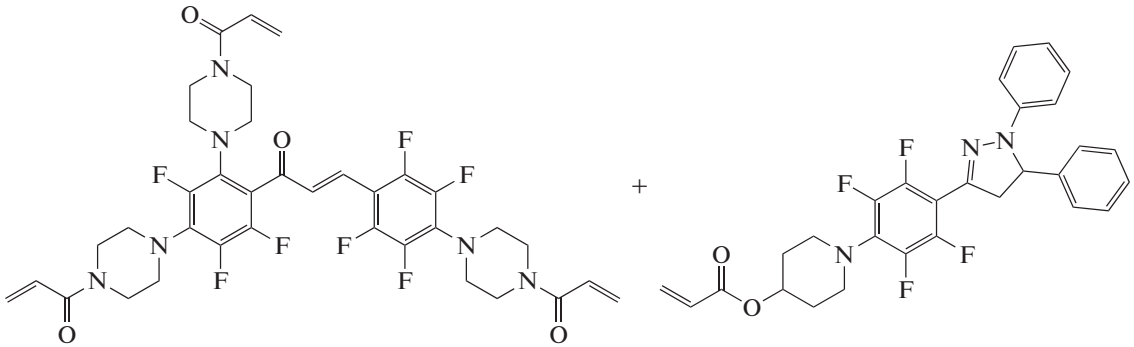
Объектом исследования являются фотополимерные слои на основе полифторхалкона 3-(4-(4-акрилоилпиперазин-1-ил)-2,3,5,6-тетрафторфенил)-1-(2,4-бис(4-акрилоилпиперазин-1-ил)-2,5,6-трифторфенил)-проп-2-ен-1-он, структурная формула которого приведена на рис. 1.

Исследованные в работе акриламидные производные полифторхалконов были получены двухстадийным синтезом. Первая стадия включала взаимодействие пентафторфенилсодержащих халконов и декафторхалкона с пиперазином и проводилась в этаноле (при кипячении) или N,N-диметилформамиде (при комнатной температуре). Реакционные смеси первой стадии подвергали взаимодействию с акрилоилхлоридом в хлористом метилене в присутствии прокаленного карбоната калия. Целевые акриламидные производные полифторхалконов были выделены методом препаративной тонкослойной хроматографии из реакционных смесей, полученных на второй стадии, с выходами от 17 до 35%. Синтез и идентификация акриламидов полифторхалконов описаны в работе [22].

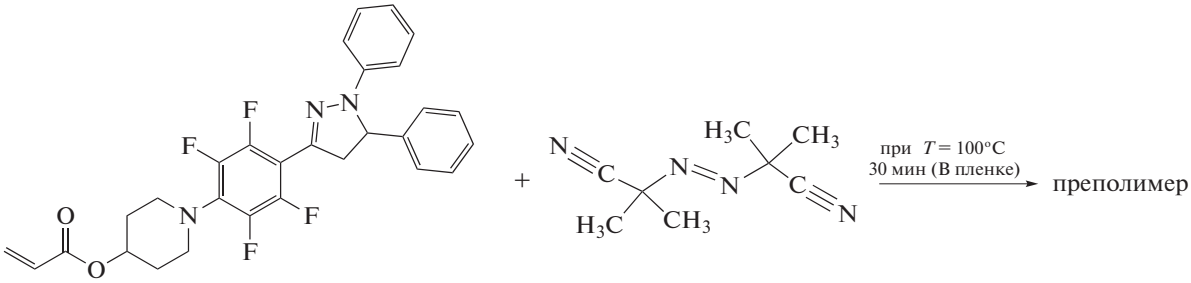
Также, исследуемые слои полифторхалконов были модифицированы путем введения в состав триарилпиразолина (в концентрации 10 мас. %), который получен путем синтеза из полифторхал-

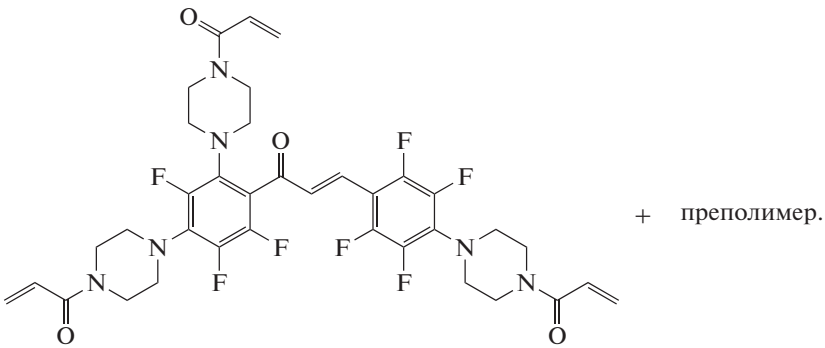


(1) ТАФХ



(2) ТАФХ + ТАП





(3) ТАФХ + полиТАП

Рис. 1. Структурные формулы полифторхалкона ТАФХ (1); введением в состав ТАП (2); введением в состав полиТАП.

Таблица 1. Условия формирования структур в слоях различных фоторезистов

Фоторезист	AZ4562	SU-8	ТАФХ	ТАФХ + ТАП	ТАФХ + полиТАП
Предварительная сушка, мин	100°C 1 мин	95°C 2 мин	50°C 60 мин	50°C 60 мин	50°C 60 мин
Время экспонирования, мин	10–15 с лампой	2–4 мин лампой	25 мин	25 мин	25 мин
Обжиг, мин	–	95°C 2 мин	100°C 60 мин	100°C 60 мин	100°C 60 мин
Состав проявителя	0.5% KOH	SU-8 developer	1-метокси-2-пропанол ацетат	1-метокси-2-пропанол ацетат	1-метокси-2-пропанол ацетат
Последующий обжиг, мин	115°C 60 мин	200°C 60 мин	200°C 60 мин	200°C 60 мин	200°C 60 мин
Толщина слоя, мкм	2–4	4–6	0.3–0.6	0.2–0.6	0.2–0.6

кона [24]. Триарилпиразолин также способен образовывать полимер путем свободно-радикальной полимеризации.

Дополнительно была произведена модификация полифторхалкона путем введения предварительно полимеризованного ТАП (в концентрации 10 мас. %), что, как предполагали, могло привести к повышению стойкости резиста к травлению. Предварительную полимеризацию проводили следующим образом: приготавливался раствор 1,3,5-триарилпиразолина в присутствии 10 вес. % ДИНИЗ, после чего поливался на стеклянную подложку и высушивался до удаления растворителя. После этого образец подвергался нагреву при температуре 100°C 1 ч. Далее слой снимали с поверхности подложки. Полученная пленка представляла собой продукт частичной полимеризации ТАП (он обладал более низкой растворимостью, по сравнению с исходным ТАП), который в дальнейшем добавлялся в ТАФХ.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА ПРИГОТОВЛЕНИЕ ФОТОПОЛИМЕРНЫХ СЛОЕВ

Приготовление стеклянных подложек

Стеклянные подложки предварительно очищали слабым щелочным раствором и промывали дистиллированной водой, после чего прокаливали при температуре 200°C 1 ч.

Приготовление структур в слоях фоторезистов

Структуры в слоях коммерческих фоторезистов SU-8, AZ4562 получали в соответствии с рекомендациями производителя [27, 29]. Условия формирования приведены в табл. 1.

ИЗМЕРЕНИЕ ТОЛЩИНЫ СТРУКТУР

Измерение толщины производилось при помощи оптического профилометра МИИ-4-USB, который представляет собой модернизированную версию оптического блока микроскопа-микроинтерферометра МИИ-4 (ЛОМО, Санкт-Петербург). Модернизированный профилометр имеет минимальную погрешность измерения в однофокусном режиме ±20 нм при диапазоне измерения ±2 мкм; в многофокусном режиме ±50 нм при диапазоне измерения 100 мкм (при коэффициенте отражения материала поверхности в диапазоне 20–100%) [30].

Для получения значения толщины структуры производилось не менее 5 измерений вдоль грани полученной рельефной структуры и рассчитывалось среднее значение толщины.

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ

Спектры поглощения пленок халкона ТАФХ и пиразолина ТАП снимали на спектрофотометре Avantes AVS-SD2000. Они приведены на рис. 2. Видно, что область поглощения ТАФХ лежит в области 300–450 нм, а ТАП – 300–425 нм. Сдвиг поглощения ТАФХ в длинноволновую область объясняется присутствием N-акрилоилпиперазиновых заместителей находящихся в сопряжении с проп-2-ен-1-оновым фрагментом халкона.

Спектры поглощения исследуемых соединений определяют выбор источника излучения для экспонирования методом контактной фотолитографии. В качестве источника была выбрана ртутная шаровая лампа высокого давления ДРТ 1000, в спектре излучения которой присутствуют линии 360–370, 400–410, 400–430 нм, которые попадают в области поглощения исследуемых соединений.

УВЕЛИЧЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ В ПРИСУТСТВИИ ТРИАРИЛПИРАЗОЛИНА (ТАП)

Как было упомянуто выше, введение триарилпиразолинов как доноров электронов приводит к уве-

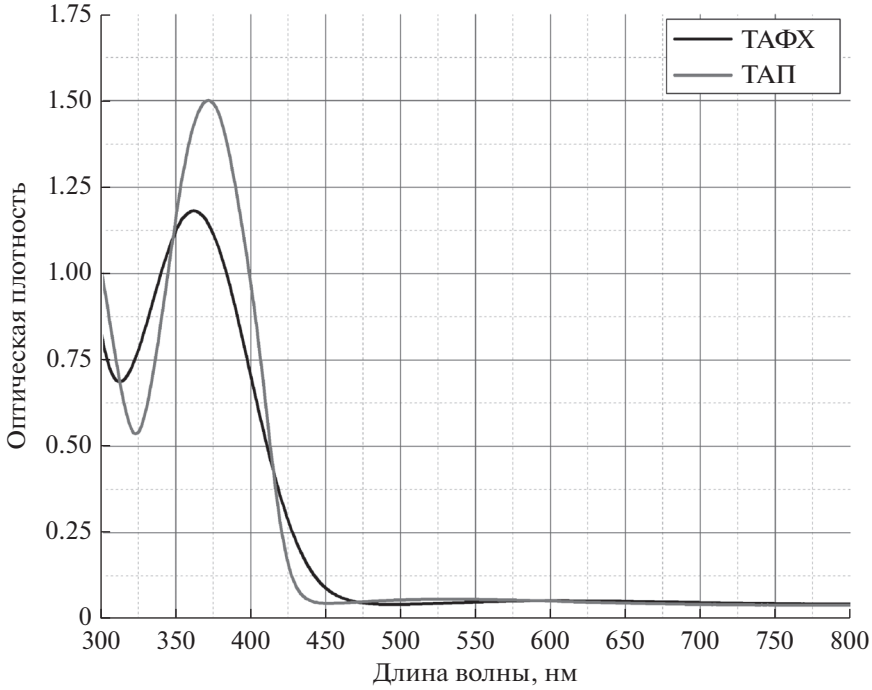


Рис. 2. Спектры поглощения халкона ТАФХ и пиразолина ТАП.

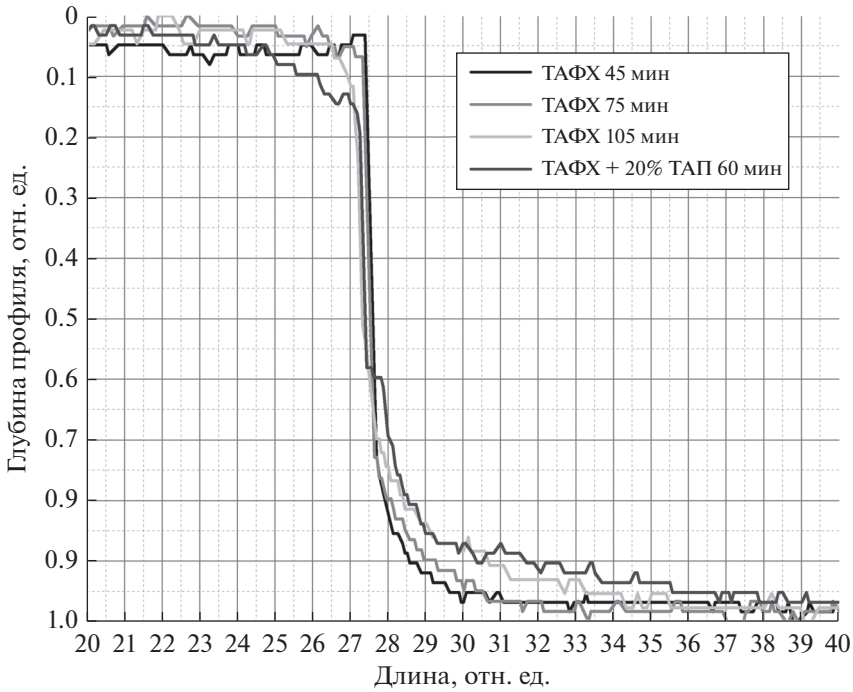


Рис. 3. График распределения глубины бинарной структуры в слоях ТАФХ и ТАФХ + ТАП при различных временах экспонирования.

личению фоточувствительности. При формировании бинарных структур посредством фотолитографии одним из критериев переэкспонирования фоторезиста является увеличение ширины ската структуры. На рис. 3 видно увеличение ширины ската при увеличении времени экспонирования ТАФХ, а также ТАФХ в присутствии 20 мас. % ТАП. По графикам распределения глубины бинарной структуры нормированные на единицу видно, ширина ската ТАФХ при времени экспонирования 105 минут ана-

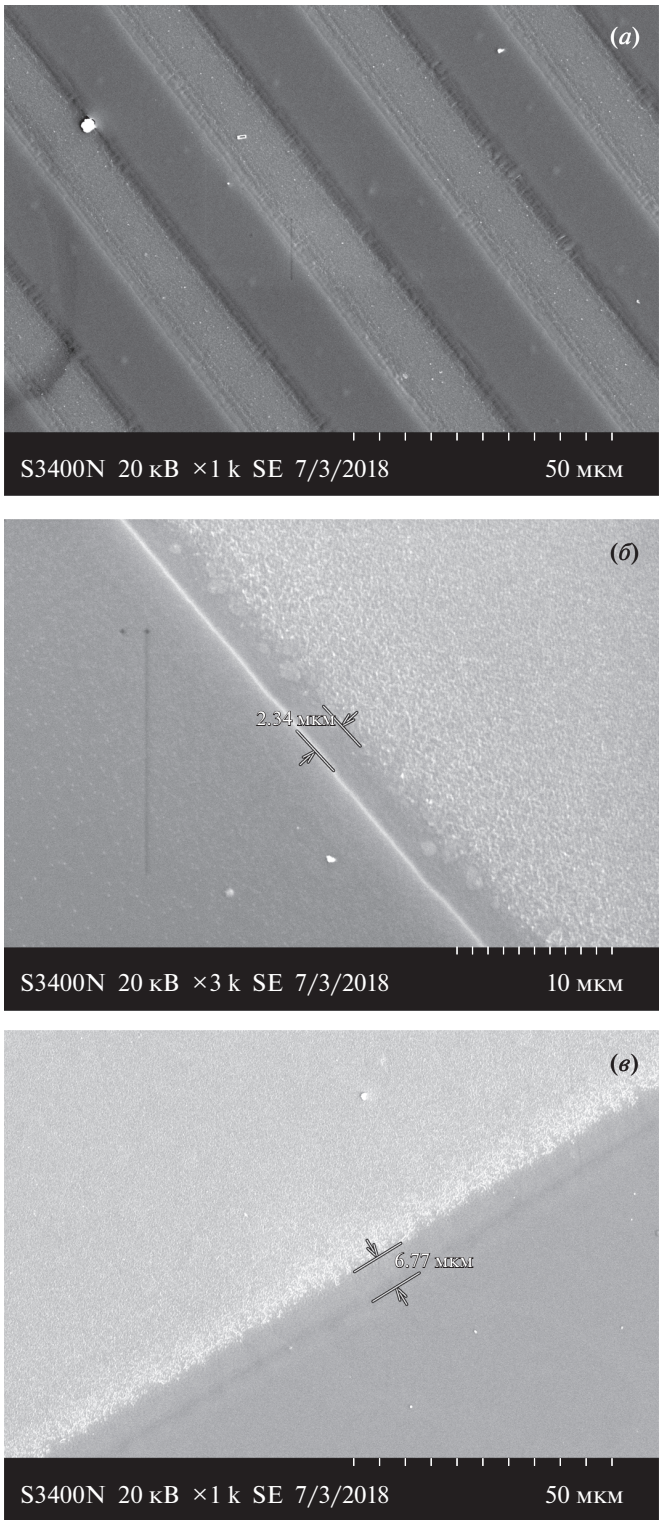


Рис. 4. Фотографии полученные на СЭМ: *а* – общий вид структуры решетки записанной путем контактной фотолитографии на ТАФХ + ТАП, *б* – край ската профиля на ТАФХ (увеличение ×3000), *в* – край ската профиля на ТАФХ + + ТАП (увеличение ×1000).

логична ширине ската в случае с 60 мин экспонирования ТАФХ + 20 мас. % ТАП, что позволяет оценить увеличение чувствительности слоя в присутствии триарилпиразолина примерно в два раза.

ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

На рис. 4 приведены снимки структур, полученные при помощи сканирующего электронного мик-

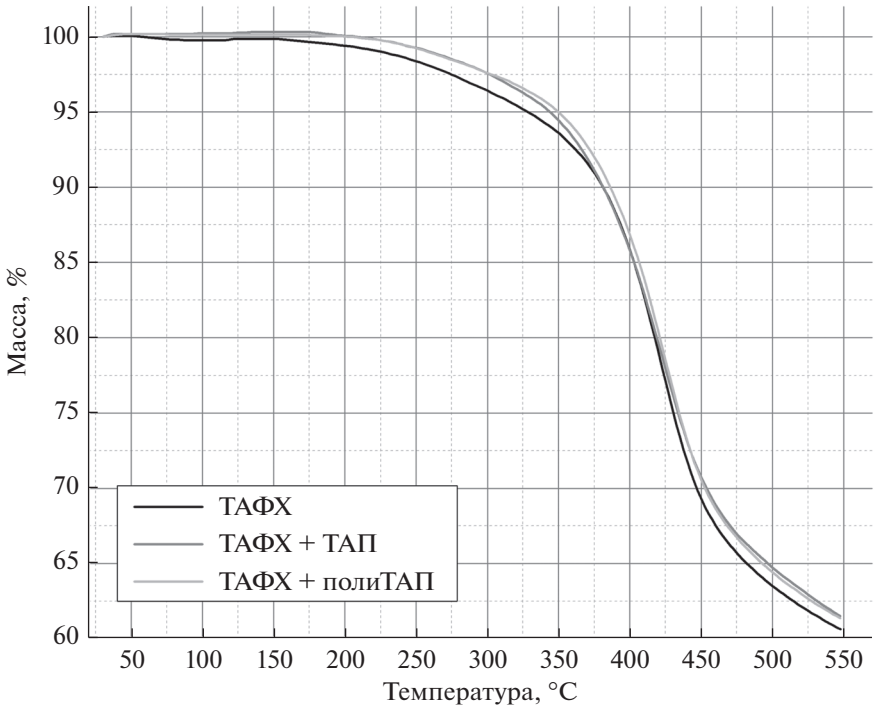


Рис. 5. Кривые гравиметрического анализа полимеров ТАФХ, ТАФХ + ТАП и ТАФХ + ПолиТАП.

роскопа Hitachi S-3400N (Япония). На рис. 4*а*, 4*в* показан край структуры резиста ТАФХ + 40 мас. % ТАП полученной при времени экспозиции 60 мин и времени проявления 1 мин. На рис. 4*б* показан край структуры резиста ТАФХ, при времени экспозиции 60 мин и времени проявления 1 мин.

По рис. 4*а* видно, что в структуре ТАФХ ширина ската составляет порядка 2 мкм. На рис. 4*а*, 4*в* ширина ската составляет порядка 6–7 мкм. Это подтверждает данные об увеличении чувствительности в присутствии ТАП, полученные на профилометре.

ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ

Для фотополимера полифторхалкона и его модификаций было проведено исследование термостабильности их полимерных форм на приборе NETZSCH STA 409 PC в Центре спектральных исследований НИОХ. Для этого был произведен фотолиз пленок полифторхалконов и их модификаций, произведена термообработка при 200°C, после чего полимеризованные пленки срезались со стеклянной подложки и проводился их термический анализ. На рис. 5, рис. 6 и рис. 7 приведены кривые гравиметрического, дифференциального термического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии соответственно.

По рис. 5 видно, что потеря 5% массы полимера достигается при температуре

$$T_{5\%}\,(\text{ТАФХ}) = 327°\text{C},$$
$$T_{5\%}\,(\text{ТАФХ + ТАП}) = 342°\text{C},$$
$$T_{5\%}\,(\text{ТАФХ + ПолиТАП}) = 350°\text{C}.$$

По данным ДСК (рис. 7) температуры разложения пленок, определенные в точке перегиба, составили

$$T_{\text{onset}}\,(\text{ТАФХ}) = 345°\text{C},$$
$$T_{\text{onset}}\,(\text{ТАФХ + ТАП}) = 355°\text{C},$$
$$T_{\text{onset}}\,(\text{ТАФХ + полиТАП}) = 360°\text{C}.$$

Известно, что для фоторезиста SU-8 $T_{5\%\ \text{wt. loss}}$ составляет 300°C [29], в то время как фоторезист AZ4562 стабилен при температуре не выше 200°C [27]. Поэтому можно заключить, что полимерные слои полифторхалконов обладают большей термостабильностью по сравнению с коммерческими резистами SU-8 и AZ4562 и способны выдержать термическую предобработку до 300°C.

ЖИДКОСТНОЕ ТРАВЛЕНИЕ

В качестве травителей использовали водные растворы 20% H_2SO_4, 40% H_3PO_4, 1% NaOH. Травление в H_3PO_4 проводили при 80°C, в H_2SO_4 и NaOH при комнатной температуре. Приготовленные образцы погружали в раствор травителя на определенное время: 2, 4, 8, 16, 32, 74 мин травления. При извлечении из раствора травителя их промывали в дистиллированной воде, высушива-

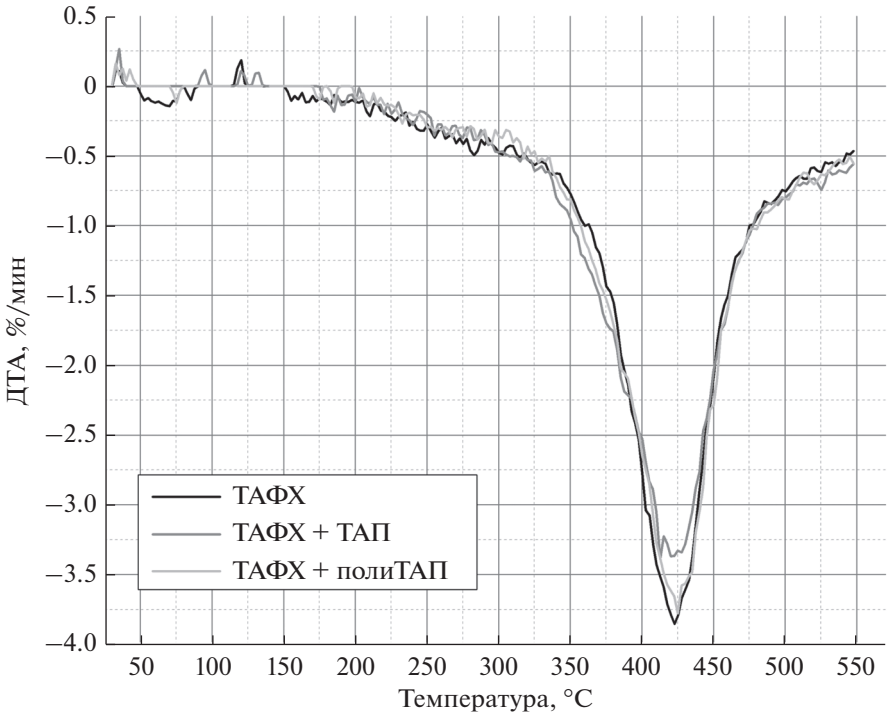


Рис. 6. Кривые дифференциального термического анализа полимеров ТАФХ, ТАФХ + ТАП и ТАФХ + ПолиТАП.

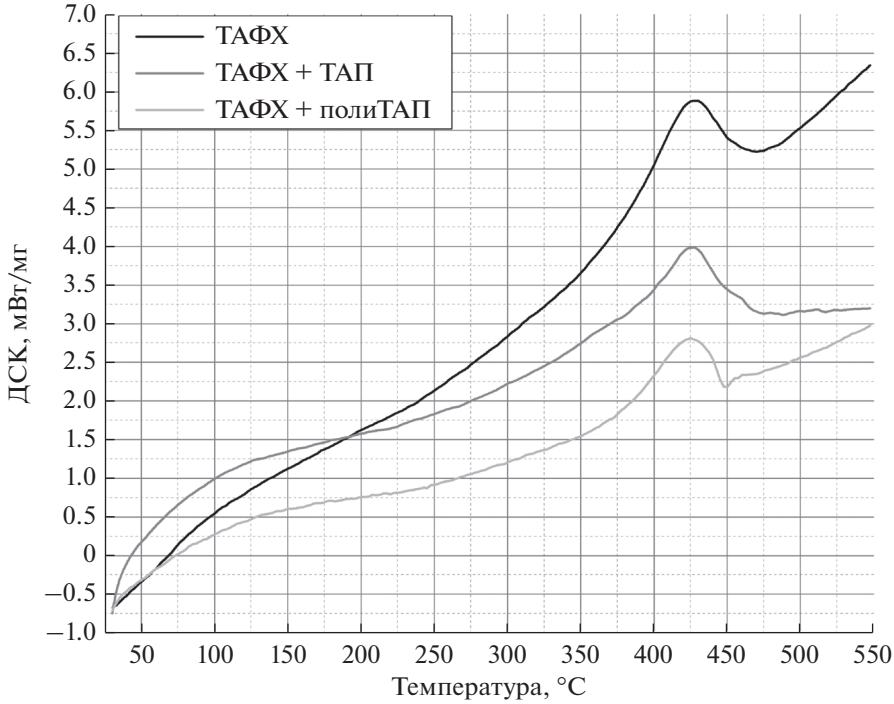


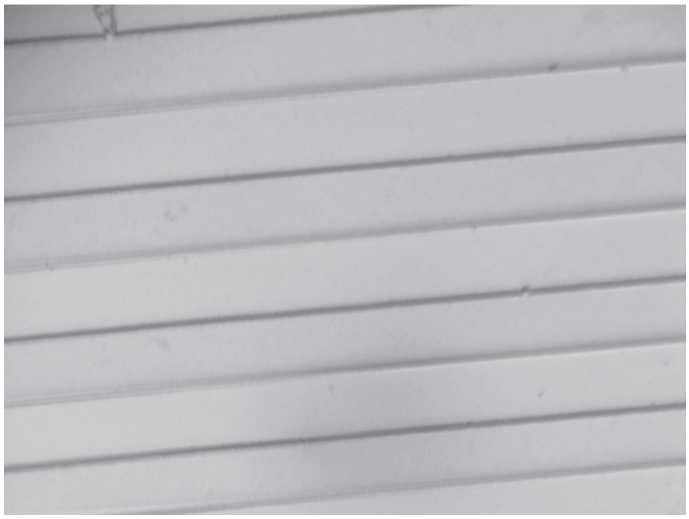
Рис. 7. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии полимеров ТАФХ, ТАФХ + ТАП и ТАФХ + ПолиТАП.

ли при температуре 100°C 10–15 мин для удаления влаги. После охлаждения образцов до комнатной температуры измеряли толщину остаточного слоя.

РЕАКТИВНО-ИОННОЕ ТРАВЛЕНИЕ

Приготовленные образцы подвергались травлению определенное время: 2, 3, 6, 12, 24 мин, после чего измеряли толщину остаточного слоя. Ре-

(*а*)



(*б*)

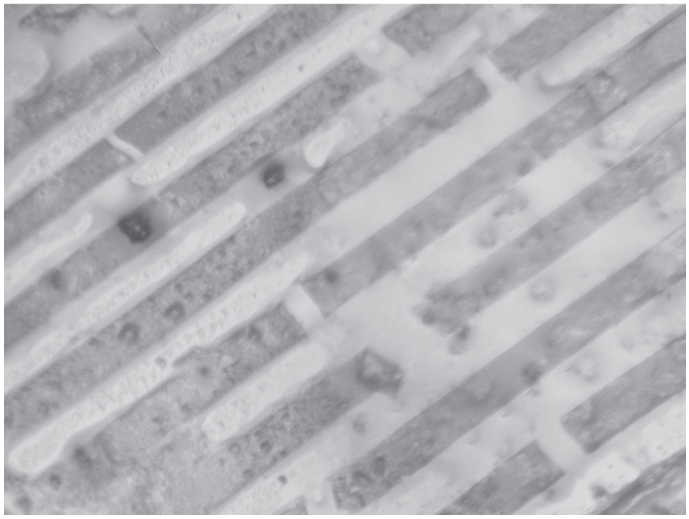


Рис. 8. Микрофотографии структуры в слоях фоторезиста AZ4562 до (*а*) травления и после (*б*) в H_2SO_4 (увеличение ×10, ширина полос 25–35 мкм).

активно-ионное плазменное травление проводили на установке Oxford instruments Plasmalab 80Plus. В качестве реакционного газа использовали CF_4. Мощность генератора составляла 100 Вт при диаметре электрода $d_{электрод}$ = 240 мм; давление 30 мТорр; расход газа – 10 см^3/мин.

Травление в 20% H_2SO_4

Результаты проведения эксперимента по жидкостному травлению в 20% H_2SO_4 структур в слоях SU-8, AZ4562, ТАФХ, ТАФХ + ТАП и ТАФХ + + ПолиТАП показали, что травление не сопровождается уменьшением средней толщины структур. Однако, визуально на ряде структур, особенно для фоторезиста AZ4562, происходили изменения поверхности слоев. Поэтому были проведены микроскопические исследования слоев на предмет появления микроскопических дефектов. Действительно, на ряде структур в этом фоторезисте наблюдали образование дефектов поверхности и разрывов микроструктуры (рис. 8). Стойкость к H_2SO_4 в этом случае оценивали как время травления, при котором в структуре отсутствуют микродефекты. На других исследованных фоторезистах образования дефектов не наблюдали до максимального времени травления 74 мин. Результаты представлены в табл. 2.

Фоторезист AZ4562 (рис. 8) проявил низкую стойкость, в нем через 8 мин наблюдали трещины и частичное разрушение структуры.

(*а*)

(*б*)

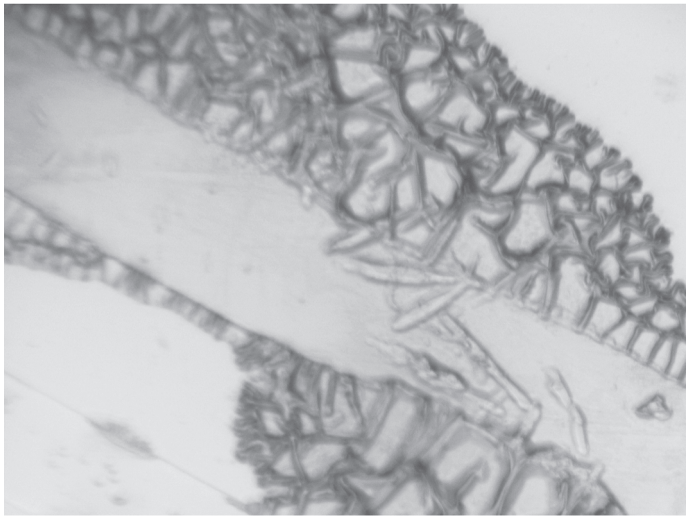


Рис. 9. Микрофотографии структуры в слоях фоторезиста ТАФХ + пиразолин до (*а*) травления и после (*б*) в 1% NaOH (увеличение ×10, ширина полос 40–100 мкм).

Травление в 1% NaOH

Стойкость структур, полученных в исследуемых слоях фоторезистов при травлении в 1% NaOH, определяли по изменению толщины слоя, и для контроля оценивали появление дефектов под микроскопом. Результаты приведены в табл. 3.

По табл. 3 видно, что фоторезист AZ4562 не обладает стойкостью к травлению в 1% NaOH.

Таблица 2. Стойкость структур полученных в исследуемых слоях фоторезистов при травлении в 20% H_2SO_4

Фоторезист	Стойкость в 20% H_2SO_4
SU-8	>74 мин
AZ4562	8 мин
ТАФХ	>74 мин
ТАФХ + ТАП	>74 мин
ТАФХ + полиТАП	>74 мин

Таблица 3. Стойкость структур полученных в исследуемых слоях фоторезистов при травлении в 1% NaOH

Фоторезист	Стойкость в 1% NaOH
SU-8	>74 мин
AZ4562	0 мин
ТАФХ	>74 мин
ТАФХ+ТАП	>16 мин
ТАФХ+полиТАП	>16 мин

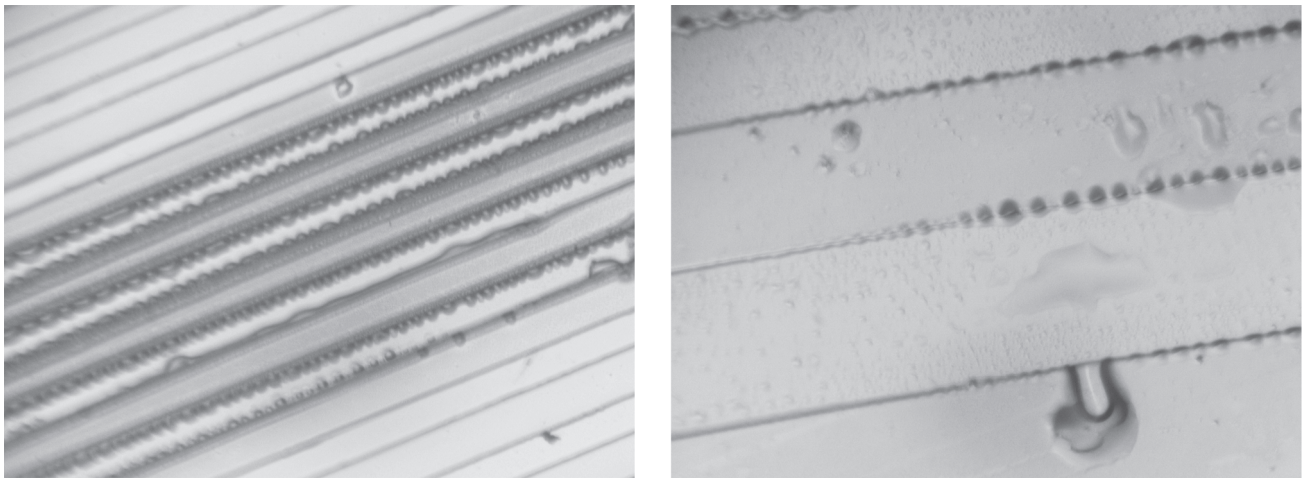


Рис. 10. Микрофотографии структуры в слоях фоторезиста SU-8 после 32 мин травления в 40% H_3PO_4 при 80°C (увеличение ×10, ширина полос 25–40 мкм).

Это связано с тем, что слабощелочная среда является для него проявителем.

Фоторезисты ТАФХ и SU-8 устойчивы к травлению в 1% NaOH. Однако добавки ТАП и полимеризованного ТАП в ТАФХ приводили к растравливанию структур после 16 мин травления (см. рис. 9). Возможно это связано с гидролизом ТАП в щелочной среде, сопровождающимся гидролитическим раскрытием пиразолинового цикла. В этом случае введение ТАП в фоторезист ТАФХ приводит к понижению стойкости ТАФХ в щелочной среде.

Травление в 40% H_3PO_4

Стойкость фотоструктур в исследуемых слоях фоторезистов при травлении в 40% H_3PO_4 при 80°C оценивали по изменению толщины слоя с дополнительным контролем появления дефектов под микроскопом. Результаты представлены в табл. 4.

При травлении травления структур на фоторезисте SU-8 в H_3PO_4 при 80°C в течение 32 минут возникают дефекты структуры в виде подтравливания боковых скатов и поверхности (см. рис. 10). Фоторезист AZ4562 стравливается полностью за 4 мин.

Таблица 4. Стойкость структур полученных в исследуемых слоях фоторезистов при травлении в 40% H_3PO_4 при 80°C.

Фоторезист	Стойкость в 1% H_3PO_4
SU-8	32 мин
AZ4562	4 мин
ТАФХ	>74 мин
ТАФХ + ТАП	>74 мин
ТАФХ + полиТАП	4 мин

Фоторезисты ТАФХ и ТАФХ-ТАП сохраняют свои структуры на протяжении 74 мин травления. Однако, как и в случае с травлением в NaOH, введение полимеризованного ТАП понизило стойкость структур в 40% H_3PO_4.

РЕАКТИВНО-ИОННОЕ ТРАВЛЕНИЕ

Полученные структуры подвергались реактивно-ионному травлению в CF_4. Стойкость структур оценивали по изменению толщины слоя с дополнительным контролем появления дефектов под микроскопом. Кинетические зависимости уменьшения толщины слоев представлены на рис. 11.

Согласно результатам, представленным на рис. 11, скорости травления коммерческих резистов SU-8 и AZ4562 составили 33 и 20 нм/мин соответственно. Среди фоторезистов на основе полифторхалконов наименьшей скоростью обладает ТАФХ (17 нм/мин), когда как присутствие триарилпиразолина повышает скорость травления фоторезиста.

По рис. 12 видно, что при травлении в плазме не возникают дефекты и микрошероховатости структуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 5 представлены данные по жидкостному и реактивно-ионному травлению исследуемых полимерных структур.

Наибольшую стойкость к жидкостному травлению имеет ТАФХ, введение в пленку фоторезиста ТАП или его полимеризованной по акриламидной группе формы вопреки ожиданиям по-

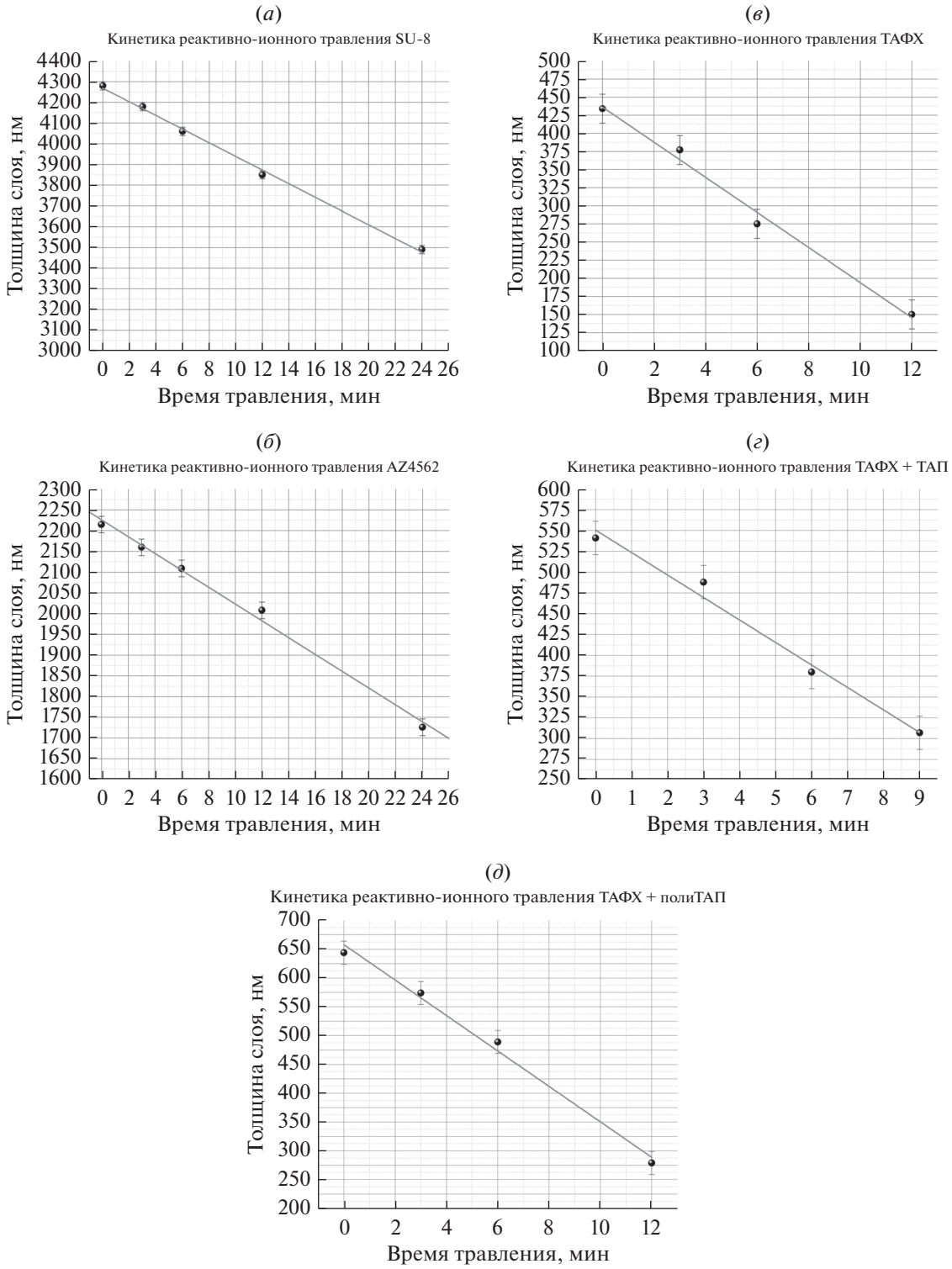


Рис. 11. Кинетика травления фоторезиста SU-8 (*а*) и AZ4562 (*б*), ТАФХ (*в*), ТАФХ + ТАП (*г*), ТАФХ + полиТАП (*д*) в плазме CF_4.

нижают стойкость к жидкостному и реактивно-ионному травлению. Вероятно это связано с тем, что пиразолиновая часть молекулы, являясь донором электронов, способствует фотоинициированию преимущественно свободно-радикальной реакции полимеризации по акриламидным заместителям на концах полимерной цепи и не инициирует сшивку полифторхалконов по двойной

(*а*)

(*б*)

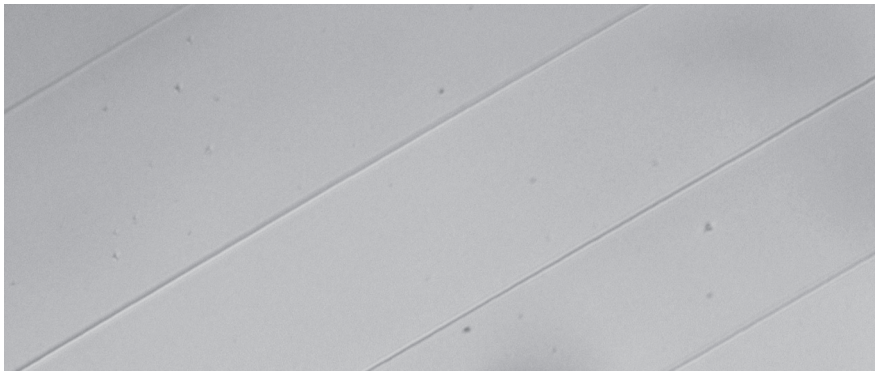


Рис. 12. Микрофотографии исходной (*а*) структуры в слоях фоторезиста ТАФХ и структуры (*б*) после 6 мин травления в плазме CF_4.

связи халконовой группировки. Как известно из литературы [20] сшивка халконов путем [2π + 2π] фотоциклоприсоединения с образованием циклобутановой структуры жестко связывающей две молекулы халкона лежит в основе фоторезистивных свойств халконов, т.е. полимерная структура халконов, образующаяся вследствие свободнорадикальной реакции полимеризации, является рыхлой и доступной для проникновения молекул травителя в большей степени, чем жесткая структура полифторхалкона сшитого за счет реакции [2π + 2π] фотодимеризации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследованы резистивные свойства полифторхалконов (ТАФХ), а также полифторхалконов в присутствии триарилпиразолинов (ТАП) в исходной и предварительно полимеризованной (полиТАП) форме при жидкостном (в 40% H_3PO_4; 20% H_2SO_4; 1% NaOH) и реактивно-ионном травлении (в плазме CF_4); проведено сравнение с коммерчески выпускаемыми резистами SU-8, AZ4562. Показано, что ТАФХ обладает стойкостью к жидкостному травлению, сопоста-

Таблица 5. Резистивные свойства различных модификаций полифторхалкона ТАФХ в сравнении с коммерческими фоторезистами

Фоторезист	Стойкость в 20% H_2SO_4	Стойкость в 40% H_3PO_4 (при 80°C)	Стойкость в 1% NaOH	Скорость реактивно-ионного травления CF_4
SU-8	74 мин	32 мин	74 мин	33 нм/мин
AZ4562	8 мин	4 мин	0 мин	20 нм/мин
ТАФХ	74 мин	74 мин	74 мин	17 нм/мин
ТАФХ + ТАП	74 мин	74 мин	16 мин	20 нм/мин
ТАФХ + полиТАП	74 мин	4 мин	16 мин	24 нм/мин

вимому с SU-8, и превосходит его при плазменном травлении. ТАФХ несколько превосходит фоторезист AZ4562 в стойкости к плазменному травлению, и значительно превосходит его при жидкостном (щелочном и кислотном) травлении. Фотосшивающиеся композиции на основе акриламидо-замещенных полифторированных халконов показали хорошие маскирующие свойства для ряда травителей различной природы и являются перспективным классом соединений для дальнейшей разработки новых фоторезистов. Модификация ТАФХ триарилпиразолином увеличивает фоточувствительность резистивной композиции, однако не приводит к ожидаемому увеличению стойкости структуры при травлении.

Эксперименты по реактивному ионному травлению выполнены за счет средств субсидии на финансовое обеспечение выполнения государственного задания (№ гос. регистрации АААА-А17-117052210002-7) в ИАиЭ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Букатин А.С., Дудников Д.А., Горюнов В.А., Корзин В.В., Бурков Ю.Г.* Формирование микроструктур быстродействующих струйных систем управления на основе фоторезиста SU-8 и ПДМС // Извест. Волг. ГТУ. 2017. № 5. С. 55–59.
2. *Хроленко Т.С., Торгаш Т.Н., Яковлев А.Н., Перцель Я.М.* Многослойные платы ГИС, изготовленные по технологии LTCC с применением тонких пленок // Техника радиосвязи. 2017. № 1(32). С. 79–91.
3. *Lemma E.D., Rizzi F., Dattoma T., Spagnolo B., Sileo L., Qualtieri A., De Vittorio M., Pisanello F.* Mechanical properties tunability of three-dimensional polymeric structures in two-photon lithography // IEEE Transactions on Nanotechnology. 2017. V. 16. № 1. P. 23–31.
4. *Миронников Н.Г., Корольков В.П., Деревянко Д.И., Шелковников В.В.* Оптические методы формирования многоуровневого микрорельефа в тонких пленках гибридного фотополимерного материала “ГИБРИМЕР-ТАТС” // Интерэкспо Гео-Сибирь. 2016. Т. 5. № 2. С. 15–19.
5. *Лагов П.Б., Дренин А.С., Роговский Е.С., Леднев А.М.* Исследование возможностей улучшения энергомассовых характеристик солнечных элементов с использованием процесса плазмохимического травления // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2013. № 3(63). С. 51–53.
6. *Speshilova A.B., Solov’ev Y.V., Alexandrov S.E.* Plasma chemical etching of photoresist layers based on diazonaphthoquinones in an installation with remote oxygen plasma // Russian J. Applied Chemistry. 2016. V. 89. № 8. P. 1317–1321.
7. *Jang H.S., Choi H.-J., Kang S.M.* Formation of p-silicon wire by electrochemical etching using positive photoresist as an etch mask in organic electrolyte // Electrochemical and Solid-State Letters. 2011. V. 14. № 8. P. D84–D88.
8. *Волков П.В., Зеленцов С.В., Королев С.А., Лукьянов А.Ю., Охапкин А.И., Тропанова А.Н.* Исследование процессов плазмохимического травления фоторезиста с помощью IN SITU оптического мониторинга // Микроэлектроника. 2017. Т. 46. № 1. С. 44–49.
9. *Driesen M., Wouters K., Puers R.* Etch rate optimization in reactive ion etching of epoxy photoresists // Procedia Chemistry. 2009. № 1. P. 796–799.
10. *Swaminathan K., Janardhanan P.E., Sulima O.V.* Inductively coupled plasma etching of III–V antimonides in $BCL_3/SICL_4$ etch chemistry // Thin Solid Films. 2008. № 516. P. 8712–8716.
11. *Щербаков А.И., Скворцова И.Б., Золотаревский В.И., Чернова Г.П., Мащенко В.Е.* Исследование процесса формирования нанопористого оксида при анодировании алюминия // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 1. С. 71–74.
12. *Юндин А.С.* Способы отвода тепла от электронных компонентов печатных плат // В сборнике: Фундаментальные и прикладные научные исследования: актуальные вопросы, достижения и инновации сборник статей победителей V Международной научно-практической конференции: в 4 частях. 2017. С. 129–136.
13. *Паршин В., Шмаков М.* Школа производства ГПИС. Фотолитография. Третий этап – передача рисунка на материал интегральной микросхемы // Технологии в электронной промышленности. 2007. № 5 (17). С. 72–77.
14. *Трифонова В.Б., Кондратьева Е.С., Губин А.Ф., Колесников В.А.* Определение оптимальных условий электроосаждения меди из сернокислых реэкстрагирующих растворов в процессе производства печатных плат // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 3 (172). С. 26–27.
15. *Сейдман Л.А.* Формирование трехмерных структур в подложках карбида кремния плазмохимическим травлением. // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2015. Т. 18. № 3 (71). С. 157–171.
16. *Kim B.J., Meng E.* Review of polymer MEMS micromachining // J. Micromechanics and Microengineering. 2015. V. 26. № 1. P. 013001.
17. *Driesen M., Wouters K., Puers R.* Etch rate optimization in reactive ion etching of epoxy photoresists // В сборнике: Procedia Chemistry Eurosensors 23rd Conference. Сер. “Proceedings of the Eurosensors 23rd Conference” Lausanne, 2009. P. 796–799.
18. *Le Z.C., Dreeskornfeld L., Rahn S., Segler R., Kleineberg U., Heinzmann U.* Application of reactive ion etching to the fabrication of microstructure on Mo/Si multilayer // Chinese Physics Letters. 1999. V. 16. № 9. P. 665–666.
19. *Balachova O.V., Alves M.A.R., Swart J.W., Braga E.S., Cescato L.* CF4 Plasma etching of materials used in microelectronics manufacturing // Microelectronics Journal. 2000. V. 31. № 3. P. 213–215.
20. *Selvam P., Nanjundan S.* Synthesis and characterization of new photoresponsive acrylamide polymers having pendant chalcone moieties // React. Funct. Polym. 2005. V. 62. № 2. P. 179–193

21. *Шмуйлович К.С., Орлова Н.А., Шелковников В.В.* Синтез акрилоильных производных полифторхалконов // Известия академии наук. Серия химическая. 2011. № 8. С. 1750.

22. *Бородина Е.А., Орлова Н.А., Шелковников В.В.* Синтез (N-акрилоил)пиперазинозамещенных полифторхалконов // Известия академии наук. Серия химическая. 2013. № 10. С. 2226.

23. *Бородина Е.А.* Взаимодействие полифторированных халконов с диаминами и гуанидином: автореф. дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.03. М., 2005. 23 с.

24. *Соболева Е.А., Орлова Н.А., Шелковников В.В.* Синтез 1-[4-(1,3-диарил-4,5-дигидро-1я-пиразол-5-ил)-2,3,5,6-тетра-фторфенил]пиперидин-4-олов и их акрилатов // Журн. органической химии. 2017. Т. 53. № 3. С. 400–407.

25. *Додонов В.А., Галкин Р.В., Старостина Т.И., Куропатов В.А., Малышева Ю.Б.* Радикальная система динитрил азоизомасляной кислоты – три-н-бутилборан в полимеризации метилметакрилата // Доклады Академии наук. 2015. Т. 463. № 2. С. 168.

26. *Дьячков И.А., Ефимов А.Л., Дьячков А.И.* Особенности кинетики полимеризации ММА в присутствии инициаторов разной структуры // Пластические массы. 2009. № 9. С. 27–30.

27. Microchemicals GmbH [электронный ресурс] URL: https://www.microchemicals.com/micro/az_4500_series.pdf.

28. *Hong G., Holmes A.S., Heaton M.E.* SU-8 Resist plasma etching and its optimization. // DTIP 2003. 5–7 May 2003. La Napoule, France. P. 268–271.

29. *Microchem Corp*. 2018. [электронный ресурс] URL: www.microchem.com/pdf/SU-8%203000%20Data%20Sheet.pdf.

30. *Корольков В.П., Качкин А.Е., Шиманский Р.В.* Модернизация микроинтерферометров МИИ-4 и МИИ-4М // Мир измерений. 2012. № 10. С. 37–41.