

УДК 541.64:536.4

Э. Т. Крутько, М. В. Журавлева, А. А. Мартинкевич, Н. Р. Прокопчук
Белорусский государственный технологический университет

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛИИМИДОВ В ПРОЦЕССЕ ФОТОЛИТОГРАФИИ

Благодаря уникальным свойствам полиимидов (высокой термической стабильности, хорошим механическим и электрофизическим показателям, устойчивости к воздействиям высоких энергий, сохраняющимся в широком температурном интервале, отличной планаризуемости) они получают все большее распространение в технике и технологии, в частности в микроэлектронике. Придание полиимидным материалам, используемым в технологии микроэлектроники, фоторезистивных свойств позволяет повысить эффективность производства интегральных схем за счет уменьшения числа технологических операций и снижения количества брака. Речь, в частности, идет о создании фоточувствительных полиимидов негативного и позитивного типов, содержащих реакционно-способные группировки, способные полимеризоваться под действием УФ-света в присутствии фотоинициатора. Целью настоящей работы являлось повышение светочувствительности, разрешающей способности и термостойкости материала, полученного с использованием светочувствительной полиимидной композиции. Предложена новая светочувствительная полиимидная композиция на основе раствора полиамидокислоты в органическом растворителе, тетрамаleineамидокислоты в присутствии светочувствительного компонента. Предпосылкой возможности создания сетчатой структуры полимера, обуславливающей различную растворимость его участков после воздействия УФ-излучения, является химическая природа используемых соединений. Результаты исследования показывают: используя предлагаемую композицию, можно получить наилучшие результаты по светочувствительности в сочетании с другими характеристиками.

Ключевые слова: микроэлектронная промышленность, полиамидокислота, тетрамаleineамидокислота, светочувствительная полиимидная композиция, структурирование полимера.

E. T. Krut'ko, M. V. Zhuravleva, A. A. Martinkevich, N. R. Prokopchuk
Belarusian State Technological University

POLYIMIDE USE IN PHOTOLITHOGRAPHY PROCESS

Polyimides thanks to the unique properties such as thermal stability, good mechanical and electrical characteristic, resistance to high energy a wide temperature range, excellent planarization popular in engineering and technology, particular in microelectronics. The production efficiency can be improved by providing photoresist properties to the polyimide materials using in microelectronics technology due to reduction of process steps and low bad production. Conversation is about, the creation of photosensitive polyimides negative and positive type containing reactive groups, which can be capable of being polymerized by UV-light with photo initiator. The main aim of this work increase the sensitivity, resolution and heat resistance of the material, on the base of a photosensitive polyimide composition. A new photosensitive polyimide composition based on polyamide acid solution in an organic solvent, tetramaleinamidoacid with the light-sensitive component. As show in the article, the possibility to create polymer cross-linked structure which can explain solubility difference after UV-radiation exposure in the chemical natural of the compounds. The composition has shown good results in photosensitivity and other properties.

Key words: microelectronics industry, polyamide acid, tetramaleinamidoacid, photosensitive polyimide composition, the polymer structuring.

Введение. Одним из важнейших условий успешного развития современной техники является дальнейшее совершенствование полупроводниковой микроэлектроники, повышение ее эффективности и качества выпускаемой продукции. Это в значительной степени зависит от электрофизических и других свойств применяемых материалов, в том числе и полимерных. Они определяют параметры полупроводниковых приборов, влияющих на стабильность их

работы в экстремальных условиях эксплуатации в широком температурном интервале, в условиях воздействия излучений высоких энергий и других факторов.

Полиимидные материалы в последние годы стали незаменимыми в ряде областей новой техники благодаря уникальным свойствам этих полимеров: высокой термической стабильности, хорошим механическим и электрофизическим показателям, устойчивости к воздействиям вы-

соких энергий, сохраняющимся в широком температурном интервале, отличной планаризуемости. Способы нанесения слоев из полиимидных материалов более просты по сравнению с неорганическими диэлектриками.

Новыми материалами в полупроводниковой промышленности являются фоторезисты – светочувствительные составы, используемые при производстве интегральных схем. С их помощью на отдельных участках полупроводниковых пластин создают защитную пленку – маску для последующего вытравливания в оксидном слое кремния определенного рельефа. Фоторезисты используют также для изготовления фотошаблонов.

Технология создания интегральных схем с использованием полиимидов в качестве межслойного диэлектрика включает операции, связанные с применением фоторезистов для формирования рисунка изолирующего слоя под действием света длиной волны 340–430 нм. Принцип действия фоторезистов и основа фотолитографии как технологического процесса их использования состоит в том, что в результате взаимодействия света со светочувствительным компонентом фоторезиста происходит изменение физико-химических свойств, в первую очередь растворимости и летучести, участков экспонированного слоя, не защищенных маской (шаблоном). Это дает возможность при последующем проявлении удалить неэкспонированные места (негативный процесс) или экспонированные (позитивный процесс), и тем самым получить рельефное изображение в слое резиста. Полученный таким образом рельеф (контактная маска) служит затем защитным слоем при селективном травлении или металлизации поверхности подложки в открытых местах, что дает возможность перенести рельефное изображение на полупроводниковую подложку [1–8].

В позитивных фоторезистах растворяющийся в щелочах пленкообразующий полимер совмещается с гидрофобным светочувствительным ингибитором растворения. Под действием света в результате фотохимических и последующих термических реакций ингибитор разрушается или превращается в растворяющийся в основаниях гидрофильный продукт (например, карбоновую кислоту), и поэтому в экспонированных участках ингибирование растворения полимера устраняется. Экспонированные и защищенные шаблоном от воздействия света участки становятся резко различающимися по растворимости в щелочах, что позволяет создавать рельеф при проявлении.

В современной технологии микроэлектроники широко используются позитивные фоторезисты, в которых в качестве полимерной ос-

новы применяют низкомолекулярную фенололи крезолоформальдегидную смолу с молекулярной массой 500–900, а в качестве ингибитора растворения *o*-нафтахинондиазиды, например эфиры 2,3,4-тригидроксибензофенона, 2,4-дигидроксибензофенона, ди-(2-гидроксинафтил)метана и 5-сульфо кислоты 2-диазо-1-нафталинона (схема 1).

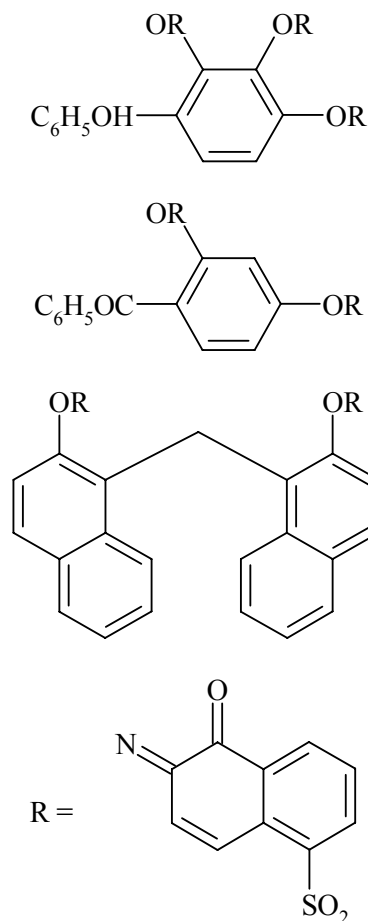


Схема 1. *o*-Нафтахинондиазиды

Широкое применение фоторезистов этого типа связано с оптимальным сочетанием в них высокой чувствительности к экспонирующему излучению с хорошей разрешающей способностью и устойчивостью при жидкостном и плазменном травлении технологических слоев. Значительным преимуществом позитивных фоторезистов по сравнению с негативными является также использование сравнительно малотоксичных водно-щелочных проявителей [9].

Однако на практике часто ряд фотолитографических операций (например, вскрытие контактных окон) выгоднее осуществлять при использовании негативных фоторезистов, хотя последние, как правило, уступают позитивным фоторезистам по разрешающей способности. Отсутствие равноценных негативных фоторезистов обусловило появление так называемой

инверсной фотолитографии, благодаря которой негативное (инвертированное) изображение получается на позитивных фоторезистах.

Важным преимуществом технологии инвертирования изображения является возможность управления формой профиля проявленного рельефа, обеспечения точного воспроизведения заданных размеров в проявленном рельефе и прямоугольной формы профиля. По инверсной технологии при необходимости (например, при реализации взрывной литографии) можно достаточно легко получить и отрицательный клин проявления. Существенным преимуществом инверсной технологии фотолитографии является, несомненно, и возможность сокращения ассортимента фоторезистов, особенно закупаемых по импорту.

Литографический процесс включает следующие стадии:

- нанесение фоторезиста;
- сушка фоторезиста;
- экспонирование слоя фоторезиста;
- проявление слоя фоторезиста с одновременным или последующим травлением слоя полиимида;
- снятие слоя фоторезиста.

Придание полиимидным материалам, используемым в технологии микроэлектроники, фоторезистивных свойств позволяет повысить эффективность производства интегральных схем за счет уменьшения числа технологических операций и увеличения процента выхода годных изделий. Речь, в частности, идет о создании фоточувствительных полиимидов негативного и позитивного типов, содержащих реакционно-способные группировки, способные легко полимеризоваться под действием УФ-света в присутствии фотоинициатора [10–11]. В случае использования негативных полиимидных композиций, содержащих, как правило, привитые двойные связи, облучение УФ-светом приводит к образованию сшитой сетчатой структуры и потере растворимости облученных участков. Напротив, полиимиды позитивного типа после экспонирования становятся растворимыми в системе проявителя. Создание и применение фоточувствительных полиимидных композиций негативного и позитивного типов позволяет упростить, интенсифицировать и модернизировать микролитографический процесс.

Такая возможность создания светочувствительных полиимидных композиций обуславливает их особую перспективность для применения в новых областях техники. В научной и патентной литературе последних лет имеются многочисленные сведения о способах создания

фоточувствительных полиимидных композиций и об их использовании в современной микроэлектронике [12–15].

Достаточно давно известны несколько светочувствительных полиимидных композиций, применяемых в микроэлектронике. Например, композицию, содержащую звенья полиамидокислоты, полиамидоэфира и полиимида, получают в смеси N-метилпирролидона с диглимом конденсацией диамина с диангидридом с добавкой бис-азида. Однако указанная светочувствительная полиимидная композиция не обладает достаточно хорошими фоторезистивными характеристиками.

Также известна светочувствительная полиимидная композиция, состоящая из производного полиамидокислоты, бисазодибензилиденметилциклогексана, N-фенилдиэтанолamina, кетона Михлера, 2-метоксиэтанола, N-фенилэтанолamina, N-фенил-N-метилэтанолamina, N-фенил-N-этилэтанолamina. Однако недостаток ее заключается в сложности процесса получения, невоспроизводимости свойств, недостаточно высокой термостойкости.

Кроме того, из литературных источников известна светочувствительная полиимидная композиция, содержащая полиамидокислоту, получаемую реакцией диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот с диаминами, а в качестве светочувствительного соединения – полиэфирамидокислоту, получаемую этерификацией полиамидокислоты, а также органический растворитель. Недостатком данной композиции является ее невысокая термическая устойчивость (до 430°C). Из-за снижения этой характеристики полимера при введении полиэфирамидокислоты и светочувствительного соединения недостаточны величины разрешающей способности и светочувствительности.

Основная часть. Целью настоящей работы являлось повышение светочувствительности, разрешающей способности и термостойкости материала, полученного с использованием светочувствительной полиимидной композиции.

Для этого была предложена светочувствительная полиимидная композиция на основе раствора полиамидокислоты (схема 2) в органическом растворителе, содержащая тетрамалеинамидокислоту, а в качестве светочувствительного компонента – 2,6-ди(4'-азидобензаль)-4-метилциклогексанон.

Основой предложенной светочувствительной композиции является полиамидокислота, получаемая низкотемпературной поликонденсацией диангидрида пиромеллитовой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида в диметилформамиде (ДМФА).

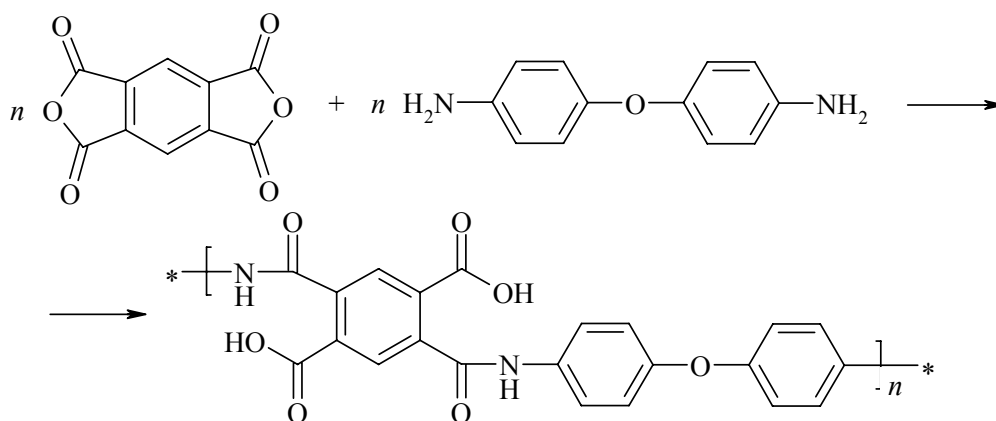


Схема 2. Получение полиамидокислоты

Затем в полученный раствор при непрерывном перемешивании вводили рассчитанные количества тетрамалеинамидокислоты (ТМАК) и 2,6-ди(4'-азидобензаль)-4-метилциклогексанон (ДЦГ), формулы которых приведены на схемах 3 и 4 соответственно.

светочувствительности и разрешающей способности ранее известные полиимидные композиции, достигается лишь при использовании всех трех предлагаемых компонентов в совокупности. При том экспериментально установлено, соотношение компонентов в композиции может варьироваться в достаточно узких пределах.

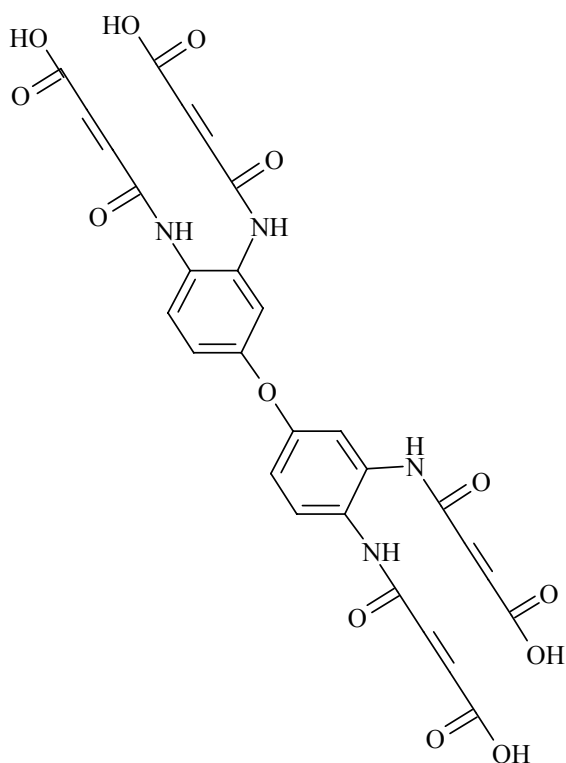


Схема 3. Формула тетрамалеинамидокислоты

В ходе исследований установлено, что использование любого из компонентов предлагаемой композиции в отдельности либо попарно не обеспечивает возможности даже формирования рисунка в условиях экспонирования. Эффект придания полиимидной композиции светочувствительных свойств, необходимых для формирования рисунка в пленке и его последующего разрешения, превосходящих по термостойкости,

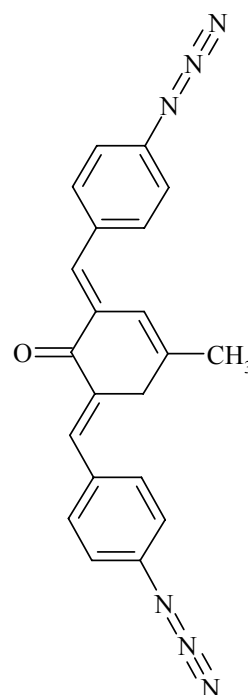


Схема 4. Строение 2,6-ди(4'-азидобензаль)-4-метилциклогексанона

Содержание в композиции полиамидокислоты менее 12,251 мас. % не обеспечивает ей пленкообразующей способности, а более 12,594 мас. % – приводит к снижению светочувствительности и разрешающей способности. Содержание в композиции ТМАК менее 2,513 мас. % не обеспечивает достаточной светочувствительности и разрешающей способности, а более 4,909 мас. % – приводит к потере

композицией пленкообразующей способности. Содержание в композиции менее 0,605 мас. % ДЦГ не обеспечивает достаточной светочувствительности и разрешающей способности (время экспонирования возрастает более 10 мин), рост содержания ДЦГ более 0,857 мас. % не влияет на изменение светочувствительности и разрешающей способности (время экспонирования полиимидного материала составляет 9 мин, оставаясь постоянным, но при этом наблюдается кристаллизация избытка светочувствительной компоненты на поверхности полиимидной пленки).

Были получены светочувствительные композиции с соотношением компонентов в указанных пределах.

Композицию перемешивают и центрифугированием при скорости вращения центрифуги 3000 об/мин наносят на подложку. Сушат при 95–100°C 10 мин, облучают 9 мин, проявляют 15 с смесью ацетон : монометиловый эфир ацетилэти-

ленгликоля : диметилформамид (1 : 1 : 1) (мас. %) промывают деионизированной водой, сушат на центрифуге, затем прогревают 20 мин при 380°C, при этом происходит имидизация ПАК.

Край изображения остается четким и не изменяется при прогреве до 450–470°C. Элемент схемы на фотошаблоне 2,5 мкм надежно воспроизводится при использовании данной светочувствительной композиции. Полученные результаты приведены в таблице.

По-видимому, использование этих трех компонентов позволяет в условиях сушки, экспонирования и последующего задубливания слоя формировать в системе полимера в местах, подвергнутых УФ-воздействию (окна в фотошаблоне), трехмерную сетку, густота которой определяется количественным содержанием при указанном качественном составе, обеспечивающем при дальнейшем проявлении различную растворимость экспонированных и неэкспонированных участков.

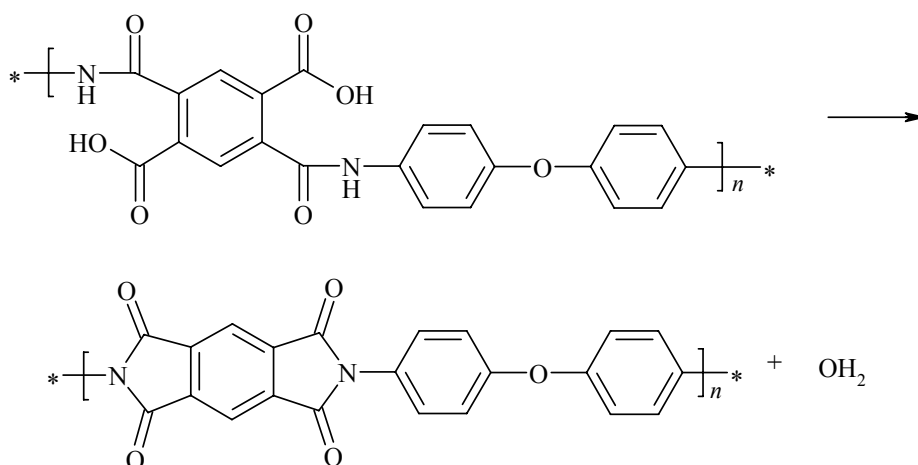


Схема 5. Имидизация полиамидокислоты

Свойства разработанной композиции

№ п/п	Состав светочувствительной композиции, мас. %				Время экспонирования, мин	Минимальный размер воспроизводимого элемента, мкм	Предельная температура сохранения конфигурации изображения, °С
	ПАК	ТМАК	ДЦГ	ДМФА			
1	12,251	4,909	0,857	81,983	9,0	2,5	450
2	12,421	3,726	0,726	83,127	9,0	2,5	450
3	12,594	2,519	0,605	84,282	9,0	2,5	460
4	12,241	4,896	0,680	82,183	Пленка хрупкая		450
5	12,602	2,521	0,679	84,198	12,0	3,5	450
6	12,565	2,513	0,830	84,092	9,0	2,5	470
7	12,282	4,913	0,726	82,079	Пленка хрупкая		450
8	12,282	2,502	0,726	84,490	12,0	3,0	450
9	12,411	3,726	0,529	83,334	12,5	3,0	450
10	12,411	3,726	0,942	82,921	Кристаллизация ДЦГ		450

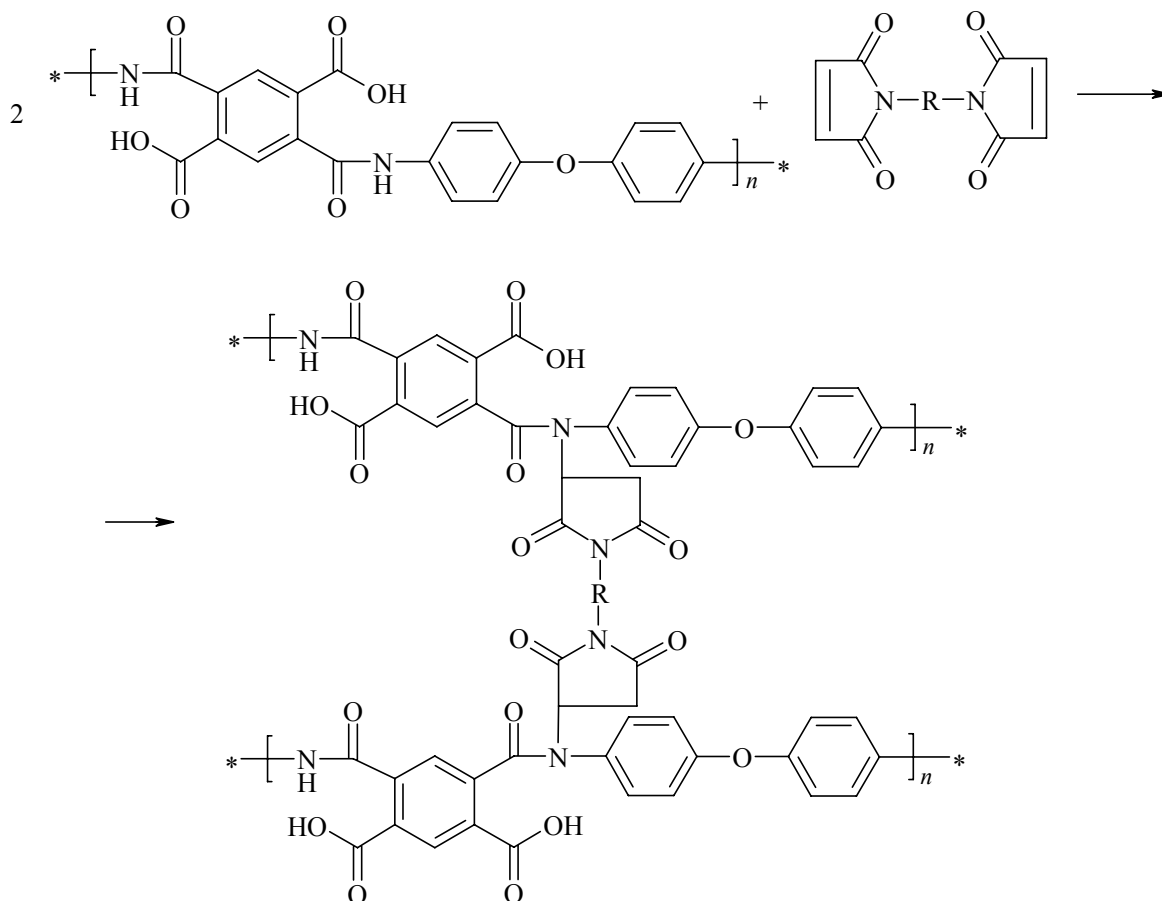


Схема 6. Схема превращений на примере модельной системы ПАК – бисмалеинимид

Предпосылкой возможности создания сетчатой структуры полимера, обуславливающей различную растворимость его участков после воздействия УФ-излучения, является химическая природа используемых соединений: в молекуле тетраамалеинамидокислоты имеется четыре кратные связи, сильно активированные присутствием соседних карбоксильных групп, что, как и в случае бисмалеинимидов, обуславливает их более высокую эффективность взаимодействия с $-\text{NH}-$ и NH_2 -группами полиамидокислоты под действием света. Схема превращений на примере модельной системы ПАК – бис-малеинимид представлена на схеме 6.

Аналогичные реакции взаимодействия кратных связей в малеиновых фрагментах возможны и концевыми аминными группами молекул ПАК. Реакции сшивки полиамидокислоты тетрафункциональной ТМАК, оче-

видно, более сложны, хотя идут по тому же механизму.

Вероятно, этот эффект возможного структурирования полимера дополнительно усиливается введением ДЦГ, способного под действием УФ-света генерировать свободные радикалы, которые усиливают эффект сшивки полиамидокислоты на экспонированных участках.

Заключение. По результатам исследований наилучшие результаты по светочувствительности, характеризующиеся временем экспонирования и разрешающей способностью, величиной воспроизводимого элемента ИС и термостойкости, получены для композиций 3 (таблица). Таким образом, предлагаемый состав композиции позволяет получать светочувствительный материал на основе полиимида с более высокой светочувствительностью, разрешающей способностью и термостойкостью по сравнению с известными ранее.

Литература

1. Полиимиды. Синтез, свойства, применение / Э. Т. Крутько [и др.]. Минск: БГТУ, 2002. 304 с.
2. Jinda T., Matsuda T. Sen I Gakkaishi. 1986. Vol. 42. No. 10. P. 554.
3. Ahne H., Rubner R. Application of polyimides in electronics. Photosensitive polyimides. Lancaster: Technomic, 1995. P. 13–48.

4. Светочувствительные полимерные материалы / под ред. А. В. Ельцова. Л.: Химия, 1985. 296 с.
5. Polyimides based on noncoplanar 4,4'-Biphenyldiamines / C. Chuang Kathy [et al.] *Macromolecules*. 1997. Vol. 30. No. 23. P. 7183–7190.
6. M. J. M. Abadie // *Bulletin de la Societe Française des Ingenieurs plasticiens*. 1987. No. 33. P. 33–36.
7. M. J. M. Abadie. La cinétique pour les produits photosensibles // *Europ. Coat. Journal*. 1993. No. 7. P. 518–525.
8. Фоточувствительные полиимиды / Э. Т. Крутько [и др.] // *Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология*. 2000. Вып. VIII. С. 73–80.
9. M. J. M. Abadie. Photosensitive polyimides synthesis and applications // *Roum. Chem. Q. Rev.* 1995. Vol. 3, No. 3. P. 229–246.
10. J. C. Dubois, J. M. Bureau. Photosensitive Polyimides // *Polyimides and other High-Temperature Polymers*. 1991. No. 1. P. 461–470.
11. Loisel B., M. J. M. Abadie. Kinetic studies of photosensitive polyimides by photocalorimetry (DPC) // *Polyimides and other High-Temperature Polymers*. 1991. No. 1. P. 471–492.
12. Photosensitive resin composition U.S.: pat. 056682448 Hagiwara / Hideo Kaji, Makoto Nishizawa, Hiroshi Suzuki, Kenji Kojima. 1997. 8 p.
13. Aromatic polyimide used for positive-type photoresists U.S.: pat. 2712621 JP / Kenji Kojima. 1998. P. 7.
14. Asano Masaya, Hiramoto Hiroo. Photosensitive Polyimides. Lancaster: Technomic, 1995. P. 121–152.
15. Recent progress in photosensitive polyimides / Wei Feng [et al.] // *Gongneng Gaofenzi Xuebao*. 1996. Vol. 9, No. 1. P. 125–136.

References

1. Krut'ko E. T., Prokopchuk N. R., Martinkevich A. A., Drozdova D. A. *Poliiimidy. Sintez, svoystva, primeneniye* [Polyimides. Synthesis, properties, application]. Minsk: BSTU Publ., 2002, 304 p.
2. Jinda T., Matsuda T. Sen I Gakkaishi, 1986, vol. 42, no. 10, p. 554.
3. Ahne H., Rubner R. Application of polyimides in electronics. Photosensitive polyimides. Lancaster, Technomic, 1995, pp. 13–48.
4. *Svetochuvstvitel'nye polimernye materialy* [The light-sensitive polymer materials]. Ed. by A. V. Eltcov. Leningrad, Khimiya Publ., 1985, p. 296.
5. Chuang K. C., Kinder J. D., Hull D. L., McConvill D. B., Youngs W. J. Polyimides based on noncoplanar 4,4'-Biphenyldiamines. *Macromolecules*, 1997, vol. 30, no. 23, pp. 7183–7190.
6. M. J. M. Abadie. *Bulletin de la Societe Française des Ingenieurs plasticiens*, 1987, no. 33, pp. 33–36.
7. Marc J. M. Abadie. La cinétique pour les produits photosensibles. *Europ. Coat. Journal*, 1993, no. 7, pp. 518–525.
8. Krut'ko E. T., Drozdova D. A., Prokopchuk N. R., Abadi M. Photosensitive polyimides. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series IV, Chemistry, Technology of Organic Substances and Biotechnology, 2000, issue VIII, pp. 73–80.
9. M. J. M. Abadie. Photosensitive polyimides synthesis and applications. *Roum. Chem. Q. Rev.*, 1995, vol. 3, no. 3, pp. 229–246.
10. Dubois J. C., Bureau J. M. Photosensitive Polyimides. *Polyimides and other High-Temperature Polymers*, 1991, no. 1, pp. 461–470.
11. Loisel B., M. J. M. Abadie. Kinetic studies of photosensitive polyimides by photocalorimetry (DPC). *Polyimides and other High-Temperature Polymers*, 1991, no. 1, pp. 471–492.
12. Hideo Kaji. Photosensitive resin composition U.S. Patent Japan, no. 056682448, 1997.
13. Kenji Kojima. Aromatic polyimide used for positive-type photoresists U.S. Patent Japan, no. 2712621, 1998.
14. Asano Masaya, Hiramoto Hiroo. Photosensitive Polyimides. Lancaster, Technomic, 1995, pp. 121–152.
15. Feng Wei, Li Zuobang, Zhu Purun, Wang Lixin, Li Fang. Recent progress in photosensitive polyimides. *Gongneng Gaofenzi Xuebao*, 1996, vol. 9, no. 1, pp. 125–136.

Информация об авторах

Крутько Эльвира Тихоновна – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ela_krutko@mail.ru

Журавлева Мария Валерьевна – научный сотрудник кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: masha_zhur@mail.ru

Мартинкевич Александр Александрович – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: tnsippm@belstu.by

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: tnsippm@belstu.by

Information about the authors

Krut'ko Elvira Tikhonovna – DSc (Chemistry), Professor, Professor, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ela_krutko@mail.ru

Zhuravleva Maria Victorovna – researcher, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: masha_zhur@mail.ru

Martinkevich Alexander Alexandrovich – PhD (Chemistry), Assistant Professor, Assistant Professor, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tnsippm@belstu.by

Prokopchuk Nikolai Romanovich – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tnsippm@belstu.by

Поступила 15.02.2016