Etude et synthèse de résines positives sensibles aux électrons et aux rayons X utilisées dans les procédés de microlithographie

B. Serre, F. Schué, A. Eranian, E. Datamanti, J.C. Dubois, C. Montginoul, L. Giral

► To cite this version:

B. Serre, F. Schué, A. Eranian, E. Datamanti, J.C. Dubois, et al.. Etude et synthèse de résines positives sensibles aux électrons et aux rayons X utilisées dans les procédés de microlithographie. *Revue de Physique Appliquée*, 1985, 20 (2), pp.77-86. 10.1051/rphysap:0198500200207700 . jpa-00245309

HAL Id: jpa-00245309

<https://hal.science/jpa-00245309>

Submitted on 1 Jan 1985

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification
Physics Abstracts
81.40

Etude et synthèse de résines positives sensibles aux électrons et aux rayons X utilisées dans les procédés de microlithographie (*)

B. Serre, F. Schué

Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
Place E. Bataillon, 34060 Montpellier, France

A. Eranian, E. Datamanti, J. C. Dubois

Laboratoire Central de Recherches, Thomson CSF, Domaine de Corbeville, 91401 Orsay, France

C. Montginoul et L. Giral

Laboratoire de Chimie Organique Structurale, Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
Place E. Bataillon, 34060 Montpellier, France

(Reçu le 16 mai 1984, révisé le 5 octobre, accepté le 25 octobre 1984)

Résumé. — En vue d'améliorer la sensibilité des résines positives deux directions de recherche ont été poursuivies :

— l'une a trait aux poly(méthacrylates d'alcoyle) fluorés sur la chaîne ester avec des structures et des longueurs de chaînes différentes,

— l'autre a trait aux poly(α -cyanoacrylates d'alcoyle).

Les caractéristiques lithographiques des différentes résines synthétisées et exposées à l'action d'un rayonnement (électrons et RX) font l'objet de ce travail.

Abstract. — In order to enhance the sensitivity of positive resists, two directions of research have been followed :

— the first one concerns the incorporation of fluorine atoms into poly(alkylmethacrylate) ester chain of different length and structure,

— in the second one concerns poly(alkyl α -cyanoacrylates).

The lithographic characteristics of the different resists under electron and X ray radiations are given here.

1. Introduction.

Des circuits intégrés avec un nombre croissant de fonctions par dispositif et avec des éléments de plus en plus réduits font actuellement l'objet d'un développement extrêmement important. Des dispositifs comprenant des éléments de taille inférieure à 3 μm sont fabriqués couramment à l'aide d'équipement et de résines photolithographiques dans le proche UV, mais une résolution plus grande est limitée par les effets de diffraction. Dans les dix prochaines années, des dispositifs nantis d'éléments de taille inférieure à 1 μm seront

exigés et à ce titre, d'autres équipements lithographiques minimisant les phénomènes de diffraction sont développés à savoir ceux utilisant les électrons et les rayons X.

Une étude bibliographique nous a permis de montrer l'importance des matériaux sensibles aux électrons et aux rayons X et plus particulièrement, celle des résines positives en raison de la plus grande résolution qu'elles permettent d'obtenir [1]. Aussi, avons-nous retenu ces dernières pour notre étude, en cherchant à corréliser leur structure aux différents paramètres qui affectent la sensibilité. Nos recherches nous ont conduit à étudier l'influence de deux types de substituants attracteurs d'électrons sur la sensibilité aux électrons et aux rayons X mous ($\lambda = 13,34 \text{ \AA}$) de résines positives de type acrylique.

(*) Communication présentée aux Journées du G.C.I.S., Toulouse les 15 et 16 décembre 1983.

Tableau I. — Facteurs G_s de scission et G_x de réticulation de dérivés acryliques de formule générale :[G values for some acrylic polymers of general formula :]

Polymère (*)	X	Y	G_x	G_s valeur de la littérature	G_x
PEtMA	CH ₃	CH ₂ CH ₃	1,16	1,34 [2] 1,09 [3]	0
PFEtMA	CH ₃	CH ₂ CH ₂ F	1,70	—	0
PF ₃ EtMA	CH ₃	CH ₂ CF ₃	3,22	3,28 [3] 2,3 [4]	0
FPM	CH ₃	C(CH ₃) ₂ CF ₂ —CF ₂ H	0,76	$G(**) = 0,79$ [5]	0
PBMA	CH ₃	CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃	0,98	0,69 [2] 0,90 [3]	0
FBM	CH ₃	CH ₂ —CF ₂ —CFH—CF ₃	—	$G(**) = 1,00$ [6] $G(**) = 1,20$ [5]	—
PBCyA	CN	CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃	3,0	—	$\cong 0$

(*) PMMA avec X = CH₃, et Y = CH₃ $\left\{ \begin{array}{l} G_s = 1,6 \text{ [11]} \\ G_s = 1,3 \text{ [13]} \end{array} \right.$

(**) $G = G_s - G_x$.

Pour cela, nous avons déterminé les caractéristiques lithographiques d'une part de poly(méthacrylates d'alcoyle) fluorés et non fluorés ayant des structures et des longueurs de chaîne ester différentes, d'autre part, celles de poly(α -cyanoacrylates d'alcoyle). Ces différents polymères sont répertoriés dans le tableau I.

2. Résultats.

2.1 DÉTERMINATION DE L'EFFICACITÉ DE SCISSION. — Les rendements radiolytiques de scission G_s et de réticulation G_x sont des propriétés fondamentales d'un polymère. La connaissance de ces paramètres permet de prévoir à quelle classe il appartient (résine positive ou négative). Rappelons que pour une résine

positive, la réaction de scission des chaînes l'emporte sur celle de réticulation mais cette dernière n'est plus négligeable au-delà d'une certaine dose d'irradiation critique.

Les valeurs de G_s et G_x des différents polymères calculées à partir des relations de Charlesby [7] et de Kilb [8] sont rassemblées dans le tableau I. Les valeurs de G_s sont comparées à celles indiquées dans la littérature.

Les résultats différents obtenus avec le PnBMA et le PBCyA mettent en évidence l'influence du groupement cyano. De par son effet inductif attracteur, il facilite la rupture des chaînes. Il en résulte une augmentation de la valeur de G_s [PnBMA $G_s = 0,98$; PBCyA $G_s = 3$]. De plus, dans le domaine de dose

considérée (inférieure à 6 Mrad), le PBCyA a un facteur de réticulation pratiquement nul, tout comme le PnBMA. L'incorporation d'atomes fluor dans la chaîne ester des poly(méthacrylates d'alcyle) est une autre voie qui permet de modifier le facteur scission sans agir sur le facteur de réticulation [$G_x = 0$]. Avec une chaîne ester en C_2 , l'introduction de trois atomes de fluor augmente l'efficacité de la scission : G_s passe de 1,2 à 3,2. Enfin, d'après les données de la littérature [5, 6], la présence de six atomes de fluor dans la chaîne butyle ne favorise pas la rupture.

2.2 ETUDES PRÉLIMINAIRES. — L'étude du comportement des résines sous les différents types de rayonnement, nécessite des recherches préliminaires concernant le choix du solvant d'enduction, de la température de recuit et du mélange de révélation.

2.2.1 Choix du solvant d'enduction. — Le choix du solvant d'enduction dépend de trois facteurs :

α) **Le paramètre de solubilité (δ_s).** — Les paramètres de solubilité des polymères ont été calculés par la méthode de contribution des groupes de Van Krevelen [9].

β) **La température d'ébullition.** — Celle-ci doit être suffisamment élevée pour éviter une évaporation rapide du solvant et l'apparition du phénomène de « peau d'orange ».

Différents essais de dissolution ont été réalisés compte tenu de ces observations et nous ont amené à utiliser les mélanges d'enduction figurant dans le tableau II.

2.2.2 Température de recuit. — La précuison a pour but d'éliminer le solvant d'enduction, les tensions dans la couche de polymère et de parfaire l'adhérence. Elle doit être supérieure à la température de transition vitreuse et inférieure à la température de décomposition. Les résultats sont mentionnés dans le tableau II.

2.2.3 Choix du mélange de révélation. — La révélation après irradiation est réalisée dans un mélange solvant-non solvant à 20 °C pendant une minute. Une première approche de la composition du mélange de révélation est obtenue à partir de la résine non irradiée. Pour cela, on choisit le couple solvant-non solvant et en modifiant les proportions de ce mélange on cherche à solubiliser la résine permettant de mettre à nu le substrat. Ensuite, lors de l'étude de la sensibilité la composition choisie pour le mélange de révélation est celle qui précède la mise à nu du substrat. Il est parfois nécessaire de la modifier légèrement pour que l'épaisseur de la région non irradiée ne soit pas affectée. Les mélanges de révélation employés pour chaque résine sont mentionnés dans les tableaux III à VIII.

2.3 IRRADIATION ÉLECTRONIQUE. — La sensibilité d'une résine positive est fonction d'un certain nombre de paramètres qui ont été discutés par Ku et Scala [10].

Quand un polymère dégradable est soumis à l'action d'un faisceau d'électrons, des coupures aléatoires se produisent abaissant la masse molaire et il a été démontré que la dose D requise, afin de rompre une fraction P_s , de liaisons est donnée par l'équation :

$$D = \frac{P_s \times 100 \rho \cdot qZN}{EG_s M_0}$$

(1)

Tableau II. — Solvants d'enduction et conditions de recuit des différents polymères.

[Spin-coating solvents and prebaking temperatures for the different polymers.]

Polymères	Solvant d'enduction	Conditions de recuit
PEtMA	Méthylisobutylcétone (MiBC)	180 °C, 30 min à l'air
PFEtMA	Acétate de cellosolve (AC)	180 °C, 30 min à l'air
PF ₃ EtMA	Acétate de cellosolve (AC)	180 °C, 30 min à l'air
FPM	Acétate de cellosolve (AC)	130 °C, 30 min à l'air
PBMA	Acétate de méthylcellosolve (AMC)	130 °C, 30 min à l'air
FBM	Acétate de cellosolve (AC)	130 °C, 30 min à l'air
FBM-Co-BMA	Acétate de méthyl cellosolve (AMC)	130 °C, 30 min sous vide
PBCyA	Méthylisobutylcétone (MiBC)	130 à 140 °C, 60 min sous vide

Tableau III. — *Irradiation par un faisceau d'électrons de poly(méthacrylates d'alcoyle) (20 keV).*
[Electron beam exposure characteristics (20 keV) of poly(alkylmethacrylates)].

Résine	$\overline{M}_n \times 10^{-5}$	I	$[\eta](\text{dl/g})$ (30 °C)	T_v (°C)	G_s	Mélange de révélation (***)	Sensibilité (C/cm ²)	Contraste γ
PMMA Elvacite 2041	1,6	2,81	0,63 (*) 0,89 (**)	110	1,3	MEC/IPA 1/1,85	4×10^{-5}	2,7
PMMA [16] Thomson CSF	24	2,5	4,3 (*)	—	1,3	AE/AIA 30/70	8×10^{-7}	—
PEtMA/1	3,8	3,04	4,17 (*)	80	1,2	IPA/hexane 70/1 AC/hexane 1/2	$4,2 \times 10^{-5}$ $3,4 \times 10^{-5}$	2,7 0,8
PEtMA/2	—	—	4,91 (*)	—	1,2	AC/IPA 1/5 AC/hexane 1/2	5×10^{-7} 3×10^{-5}	2,7 1,0
PBMA	29,3	3,80	5,5 (**)	39	1,0	MiBC/IPA 1/7 MiBC/IPA 1/6	3×10^{-7} $1,6 \times 10^{-7}$	2,4 3,1

(*) Acétone.
(**) Acétate de méthylcellosolve.
(***) Les rapports sont des rapports volumiques ; la révélation est réalisée à 20 °C pendant 60 s.
MEC : méthyléthylcétone ; AE : acétate d'éthyle ; AIA : acétate d'isoamyle ; IPA : Alcool isopropylique.

Tableau IV. — *Irradiation par un faisceau d'électrons de poly(méthacrylates d'alcoyle) fluorés (20 keV).*
[Electron beam exposure characteristics (20 keV) of poly(fluorinated alkyl methacrylates).]

Résine	$\overline{M}_n \times 10^{-5}$	I	$[\eta](\text{dl/g})$ acétone, 30 °C	T_v (°C)	G_s	Mélange de révélation	Sensibilité (C/cm ²)	Contraste γ
PEtMA/1	3,8	3,04	4,17	80	1,2	IPA/hexane 70/1	$4,2 \times 10^{-5}$	2,7
PEtMA/2	—	—	4,91	—	1,2	AC/IPA 1/5	6×10^{-7}	2,7
PFEtMA	2,9	2,49	2,15	96	1,7	AC (45 s)	$1,6 \times 10^{-5}$	0,8
PF ₃ EtMA	14,2	2,13	2,66	80	3,2	AC/IPA 1/3	2×10^{-5}	1
FPM	—	—	0,36 (*)	79°	0,8	MiBC/IPA 1/5	$1,5 \times 10^{-5}$	1,3

(*) Acétate de méthylcellosolve.

Tableau V. — *Irradiation par un faisceau d'électrons de dérivés acryliques (chaîne ester en C₄) (20 keV).*
[Electron beam exposure characteristics (20 keV) of acrylic derivatives (ester chain in C₄).]

Résine	$\overline{M}_n \times 10^{-5}$	I	$[\eta](\text{dl/g})$ acétone, 30 °C	T_v (°C)	G_s	Mélange de révélation	Sensibilité (C/cm ²)	Contraste γ
PBMA	29,3	3,80	5,5 (*)	39	1	MiBC/IPA 1/7	3×10^{-7}	2,4
PBMA	29,3	3,80	5,5 (*)	39	1	MiBC/IPA 1/6	$1,6 \times 10^{-7}$	3,4
FBM	1,5	1,76	1,3	57	1	MiBC/IPA 1/75	2×10^{-6}	2,7
FBM	1,6	1,74		—	1	MiBC/IPA 1/150 (45 s)	$1,2 \times 10^{-6}$	4,1
FBM-Co- BMA 25/75 en mole	2	2,98	2,04	56	—	MiBC/IPA 1/12	$4,4 \times 10^{-6}$	2,3
PBCyA	5,6	2,6	3,79	115	3	AC/MeOH 1/4	$1,5 \times 10^{-6}$	3,0

(*) Acétate de méthylcellosolve.

Tableau VI. — *Irradiation RX de poly(méthacrylates d'alcoble) ($\lambda = 13,34 \text{ \AA}$).*
[X-ray exposure characteristics of poly(alkylmethacrylates) ($\lambda = 13.34 \text{ \AA}$).]

Résine	$\overline{M}_n \times 10^{-5}$	I	$[\eta](\text{dl/g})$ acétone 30 °C	T_v (°C)	G_s	$\mu\text{m (cm}^2/\text{g)}$	Mélange de révélation	Sensibilité (mJ/cm ²)	Contraste γ
PMMA Elvacite 204	1,6	2,81	0,63 0,85 (*)	110	1,3	3 421	MEC/IPA 1/1,85	290	2,7
PEtMA	—	—	4,91	—	1,2	3 287	AC/hexane 1/2 AC/IPA 1/5	165 7,5	1,8 3,5
PBMA	29,3	3,80	5,50	39	1,0	3 098	MiBC/IPA 1/6	5,1	2,2

(*) Acétate de méthylcellosolve.

dans laquelle :
 D : dose d'irradiation en $\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$
 q : charge de l'électron
 ρ : densité du polymère
 Z : épaisseur du film de résine
 N : nombre d'Avogadro

E : énergie absorbée dans le film par électron incident (ne dépend, pour un film donné, que de la tension d'accélération des électrons)
 M_0 : masse molaire de l'unité monomère
 G_s : rendement radiolytique de scission
 P_s : probabilité de scission.

Tableau VII. — Irradiation RX de poly(méthacrylates d'alcoyle) fluorés ($\lambda = 13,34 \text{ \AA}$).

[X-ray exposure characteristics of poly(fluorinated alkyl methacrylates) ($\lambda = 13.34 \text{ \AA}$).]

Résine	$\overline{M}_n \times 10^{-5}$	I	$[\eta](\text{dl/g})$ acétone 30 °C	T_v (°C)	G_s	$\mu\text{m (cm}^2/\text{g)}$	Mélange de révélation	Sensibilité (mJ/cm ²)	Contraste γ
PEtMA	—	—	4,91	—	1,2	3 287	AC/hexane 1/2	165	1,8
PEtMA	—	—	4,91	—	1,2	3 287	AC/IPA 1/5	7,5	3,5
PFEtMA	2,9	2,49	2,15	96	1,7	3 838	AC (45 s)	84	0,8
PF ₃ EtMA	14,2	2,13	2,66	80	3,2	4 585	AC/IPA 1/3	67	1,6
FPM	—	—	0,36 (*)	79	0,8	4 386	MiBC/IPA 1/5	104	3,3

(*) Acétate de méthylcellosolve.

Tableau VIII. — Irradiation RX de dérivés acryliques (chaîne ester en C₄) ($\lambda = 13,34 \text{ \AA}$).

[X-ray exposure characteristics of acrylic derivatives (ester chain in C₄) ($\lambda = 13.34 \text{ \AA}$).]

Résine	$\overline{M}_n \times 10^{-5}$	I	$[\eta](\text{dl/g})$ acétone, 30 °C	T_v (°C)	G_s	$\mu\text{m (cm}^2/\text{g)}$	Mélange de révélation	Sensibilité (mJ/cm ²)	Contraste γ
PBMA	29,3	3,80	5,5 (*)	39	1	3 098	MiBC/IPA 1/6	5,1	2,2
FBM DAIKIN KOGYO	—	—	0,77	51	1	4 925	MiBC/IPA 1/150	20	1,9
FBM	1,5	1,76	1,3	57	1	4 925	MiBC/IPA 1/75	12	2,0
FBM-Co-BMA (25/75 en mole)	2	2,98	2,04	56	—	3 773	MiBC/IPA 1/12	44	2,0
PBCyA	5,6	2,6	3,79	115	3	3 241	AC/MeOH 1/4	14	2,6

(*) Acétate de méthylcellosolve.

La masse molaire moyenne en nombre de la résine après irradiation $\overline{M}_n'$ a été reliée à sa valeur initiale $\overline{M}_n^0$ par l'expression de Charlesby [11] :

$$\overline{M}_n' = \frac{\overline{M}_n^0}{1 + \frac{P_s \overline{M}_n^0}{M_0}} \tag{2}$$

Cette relation n'est valable que dans le cas où la réticulation du polymère sous irradiation est inexistante. En tenant compte de l'équation (1), l'équation précédente s'écrit :

$$\overline{M}_n' = \frac{\overline{M}_n^0}{1 + \frac{EG_s \overline{M}_n^0 D}{100 \rho q Z N}} \tag{3}$$

La formation de l'image dans la résine est obtenue par solubilité différentielle entre le polymère irradié et le polymère initial.

En vue de chiffrer cette propriété [12, 13], Ueberreiter a proposé une relation empirique entre la vitesse de solubilisation « S » d'un polymère et sa masse molaire moyenne en nombre $\overline{M}_n$:

$$S = k\overline{M}_n^{-\alpha} \quad (4)$$

où k et α sont des paramètres caractéristiques du couple polymère-solvant de révélation.

Dans ces conditions, le rapport de la vitesse de solubilisation « S' » du polymère irradié à celle « S » du polymère initial est donné par l'expression :

$$S_r = \frac{S'}{S} = \left[\frac{\overline{M}_n'}{\overline{M}_n^0} \right]^{-\alpha} = \left[1 + \frac{EG_s \overline{M}_n^0 D}{100 \rho q ZN} \right]^\alpha \quad (5)$$

Il apparaît donc que pour une tension d'accélération fixée des électrons, une épaisseur de film donnée, et une valeur de S_r donnée, la dose D sera d'autant plus faible que le produit $G_s \cdot \overline{M}_n^0$ sera élevé. Dans ces conditions, une résine positive possédera une bonne sensibilité si G_s et $\overline{M}_n^0$ sont élevés. Toutefois, un compromis doit être trouvé car une masse élevée entraîne une viscosité trop grande préjudiciable à la formation d'un film d'épaisseur uniforme. De plus, la polydispersité $I \left(I = \frac{\overline{M}_p}{\overline{M}_n} \right)$ du polymère initial est aussi à

prendre en considération. En effet, Bowden [14] a montré que la largeur de la courbe de distribution des masses molaires après irradiation atteignait une valeur limite indépendante de la valeur initiale. Dans ces conditions, le polymère irradié sera d'autant plus facile à distinguer du polymère initial que ce dernier aura un indice de polydispersité plus faible et il en résultera donc un meilleur contraste.

2.3.1 Les poly(méthacrylates d'alcoyle) non fluorés. —

Les valeurs de sensibilité et contraste sont consignées dans le tableau III. La présence de la chaîne ester en C_2 n'apporte pas une amélioration de la sensibilité par rapport à celle du PMMA. Ce résultat peut être relié à une efficacité de scission identique pour les deux résines [$G_s \cong 1,2$]. Notons que le mélange de révélation joue un rôle très important. Un gain de 100 en sensibilité peut être obtenu en employant l'acétate de cellosolve/alcool isopropylique comme mélange de révélation.

Le PBMA possède une sensibilité légèrement supérieure à celle du PMMA de masse élevée. Ces valeurs sont à corréler à une masse élevée mais aussi à un bon choix du mélange de révélation. La sensibilité plus élevée du PBMA par rapport au PMMA peut éventuellement être attribuée à une température de transition vitreuse plus faible du premier.

2.3.2 Les poly(méthacrylates d'alcoyle) fluorés (Tabl. IV). —

L'incorporation d'un ou trois atomes

de fluor dans la chaîne ester n'augmente pas d'une façon conséquente la sensibilité du polyméthacrylate d'éthyle. Par contre, le contraste est très affecté.

La valeur du facteur G_s de scission laissait prévoir une sensibilité élevée pour le dérivé trifluoré. Or ce n'est pas le cas. Le résultat obtenu est à relier à un problème de solubilité. En effet, quand le nombre d'atomes de fluor dans la chaîne alcoylée augmente, la solubilité vis-à-vis du solvant organique est altérée et il devient difficile de sélectionner les solvants de révélation. Les valeurs du contraste des résines fluorées rendent compte de cette difficulté.

De plus, quand la taille du groupe alcoyle fluoré augmente, il devient également difficile de synthétiser des polymères de masse molaire élevée, c'est le cas de la résine FPM qui a été obtenue dans les mêmes conditions de polymérisation que les autres composés.

La résine japonaise, FBM (Tabl. V), a été resynthétisée [15]. Malgré une masse molaire et une efficacité de scission faible, elle présente une sensibilité élevée. En effet, cette dernière est dix fois supérieure à celle des dérivés fluorés du poly(méthacrylate d'éthyle). Ce résultat peut éventuellement être corrélé à une température de transition faible qui entraîne de meilleures propriétés de solubilité.

2.3.3 Les polymères acryliques (chaîne ester en C_4) (Tabl. V). —

La résine FBM a une sensibilité inférieure à celle de son homologue non fluoré. Ceci est lié à sa masse plus faible et à la présence d'atomes de fluor dans la chaîne ester, altérant sa solubilité vis-à-vis du mélange de révélation. Par contre le contraste reste élevé.

Nous tenons à soulever ici le problème du mélange de révélation. Son choix est très critique. Une étude approfondie des fragments provenant d'une irradiation électronique et la mesure des vitesses de dissolution des différents fragments s'avèrent nécessaire pour une meilleure compréhension et par la suite, pour la définition de la résine positive idéale.

Afin d'améliorer l'adhérence du FBM tout en conservant les qualités actuelles du couple sensibilité-contraste un copolymère FBM-Co-BMA a été synthétisé. Le comonomère BMA a été choisi en raison de la présence des groupements CH_3 permettant une meilleure adhérence. On sait que des liaisons de type Van der Waals peuvent s'établir entre un groupement CH_3 appartenant à la résine et l'atome d'oxygène de la liaison $—Si—O—Si—$ du substrat. Ce copolymère présente une sensibilité inférieure à celle des deux homopolymères correspondants (FBM et PBMA) avec un contraste équivalent.

Dans le cas du poly(α -cyanoacrylate de n-butyle), le groupement électron-attracteur en α du carbone quaternaire améliore la valeur de G_s sans modifier G_x . Sa sensibilité et son contraste sont voisins de ceux du FBM [16].

2.4 IRRADIATION PAR LES RAYONS X. —

L'étude bibliographique [1] a permis de montrer qu'une résine

électron-sensible est également sensible aux rayons X puisque, lors de l'exposition, les mêmes intermédiaires chimiques sont formés [17]. De plus elle indique que pour augmenter le coefficient d'absorption X , donc la sensibilité de polymères positifs de type acrylique, il était intéressant d'incorporer des atomes d'halogènes dans la chaîne ester de ces polymères. C'est pourquoi les polymères précédemment cités ont également été soumis à l'action du rayonnement X mou. Les expositions ont été conduites en employant l'émission $L_{\alpha 1,2}$ du cuivre à 13,34 Å.

Comme dans le cas des résines sous irradiation électronique, la sensibilité d'une résine positive est fonction d'un certain nombre de paramètres qui ont été discutés par Ku et Scala [10].

Il a été démontré que la dose absorbée σ_{abs} requise, afin de rompre une fraction P_s de liaisons est donnée par l'équation :

$$P_s = \frac{\sigma_{abs} G_s M_0}{100 \rho N} \quad (6)$$

dans laquelle :

σ_{abs} est la dose absorbée en eV/cm³

G_s : rendement radiolytique de scission

N : le nombre d'Avogadro

ρ : la densité du polymère

M_0 : la masse molaire de l'unité monomère

P_s : la probabilité de scission.

Spears et Smith [18] ont relié la dose d'irradiation X incidente $\Phi T_{irrad.}$ à σ_{abs} selon l'expression :

$$\Phi T_{irrad.} = \frac{\sigma_{abs}}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right) \rho} \quad (7)$$

dans laquelle :

Φ : est le flux X incident

$T_{irrad.}$: le temps d'irradiation

ρ : la densité du polymère

$\frac{\mu}{\rho}$: le coefficient massique d'absorption X du polymère à la longueur d'onde d'irradiation.

En tenant compte des équations (2), (4), (6) et (7), le rapport de la vitesse de solubilisation « S » du polymère irradié à celle « S » du polymère initial est donné par l'expression :

$$S_r = \frac{S'}{S} = \left[\frac{\overline{M}'_n}{\overline{M}_n^0} \right]^{-\alpha} = \left[1 + \frac{\Phi T_{irrad.} \left(\frac{\mu}{\rho}\right) G_s \overline{M}_n^0}{100 N} \right]^{-\alpha} \quad (8)$$

Il apparaît donc que pour une épaisseur de film donnée et une valeur de S_r donnée, la dose d'irradiation X incidente sera d'autant plus faible que le produit $\left(\frac{\mu}{\rho}\right) G_s \overline{M}_n^0$ sera élevé.

Dans ces conditions, une résine positive possédera une bonne sensibilité si $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)$, G_s et $\overline{M}_n^0$ sont élevés.

2.4.1 Les poly(méthacrylates d'alcoyle) non fluorés. — Les résultats sont identiques à ceux obtenus lors de l'irradiation électronique (Tabl. VI).

La bonne sensibilité du PEtMA est liée à sa masse molaire et surtout au mélange de révélation utilisé.

De même, pour le PBMA, ses bonnes propriétés lithographiques sont corrélées à sa masse élevée et à sa température de transition vitreuse plus faible.

2.4.2 Les poly(méthacrylates d'alcoyle) fluorés. — Les résultats consignés dans le tableau VII indiquent qu'il n'est pas avantageux d'incorporer des atomes de fluor dans la chaîne ester pour améliorer la sensibilité du poly(méthacrylate d'éthyle).

Nous avons déjà noté que la présence d'atomes de fluor dans la chaîne ester agit sur la solubilité du polymère, en la diminuant et sur l'efficacité de scission, en l'augmentant légèrement. Comme prévu, elle affecte aussi le coefficient massique d'absorption. Il est fortement augmenté. Pour l'instant il est prématuré à l'aide des données notées dans la littérature d'interpréter l'ensemble de ces résultats.

2.4.3 Les polymères acryliques (chaîne ester en C₄) (Tabl. VIII). — Le PBMA, bien qu'étant le moins absorbant, est le polymère le plus sensible. Comme précédemment ceci est attribué à sa faible température de transition vitreuse et à sa masse molaire élevée.

La résine FBM est moins sensible que son homologue non fluoré. Ce comportement est à corrélérer à de moins bonnes propriétés de solubilité et à une masse molaire plus faible. Notons que la résine synthétisée au laboratoire présente de meilleurs résultats, en raison de sa masse, que la résine commercialisée.

Enfin, le copolymère possède une moins bonne sensibilité avec un contraste identique à celui des résines FBM et PBMA.

Il faut par ailleurs retenir la sensibilité et le contraste élevés du PBCyA.

2.5 CONCLUSION. — L'analyse de ces résultats prouve qu'il est difficile d'agir sur chacun des paramètres dont dépend la sensibilité sans modifier les autres.

Cependant, les facteurs les plus importants semblent être une masse molaire élevée et une température de transition vitreuse faible.

De plus, ils montrent que la connaissance de l'efficacité de scission seule ne permet pas de prévoir la sensibilité d'une résine positive.

3. Partie expérimentale.

3.1 SYNTHÈSE DES MONOMÈRES. — Les méthacrylates d'alcoyle fluorés ont été préparés par action du chlorure de l'acide méthacrylique sur l'alcool fluoré cor-

respondant selon la méthode décrite par Kakuchi *et al.* [19].

Le mode opératoire utilisé pour la synthèse des cyanoacrylates d'alcoyle est celui décrit par Léonard [20]. La condensation du cyanoacétate d'alcoyle avec du formaldéhyde dans un solvant organique en présence de piperidine conduit à un polymère de faible masse (réaction 1). La dépolymérisation donne le monomère désiré (réaction 2).

Réaction 1 : oligomérisation

Réaction 2 : dépolymérisation

3.2 SYNTHÈSE DES POLYMÈRES.

3.2.1 *Polymérisation des méthacrylates d'alcoyle fluorés et non fluorés.* — La polymérisation radicalaire en émulsion a été choisie car elle permet d'obtenir des polymères de masses molaires élevées.

Les expériences ont été réalisées en solution aqueuse avec le sulfate de lauryl sodium ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{SO}_4\text{Na}$) comme agent émulsifiant et le persulfate de potassium ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) comme amorceur.

3.2.2 *Polymérisation des cyanoacrylates d'alcoyle.* — La polymérisation zwitterionique a été retenue pour ce type de composé. En raison de leur grande réactivité, la polymérisation peut être amorcée par des bases relativement faibles, des bases de Lewis. Des polymères de masses molaires élevées sont alors synthétisés [21 à 24].

3.3 TECHNIQUES ANALYTIQUES. — La chromatographie par perméation de gel (GPC) est utilisée pour déterminer les masses molaires. L'appareil est un modèle Waters Associates (ALC/GPC 101) équipé de cinq colonnes styragel (500, 10^3 , 10^4 , 10^5 , 10^6 Å). Le solvant employé est le tétrahydrofurane pour les dérivés cyanoacryliques, les résines FBM et FPM, le chloroforme pour les polyméthacrylates. Dans tous les cas, les masses sont exprimées en équivalent polystyrène.

Pour tous les polymères la viscosité intrinsèque a

été étudiée dans le solvant approprié à 30 °C. Sa connaissance permet de réaliser la solution convenable pour l'enduction.

Pour les poly(α -cyanoacrylates de n-butyle) elle a également été déterminée dans le THF à 25 °C. Connaissant les constantes K et α de Mark-Houwink, la masse a pu être calculée.

$$[\eta]_{\text{THF}, 25^\circ\text{C}} = 1,75 \times 10^{-4} \overline{M}_n^{0,70}. \quad [25]$$

L'appareil utilisé est un viscosimètre Fica (Viscomatic MS) dont le diamètre du capillaire est de 0,58 mm.

3.4 IRRADIATION DES POLYMÈRES ET FORMATION DES FILMS. — L'irradiation γ des différents polymères permet de déduire les valeurs des facteurs de scission G_s et de réticulation G_x . Ces facteurs représentent respectivement le nombre de liaisons rompues ou créées pour une énergie absorbée par le polymère de 100 eV.

Les échantillons sous forme d'une fine poudre, sont mis dans des tubes sous vide. Les tubes sont ensuite scellés et soumis à une irradiation γ (^{60}Co) dont le débit de dose (I) est d'environ 2 100 rad/min. Différentes doses sont obtenues en faisant varier le temps d'irradiation.

En portant l'inverse des masses molaires en fonction de la dose, on peut déduire les valeurs de G_s et G_x en employant les équations standards suivantes :

$$\overline{M}_n^{-1} = \overline{M}_{n,0}^{-1} + (G_s - G_x) \frac{D}{100 N_A} \quad [7]$$

$$\overline{M}_p^{-1} = \overline{M}_{p,0}^{-1} + (G_s - 4 G_x) \frac{D}{200 N_A}. \quad [8]$$

Le masqueur Thomson CSF a été utilisé pour caractériser le comportement des résines sous irradiation électronique, sous 20 keV.

Les expositions aux rayons X ont été conduites en employant l'émission $L_{\alpha 1,2}$ du cuivre à 13,34 Å.

L'étude des propriétés de masquage (sensibilité, contraste) est réalisée à partir de couches minces de polymères sur un substrat de silicium oxydé.

Remerciements.

Nous tenons à remercier Monsieur A. Chapiro, Directeur de Recherches au CNRS, pour avoir permis l'irradiation gamma des différents produits ; Messieurs F. Buiguez, J. Hartmann, P. Parrens et Madame E. Tabouret (CENG/CEA) pour l'étude des propriétés lithographiques de la résine FBM et Monsieur J. Couve (laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Montpellier), pour la détermination des masses molaires par GPC.

Bibliographie

- [1] SCHUÉ, F., SERRE, B., GIRAL, L. et MONTGINOUL, C., *Microcircuit Engineering* (Grenoble) 237 (1982).
- [2] SCHULTZ, A. R., *J. Polym. Sci.* **35** (1959) 369.
- [3] HARADA, K., *J. Appl. Polym. Sci.* **26** (1981) 3395.
- [4] PITTMAN, C. U., CHEN, C. Y., UEDA, H., HELBERT, J. N. et KWIATKOWSKI, J. H., *J. Polym. Sci. (Polym. Chem. Ed.)* **18** (1980) 3413.
- [5] KAKUCHI, M., *Electronic Parts Materials* **18** (1979) 61.
- [6] HARADA, K., *J. Electrochem. Soc.*, **127** (1980) 491.
- [7] CHARLESBY, A., *Atomic radiation and Polymers*, Vol. I (Pergamon Press N.Y.) 1960.
- [8] KILB, W., *J. Phys. Chem.* **63** (1959) 1838.
- [9] VAN KREVELEN, *Properties of Polymers* (Elsevier) 1976.
- [10] KU, H. Y. et SCALA, L. C., *J. Electrochem. Soc.* **116** (1969) 980.
- [11] CHARLESBY, A., *Atomic Radiation and Polymers* (Pergamon Press, London) 1960.
- [12] UEBERREITER, K., *The solution process, in diffusion in Polymers*, Grank, J. et Park, G. S., eds. (Academic Press, New York) 1968.
- [13] UEBERREITER, K. et ASMUSSEN, F., *Makromol. Chem.* **46** (1961) 327.
- [14] BOWDEN, M. J., *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* **49** (1974) 221.
- [15] BUIGUEZ, F., HARTMANN, J., PARRENS, P., TABOURET, E., SERRE, B., SCHUÉ, F., MONTGINOUL, C. et GIRAL, L., Note technique LETI/MEA n° MEA n° 1396 (non publiée).
- [16] SERRE, B., SCHUÉ, F., ERANIAN, A., DATAMANTI, E., DUBOIS, J. C., MONTGINOUL, C. et GIRAL, L., SPIE (Electron-beam, X-ray, and Ion-beam Techniques for Submicron lithographies II) **393** (1983) 205.
- [17] THOMPSON, L. F., FEIT, E. D., BOWDEN, M. J., LENZO, P. V. et SPENCER, E. G., *J. Electrochem. Soc.*, **121** (1974) 1500.
- [18] SPEARS, D. L. et SMITH, H. I., *Solid State Techn.* **15** (1972) 29.
- [19] KAKUCHI, K., SUGAWARA, S., MURASE, K. et MATSUYAMA, K., Ger. Offen. 2, 702, 427 (Cl. HO 1L, 21/31) 04 Aug. 1977, Japan Appl. 7615, 827, 23 jan. 1976.
- [20] LÉONARD, F., KULKARNI, R. K., BRANDES, G., NELSON, J., CAMERON, J. J., *J. Appl. Polym. Sci.* **10** (1966) 259.
- [21] PEPPER, D. C., RYAN, B., *Makromol. Chem.* **184** (1983) 395.
- [22] DONNELLY, E. F., JOHNSTON, D. S., PEPPER, D. C., DUNN, D. S., *Polymer Letters Ed.* **15** (1977) 399.
- [23] JOHNSTON, D. S., PEPPER, D. C., *Proceeding of Int. Symp. on Macromolecules Dublin* **1**, 121 (1977).
- [24] PEPPER, D. C., RYAN, B., *Makromol. Chem.* **184** (1983) 383.
- [25] DONNELLY, E. F., PEPPER, D. C., *Makromol. Chem.* **2** (1981) 439.
-