

Stanisław TKACZYK, Anna KWIATKOWSKA, Tadeusz KOĆWIN

## Badanie nakładania i rozpuszczalności cienkich warstw polibutadienu

### STRESZCZENIE

Zbadano zachowanie się polibutadienu w procesie wirowego nakładania cienkich warstw oraz rozpuszczalność tych warstw w toluenie. Uzyskano jednorodne warstwy o dobrze kontrolowanej grubości w przedziale od 0,5 do 1,0  $\mu\text{m}$ . Badania rozpuszczalności warstw wykazały, że toluen lub toluen z dodatkiem MEK mogą być dobrymi wywoływaczami dla tego rentgenoczułego polimeru.

### 1. Wstęp

Od momentu zaproponowania w 1972 r. przez Lenzo i Spencera [1] litografii rentgenowskiej jako technologii produkcji obwodów scalonych o dużym stopniu integracji, w wielu laboratoriach prowadzone są prace nad określeniem przydatności dla tej technologii różnych rentgenoczułych polimerów. Poszczególne etapy rentgenolitografii takie jak: wytworzenie cienkiej warstwy polimerowej na żądanym podłożu, naświetlenie warstwy promieniowaniem rentgenowskim przez odpowiednią maskę, wywołanie naświetlonego polimeru czy wreszcie etap trawienia, w czasie którego polimer stanowi warstwę ochronną, stawiają różne wymagania w stosunku do użytego polimeru i dopiero uzyskanie dobrych parametrów we wszystkich etapach decyduje o jego przydatności. Przedmiotem tej pracy było zbadanie zachowania się polibutadienu w etapie nakładania go w postaci cienkich warstw a także zbadanie rozpuszczalności tych warstw, która w pewnej mierze określa zachowanie się polimeru w procesie wywoływania.

### 2. Charakterystyka polimeru

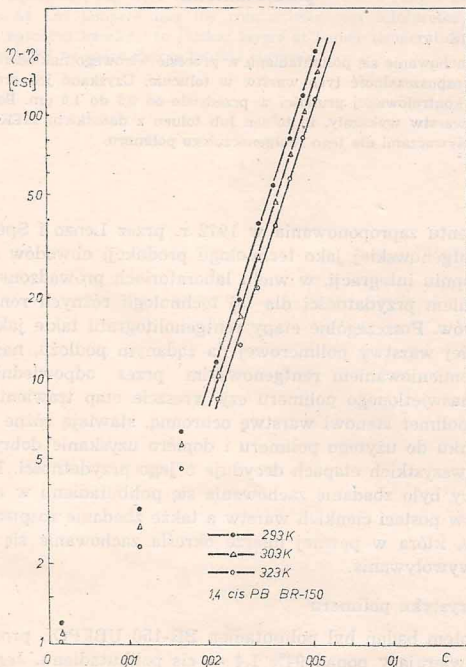
Przedmiotem badań był polibutadien BR-150 UBEPOL produkcji japońskiej, zawierający ponad 94% 1,4 — cis polibutadienu. Jego średnia lepkościowa masa cząsteczkowa wynosiła  $2,3 \cdot 10^5$ .

Jako podstawowego rozpuszczalnika użyto toluenu, który jest jednym z najlepszych rozpuszczalników dla tego polimeru. Do nakładania cien-

kich warstw sporządzono dziesięć roztworów polibutadienu (PB) w toluenie o różnym stężeniu. Lepkości tych roztworów, zmierzone za pomocą wiskozymetru Ubbelohde'a w funkcji stężenia  $C$  wyrażającego ułamek objętości polimeru w objętości roztworu przedstawia rys. 1. Dla stężeń większych od 0,02 zależność lepkości od stężenia ma postać

$$\eta = \eta_0 + \eta_1 C^\gamma \quad (1)$$

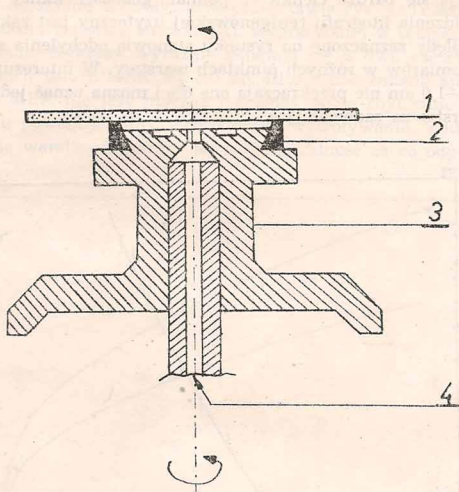
gdzie  $\eta_1$  jest lepkością roztworu,  $\eta_0$  lepkością czystego rozpuszczalnika a wykładnik  $\gamma=3,2$ . W podobnych pracach dla polimerów stosowanych w fotolitoligrafii [2] otrzymuje się  $\gamma$  około 2,5.



Rys. 1 Zależność lepkości roztworu polibutadienu w toluenie od stężenia dla trzech temperatur 293 K, 303 K, 323 K. Wielkość  $\eta - \eta_0$  reprezentuje lepkość roztworu pomniejszoną o lepkość czystego rozpuszczalnika ( $1 \text{ cSt} = 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ).

### 3. Wytwarzanie cienkiej warstwy

Powszechnie stosowaną techniką otrzymywania cienkich warstw polimerów o grubości około  $1 \mu\text{m}$  jest odwirowywanie polimeru z roztworu za pomocą wirówki. W tym celu roztwór polimeru nakłada się na podłoże w postaci płytki zamocowanej na stoliku obrotowym wirówki. Najlepszym, zastosowanym tutaj rozwiązaniem sposobu zamocowania podłoża, gwarantującym stabilność nawet przy bardzo dużych obrotach oraz swobodne rozplywanie się roztworu na podłożu, jest zamocowanie podciśnieniowe (rys. 2).

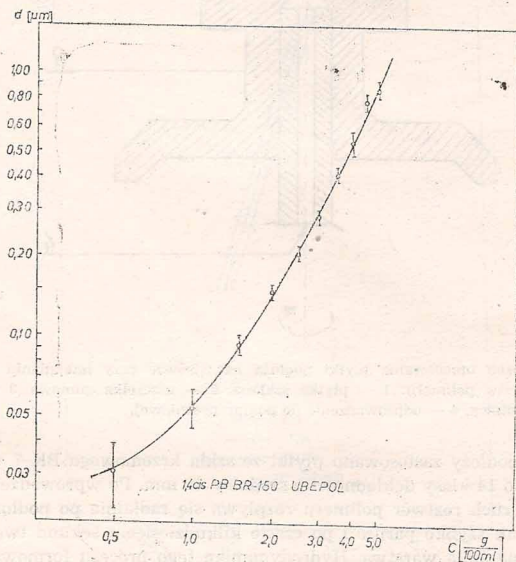


Rys. 2 Sposób umocowania płytki podłoża na wirówce przy nakładaniu cienkich warstw polimeru: 1 — płytkę szklaną, 2 — uszczelka gumowa, 3 — stół obrotowy, 4 — odprowadzenie do pompy próżniowej.

Jako podłoże zastosowano płytki ze szkła krzemowego BK-7 wypolerowane do 14 klasy dokładności o średnicy 40 mm. Po wprowadzeniu wirówki w ruch roztwór polimeru rozplywa się radialnie po podłożu, rozpuszczalnik szybko paruje i po czasie kilkudziesięciu sekund tworzy się jednorodna stała warstwa. Hydrodynamika tego procesu formowania się warstwy podczas wirowania roztworu została opisana przez Meyerhofera [3]. Grubość uzyskanej warstwy zależy przede wszystkim od częstości

obrotów wirówki (jak  $f^{-1/2}$ ), lepkości roztworu oraz lotności zastosowanego rozpuszczalnika. W celu wyeliminowania parametru częstości obrotów stosowano nakładanie przy stałej częstości  $5 \cdot 10^3$  obr./min. Grubości uzyskanych warstw zmierzono za pomocą mikroskopu interferencyjnego MII-4 produkcji OMO ZSRR.

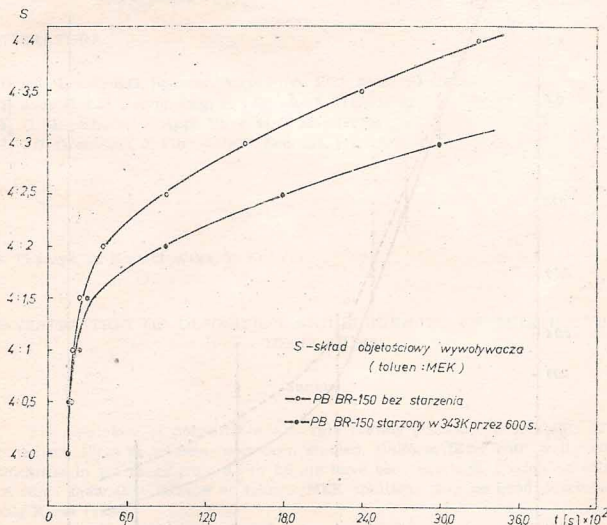
Zależność grubości warstwy od stężenia początkowego roztworu PB w toluenie przedstawia rys. 3. Dla stężeń powyżej 3g PB w 100 ml toluenu zależność ta w skali logarytmicznej staje się liniowa, co stwierdzono również w innych pracach [2, 3]. Przy roztworach bardzo rozcieńczonych warstwy stają się bardzo cienkie i pomiar grubości mniej dokładny. Z punktu widzenia litografii rentgenowskiej użyteczny jest zakres od 0,5 do 1,0  $\mu\text{m}$ . Błędy zaznaczone na rysunku stanowią odchylenia standardowe dla 15 pomiarów w różnych punktach warstwy. W interesującym nas zakresie 0,5—1,0  $\mu\text{m}$  nie przekraczają one 6% i można uznać jednorodność grubości warstw za zadowalającą.



Rys. 3 Grubość warstwy w funkcji stężenia roztworu polibutadienu w toluenie (w gramach PB na 100 ml toluenu).

#### 4. Badanie rozpuszczalności warstw

Jednym z etapów technologii rentgenolitografii jest proces wywoływania, w którym warstwa polimeru zostaje poddana działaniu odpowiednio dobranego wywoływacza. W charakterze wywoływaczy stosuje się zazwyczaj mieszanki dwóch rozpuszczalników, silnego i słabego, co pozwala na regulowanie czasu wywoływania przez odpowiedni skład wywoływacza. Zbadano rozpuszczalność PB w zależności od składu wywoływacza, którym była mieszanka toluenu i ketonu metylowoetylowego (MEK). Zależność czasu całkowitego rozpuszczenia się warstwy o grubości 1,3  $\mu\text{m}$  od składu wywoływacza przedstawia rys. 4. Te same pomiary powtórzono dla warstwy starzonej tj. wygrzewanej w temperaturze 70°C przez 10 min. Wykresy wyraźnie składają się z dwu części; pierwszej przy składach toluen/MEK od 4:0 do 4:1,5 gdzie zmiana spowodowana dodatkem MEK nie jest znaczna i drugiej, gdzie zbyt silne rozcieńczenie toluenu powoduje silny wzrost czasu wywoływania. Widać również, że starzenie warstwy pogarsza jej rozpuszczalność za co odpowiedzialny

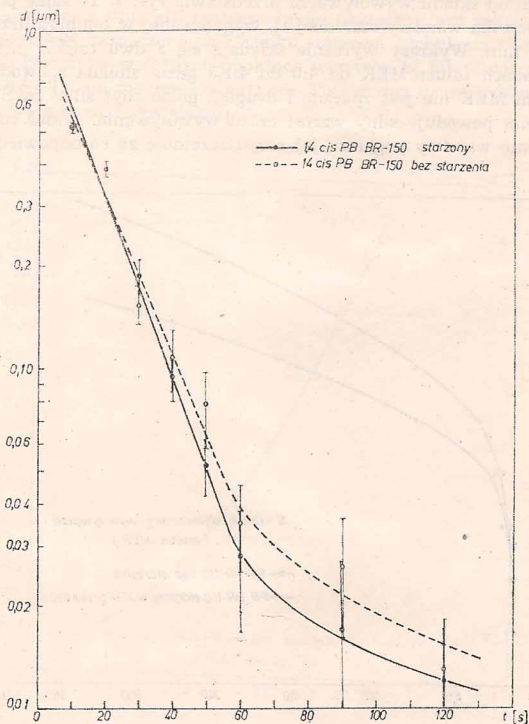


Rys. 4 Czas rozpuszczenia warstwy PB o grubości 1,3  $\mu\text{m}$  w zależności od składu wywoływacza.

jest fakt, że bezpośrednio po nałożeniu warstwa jest spulchniona i zawiera jeszcze w sobie pewną ilość rozpuszczalnika. Efekt ten jest tym wyraźniejszy im słabszy wywoływacz.

Interesującym wydaje się również zbadanie samej kinetyki rozpuszczania się warstwy. W tym celu przeprowadzono pomiary zmiany grubości warstwy w zależności od czasu przebywania w wywoływaczu. Wywoływaczem w tym przypadku był czysty toluen.

Wyniki dla warstwy świeżej i starzonej przedstawia rys. 5. Do grubości około  $0,3 \mu\text{m}$  szybkość rozpuszczania maleje od  $0,010$  do  $0,005 \mu\text{m/s}$  po czym następuje dość gwałtowne spowolnienie rozpuszczania i resztko-



Rys. 5 Grubość warstwy w zależności od czasu przebywania w tolueniu.

wa warstwa rozpuszcza się w ciągu 150 s. Ten efekt prawdopodobnie spowodowany jest pęcznieniem polimeru w czasie rozpuszczania. Dopóki czas wywoływania nie jest zbyt długi, dyfuzja rozpuszczalnika do polimeru jest mała i szybkość rozpuszczania jest duża. Po dłuższym pobycie w rozpuszczalniku dyfuzja powoduje formowanie się żelowatej warstewki o gorszej rozpuszczalności [4].

## 5. Wnioski

Przeprowadzone badania będące wstępnym etapem określenia przydatności polibutadienu BR-150 dla celów litografii rentgenowskiej pozwalają stwierdzić dobre zachowanie się tego polimeru zarówno w procesie nakładania jak i wywoływania. Stwierdzona zależność grubości warstw od stężenia roztworu pozwala w sposób płynny regulować grubość otrzymywanej warstwy. Toluen lub toluen z niewielkim dodatkiem MEK mogą być dobrymi wywoływaczami dla tego rentgenoczułego polimeru.

## LITERATURA

- [1] P.V. Lenzo, E.G. Spencer, Appl. Phys. Lett. 24, 2, 693 (1974)
- [2] Juey H. Lai, Polym. Eng. and Sc. 19, 15, 1117 (1979)
- [3] D. Meyerhofer, J. Appl. Phys. 49, 7, 3993 (1978)
- [4] J.S. Greeneich, J. Electrochem. Soc. 122, 970 (1975)

S. Tkaczyk, A. Kwiatkowska, T. Koćwin

## INVESTIGATION OF DEPOSITION AND SOLUBILITY OF THIN POLYBUTADIENE FILMS

### Summary

The behaviour of polybutadiene in spin coating process and solubility of polybutadiene films in toluene have been studied. Uniform films with well-controlled thickness in the range from 0,5 to 1,0  $\mu\text{m}$  have been obtained. Studies on solubility of films show that toluene or toluene/MEK solutions may be good developers for this X-ray resist.