ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ: ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΝΕΑ ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΓΙΑ ΜΙΚΡΟΛΙΘΟΓΡΑΦΙΑ ΥΨΗΛΗΣ ΔΙΑΚΡΙΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΒΑΣΙΛΟΠΟΥΛΟΥ ΜΑΡΙΑ
ΦΥΣΙΚΟΣ

ΑΘΗΝΑ 2002

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ: ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

Δ. Δημοτίκαλη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΜΠ

Ι. Αναστασοπούλου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΜΠ

Π. Αργείτης, Ερευνητής Β΄Βαθμίδας ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή

Ν. Μαρκάτος, Καθηγητής ΕΜΠ

Ι. Σιμιτζής, Καθηγητής ΕΜΠ

Ν. Σπυρέλλης, Καθηγητής ΕΜΠ

Δ. Δημοτίκαλη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΜΠ

Ι. Αναστασοπούλου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΜΠ

Α. Μπουντουβής, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ

Δ. Τσαμάκης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ

.....

Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανώτατη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202).

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ-ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ 1

Αντικείμενο της Διατριβής 4

1.ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1: ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗ ΜΙΚΡΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΠΥΡΙΤΙΟΥ 5

1.1.1: Ιστορική αναδρομή 5

1.1.2: Διεργασίες Μικροηλεκτρονικής 6

1.2: ΛΙΘΟΓΡΑΦΙΑ-ΕΓΧΑΡΑΞΗ 10

1.2.1: Λιθογραφία: Ιστορική εξέλιξη. 10

1.2.2: Η λιθογραφία στην κατασκευή των ηλεκτρονικών διατάξεων. 12

1.2.3: Είδη λιθογραφίας ως προς την έκθεση. 14

1.2.3.1: Οπτική λιθογραφία. 14

1.2.3.1.1: Συστήματα οπτικής λιθογραφίας. 16

1.2.3.1.1.α: Συστήματα εκτύπωσης με επαφή (contact printing). 16

1.2.3.1.1.β: Εκτύπωση γετνίασης (proximity printing). 17

1.2.3.1.1.γ: Συστήματα εκτύπωσης με προβολή (projection printing). 18

1.2.3.1.2: Λιθογραφία βαθέος υπεριώδους (DUV). 21

1.2.3.2: Λιθογραφία Δέσμης Ηλεκτρονίων. 21

1.2.3.3: Λιθογραφία ακτίνων Χ. 24

1.2.4: Είδη λιθογραφίας ως προς την εμφάνιση. 25

1.2.4.1: Λιθογραφία με υγρή εμφάνιση. 25

1.2.5: Μεταφορά σχήματος μέσω εγχάραξης με πλάσμα. 26

1.2.5.1: Βασικοί μηχανισμοί εγχάραξης. 29

1.2.5.2: Είδη αντιδραστήρων πλάσματος. 30

1.2.6: Η κατάσταση σήμερα και οι μελλοντικές τάσεις στη λιθογραφία. 32

1.3: ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΣΤΗ ΜΙΚΡΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ. 33
1.3.1: Σύσταση και χαρακτηριστικά των φωτοπολυμερικών υλικών. 33
1.3.2: Χαρακτηρισμός φωτοπολυμερικών υλικών. 35
1.3.2.1: Ανάλυση της Ευαισθησίας και Αντίθεσης. 35
1.3.2.2: Ανάλυση με τη χρήση Καμπύλων Διαλυτότητας. 37
1.3.2.3: Ανάλυση της Διακριτικής Ικανότητας. 39
1.3.2.4: Ανάλυση της Αντίστασης στην Εγχάραξη. 39
1.3.3: Θερμικός χαρακτηρισμός λεπτών υμενίων φωτοπολυμερικών υλικών. 40
1.3.4: Είδη Φωτοπολυμερικών Υλικών Μικροηλεκτρονικής. 41
1.3.4.1: Συμβατικά φωτοπολυμερή. 41
1.3.4.2: Φωτοπολυμερικά Υλικά Χημικής Ενίσχυσης 44
1.3.4.2 (α): Ρητίνη χημικής ενίσχυσης με βάση εποξειδωμένη νεολάκα. 48
1.3.5: Φωτοχημεία πολυμερικών υμενίων. 49
1.3.5.1: Σπάσιμο ενός σ δεσμού, που βρίσκεται σε α-θέση ως προς το καρβονύλιο των κετονών (a cleavage). 51
1.3.5.2: Ενδομοριακές επαναδιευθετήσεις μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίου των αλάτων σουλφωνίου. 56
1.3.6: Μηχανισμοί διάλυσης πολυμερικών υλικών. 59
1.3.6.1: Γενική θεώρηση. 59
1.3.6.2: Πρόβλεψη διαλυτότητας. 61
1.3.6.3: Μηχανισμοί εμφάνισης φωτοπολυμερικών υλικών. 62
1.3.7: Σύγχρονες τάσεις στην έρευνα πολυμερικών υλικών λιθογραφίας. 63
1.3.7.1: Φωτοπολυμερικά υλικά για 193nm 63
1.3.7.2: Φωτοπολυμερικά υλικά για ακραίο υπεριώδες και ακτίνες Χ. 67
1.3.7.3: Φωτοπολυμερικά υλικά για λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων. 67

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 68

2.1: ΧΗΜΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ 68
2.1.1: Διαλύτες. 68
2.1.2: Πολυμερή. 68
2.1.3: Οργανικά πρόσθετα-Φωτοευαισθητοποιητές. 69

2.1.4: Υποστρώματα. 70
2.1.5: Παρασκευή διαλυμάτων. 70

2.2: ΣΥΣΚΕΥΕΣ-ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ 71
2.2.1: Συστήματα ακτινοβόλησης των υλικών λιθογραφίας. 71
2.2.1.1: Λυχνία εκκένωσης υδραργύρου-ξένου (Oriel). 71
2.2.1.2: Σύστημα έκθεσης με δέσμη ηλεκτρονίων, EBPG 3 (Leica). 72
2.2.1.3: Σύστημα έκθεσης με ακτινοβολία λέιζερ (Exitech Series 8000 193nm Microstepper). 72
2.2.2: Συστήματα εγχάραξης. 73
2.2.2.1: Εγχαράκτης πλάσματος (Reactive Ion Etcher, RIE-Nextral Alcatel NE330). 73
2.2.3: Όργανα χαρακτηρισμού δομών. 74
2.2.3.1: Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM). 74
2.2.3.2: Όργανο μέτρησης πάχους των υμενίων. 76
2.2.4: Όργανα φυσικοχημικού χαρακτηρισμού. 77
2.2.4.1: Φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) Lambda 40. 77
2.2.4.2: Φασματοφωτόμετρο υπερύθρου FTIR. 78
2.2.4.3: Φασματογράφος μάζας, Platform II Micromass. 78
2.2.5: Άλλα χρησιμοποιηθέντα όργανα. 79

2.3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ 80
2.3.1: Τεχνικές λιθογραφίας. 80
2.3.1.1: Τυπική λιθογραφική διαδικασία. 80
2.3.1.2: Καμπύλες αντίθεσης (ή ευαισθησίας) των υλικών. 81
2.3.2: Τεχνική εγχάραξης. 83
2.3.3: Τεχνική μέτρησης ρυθμού εμφάνισης. 85
2.3.4: Τεχνικές χαρακτηρισμού δομών. 87
2.3.4.1: Τεχνική παρατήρησης δειγμάτων στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης. 87
2.3.4.2: Τεχνική μέτρησης πάχους υμενίων. 88
2.3.5: Τεχνικές φυσικοχημικού χαρακτηρισμού. 88

2.3.5.1: Φασματοφωτομετρία ορατού-υπεριώδους. 88
2.3.5.2: Φασματοφωτομετρία υπερύθρου. 89
2.3.5.3: Φασματοσκοπία μάζας. 90
2.3.5.4: Μέθοδοι θερμικής ανάλυσης/Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC). 91
2.3.6: Αξιολόγηση των λιθογραφικών αποτελεσμάτων 92

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ 93

3.1: ΜΙΚΡΟΛΙΘΟΓΡΑΦΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΘΕΤΙΚΟΥ ΤΟΝΟΥ ΜΕ ΒΑΣΗ ΥΔΡΟΞΥ-ΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΑ ΑΚΡΥΛΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ 93
3.1.1: Πρώτα πειραματικά αποτελέσματα αξιολόγησης ρητίνης θετικού τόνου με δυνατότητα υδατικής εμφάνισης. 93
3.1.1.1: Επιλογή διαλύτη-Σταθερότητα διαλυμάτων. 94
3.1.2: Θερμικός χαρακτηρισμός λεπτών υμενίων φωτοπολυμερικού υλικού με βάση PHEMA. 96
3.1.3: Χημεία λιθογραφικής διεργασίας φωτοπολυμερικών υλικών με βάση πολυ(μεθακρυλικό υδροξυαιθυλεστέρα). 99
3.1.3.1: Φασματοσκοπία Μάζας, MS. 99
3.1.3.1 (α): Μελέτη PMMA. 99
3.1.3.1 (β): Μελέτη PHEMA. 104
3.1.3.2: Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού, UV-Vis. 110
3.1.3.2: (α): Επίδρασης της δόσης έκθεσης. 110
3.1.3.2: (β): Επίδρασης της θερμοκρασίας πριν την έκθεση 115
3.1.3.3: Φασματοσκοπία Υπερύθρου, FTIR. 117
3.1.3.4: Λιθογραφικές επιπτώσεις φυσικοχημικών μηχανισμών απευθείας διάσπασης ακρυλικών πολυμερών. 120
3.1.4: Μικρολιθογραφικά αποτελέσματα. 122
3.1.4.1: Μελέτη επίδρασης παραμέτρων της λιθογραφικής διεργασίας (process study). 122
3.1.4.1 (α): Επίδραση της θέρμανσης πριν από την έκθεση. 122
3.1.4.1 (β): Επίδραση των συνθηκών εμφάνισης. 123

3.1.4.2: Μελέτη μηχανισμού εμφάνισης (dissolution mechanism). 125
3.1.4.3: Αντίσταση κατά την εγχάραξη με πλάσμα (etch resistance). 127
3.1.4.4: Κατασκευή υπομικρονικών δομών. 128
i) με οπτική λιθογραφία βαθέος υπεριώδους. 128
ii) με λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων. 132

3.2: ΜΙΚΡΟΛΙΘΟΓΡΑΦΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΑΡΝΗΤΙΚΟΥ ΤΟΝΟΥ ΜΕ ΒΑΣΗ ΥΔΡΟΞΥ- ΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΑ ΑΚΡΥΛΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ 135
3.2.1: Παρασκευή και πρώτη αξιολόγηση χημικά ενισχυμένης ρητίνης με βάση PHEMA. 135
3.2.1.1: Παρασκευή και σύσταση των διαλυμάτων της νέας ρητίνης. 135
3.2.1.2 (α): Έλεγχος της επίδρασης του διαλύτη. 137
3.2.1.2 (β): Επιλογή φωτοευαίσθητης ουσίας. 140
3.2.2: Βελτιστοποίηση της λιθογραφικής διεργασίας. 142
3.2.2 1: Επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου θέρμανσης πριν την έκθεση. 142
3.2.2 2: Επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου θέρμανσης μετά την έκθεση. 143
3.2.2 3: Επίδραση της καθυστέρησης μεταξύ έκθεσης και θέρμανσης μετά την έκθεση (Delay effect). 144
3.2.2 4: Επίδραση του εμφανιστή στη λιθογραφική διεργασία. 145
3.2.3: Μηχανισμός χημικής ενίσχυσης ρητίνης με βάση πολυμεθακρυλικό υδροξυαιθυλεστέρα. 147
3.2.3 1: Φασματοσκοπία μάζας. 147
3.2.3 2: Φασματοσκοπία Υπερύθρου. 154
3.2.4: Κατασκευή υπομικρονικών δομών με οπτική λιθογραφία βαθέος υπεριώδους. 158

3.3: ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΤΟΥ ΡΥΘΜΟΥ ΕΓΧΑΡΑΞΗΣ ΜΕ ΠΛΑΣΜΑ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΩΝ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ. 162
3.3.1: Μετρήσεις ρυθμών εγχάραξης ακρυλικών πολυμερών. 162
3.3.2: Βελτίωση του ρυθμού εγχάραξης των ακρυλικών πολυμερών. 164
3.3.3:Λιθογραφικά αποτελέσματα. 174
3.3.3.1: Βελτιστοποίηση της απορρόφησης των ρητινών με πρόσθετα. 174

3.3.3.2: Λιθογραφικά αποτελέσματα στο βαθύ υπεριώδες και στα 193 nm. 177
3.3.4: Χαρακτηρισμός νέων χημικών ενώσεων ως προσθέτων για τη βελτίωση του ρυθμού εγχάραξης των ρητινών. 179

3.4: ΝΕΑ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗ ΡΗΤΙΝΗ ΥΨΗΛΗΣ ΕΥΑΙΣΘΗΣΙΑΣ ΓΙΑ ΛΙΘΟΓΡΑΦΙΑ ΔΕΣΜΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ, ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΚΑΙ ΑΚΡΑΙΟΥ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΜΕ ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΑ ΥΔΑΤΙΚΗΣ ΕΜΦΑΝΙΣΗΣ. 191
3.4.1:Χημικά ενισχυμένη ρητίνη με βάση μίγμα πολυ-υδροξυστυρενίου και εποξειδωμένου πολυμερούς νεολάκας. 191
3.4.1.1: Παρασκευή και πρώτη λιθογραφική αξιολόγηση της χημικά ενισχυμένης ρητίνης μίγματος πολυ(παρα-υδροξυστυρενίου) και εποξειδωμένου πολυμερούς νεολάκας. 192
3.4.1.2: Επίδραση της περιεκτικότητας του μίγματος σε εποξειδωμένο πολυμερές στη λιθογραφική συμπεριφορά της νέας ρητίνης. 198
3.4.1.3: Μηχανισμός αδιαλυτοποίησης της χημικά ενισχυμένης ρητίνης ADEPR. 202
3.4.1.4: Μικρολιθογραφικά αποτελέσματα. 205
3.4.2: Οπτικός χαρακτηρισμός υμενίων ρητίνης ADEPR με τη χρήση μετρήσεων διαπερατότητας και την εφαρμογή του μοντέλου των Forouhi-Bloomer. 208
3.4.2.1:Θεωρητική παρουσίαση του μοντέλου των Forouhi-Bloomer (FB) 210
3.4.2.2: Οπτικό μοντέλο χαρακτηρισμού λεπτών υμενίων. 212
3.4.2.3: Εφαρμογή των αρχών του οπτικού και φυσικού μοντέλου στον υπολογισμό της διασποράς του δείκτη διάθλασης και του πάχους υμενίων ρητίνης ADEPR. 215

ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΓΙΑ ΤΟ ΜΕΛΛΟΝ. 221

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α.
Διαδικασία Κλασμάτωσης του πολυμερούς Epikote 164 227

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β.
Προσδιορισμός της περιοχής τιμών δ ενός πολυμερούς σε μια ομάδα διαλυτών. 229

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ.

Δομές πολυμερών –φωτοευαισθητοποιητών. 230

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ.

Εξισώσεις οπτικού μοντέλου χαρακτηρισμού λεπτών υμενίων 232

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ 233

ΠΕΡΙΛΗΨΗ 235

ABSTRACT 237

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 239

ΕΙΣΑΓΩΓΗ-ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Τα τελευταία 30 χρόνια η ζήτηση στην παγκόσμια αγορά των ημιαγωγών παρουσιάζει μέση ετήσια αύξηση 15% περίπου. Αυτό οφείλεται κυρίως στη μείωση του κόστους της βιομηχανικής παραγωγής και την καλύτερη απόδοση των ημιαγώγιμων διατάξεων. Πιο συγκεκριμένα, τα τελευταία 20 χρόνια οι κρίσιμες διαστάσεις των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, ΟΚ, (τα ΟΚ αποτελούνται από ηλεκτρονικές διατάξεις, κυρίως τρανζίστορς, οι οποίες συνδέονται κατάλληλα μεταξύ τους, ώστε να επιτελείται μια επιθυμητή λειτουργία [1]) έχουν μειωθεί στο ένα πέμπτο (από 1.25μm σε 0.25μm), ενώ ταυτόχρονα επιτυγχάνεται μέση ετήσια μείωση του κόστους κατασκευής μιας ηλεκτρονικής διάταξης κατά 25-30% περίπου. Η πρόοδος αυτή αποδίδεται κατά κύριο λόγο στον τομέα της Λιθογραφίας και δε θα ήταν υπερβολή να τονισθεί ότι η εξέλιξη της Μικροηλεκτρονικής καθορίζεται από το βαθμό προόδου της Λιθογραφίας τόσο στον τομέα των πηγών έκθεσης, όσο και στον τομέα των υλικών και των διεργασιών που χρησιμοποιεί [2].

Οι πηγές ακτινοβολίας αρχικά ήταν οπτικές και χρησιμοποιούσαν λάμπες Hg-Xe με μήκη κύματος φωτός 436nm και 365nm. Τα τελευταία χρόνια έχει επιτευχθεί η κατασκευή νέων συστημάτων οπτικής λιθογραφίας που χρησιμοποιούν ως πηγές laser και παράγουν ακτινοβολία σε διαρκώς ελαττούμενα μήκη κύματος: 248 nm (laser KrF), 193 nm (laser ArF), έρευνα στα 157 nm (laser F_2), αλλά απαιτούν τη χρήση ειδικών φακών και οπτικών συστημάτων γενικότερα.

Πρέπει να σημειωθεί πως η έρευνα στον τομέα των συστημάτων λιθογραφίας εξαρτάται από την αντίστοιχη έρευνα στον τομέα των υλικών και των διεργασιών τους. Έτσι, τα πρώτα υλικά λιθογραφίας που χρησιμοποιήθηκαν ήταν κατάλληλα για έκθεση σε μήκος κύματος 436nm και 365nm. Βασίζονταν σε αρωματικά πολυμερή τύπου νεολάκας (παράγωγα κρεσόλης-φορμαλδεύδης) και περιείχαν διαζωναφθοκινόνη ως φωτοευαίσθητη ουσία [3,4]. Τα υλικά αυτά όμως δεν ήταν κατάλληλα για μικρότερα μήκη κύματος, εξαιτίας της εξαιρετικά μεγάλης απορρόφησης του φωτός με μήκος κύματος 248 nm από το σύστημα νεολάκας-διαζωναφθοκινόνης. Ωστόσο, βρέθηκε ότι ορισμένα άλλα αρωματικά πολυμερή, και συγκεκριμένα το πολυ(παρα υδροξυστυρένιο) και μερικά παράγωγά του, παρουσιάζουν επιτρεπτές τιμές απορρόφησης σε μήκος

κύματος περίπου 248 nm [5,6] και έτσι μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν επιτυχώς για λιθογραφία. Ταυτόχρονα, η παρουσία αρωματικών δακτυλίων στο μόριο του υλικού επέδιδε την επιθυμητή ιδιότητα της υψηλής αντίστασης κατά την εγχάραξή του με πλάσμα αερίων, όπως άλλωστε συνέβαινε και στα 436 nm και 365 nm με τα πολυμερή νεολάκας.

Πρέπει να σημειωθεί ότι η εισαγωγή των νέων πηγών ακτινοβολίας στη λιθογραφία, όπου απαιτούνται περίπλοκα και ιδιαίτερα υψηλού κόστους οπτικά τμήματα και φακοί, δημιούργησε την ανάγκη για πολυμερικά υλικά υψηλής ευαισθησίας, προκειμένου να ελαττωθεί ο χρόνος αντινοβόλησής τους, ώστε να αυξηθεί ο χρόνος ζωής τους. Ο μικρότερος απαιτούμενος χρόνος ακτινοβόλησης του υλικού έχει ως συνέπεια την αύξηση του αριθμού των δειγμάτων που μπορούν να ακτινοβοληθούν σε ορισμένο χρόνο, αυξάνοντας έτσι την απόδοση του συστήματος. Για τους παραπάνω λόγους αναπτύχθηκαν υλικά λιθογραφίας, που βασίζονταν στην ιδέα της χημικής ενίσχυσης [7-9]. Δηλαδή, το λιθογραφικό υλικό εκτός από την πολυμερική μήτρα περιέχει κατάλληλη φωτοευαίσθητη ουσία, η οποία στη διάρκεια της έκθεσης απορροφά φως και παράγει οξύ, το οποίο στη συνέχεια προκαλεί χημικές αντιδράσεις που αλλάζουν τη διαλυτότητα του αρχικού υλικού (σημειώνεται ότι το οξύ μπορεί να συμμετέχει στην αντίδραση ή απλώς να δρα ως καταλύτης). Χημικά ενισχυμένες ρητίνες με βάση αρωματικά και εποξειδικά πολυμερή χρησιμοποιούνται εδώ και πολλά χρόνια στην οπτική [5], τη λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων [6], αλλά και σε εφαρμογές στη Μικρομηχανική [10,11].

Κατά το πέρασμα από τα 248 nm στα 193 nm παρουσιάστηκε και πάλι επιτακτική η ανάγκη για χρήση νέων υλικών κατάλληλων για λιθογραφία, ώστε να αντικαταστήσουν τα αρωματικά πολυμερή, των οποίων η απορρόφηση στο νέο μήκος κύματος είναι ανεπίτρεπτα υψηλή [12]. Βρέθηκε ότι τα ακρυλικά πολυμερή παρουσιάζουν χαμηλές τιμές απορρόφησης στο μήκος κύματος που ενδιαφέρει και για το λόγο αυτό αποφασίστηκε η χρησιμοποίησή τους σε νέα υλικά λιθογραφίας για έκθεση στα 193 nm.

Πρέπει να σημειωθεί ότι πολυμερικά υλικά με βάση ακρυλικά πολυμερή, όπως ο πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρα) (PMMA), άρχισαν να χρησιμοποιούνται πολύ νωρίς στη λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων κυρίως στην κατασκευή μασκών [13]. Ωστόσο, υλικά με βάση το PMMA δεν μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στην οπτική λιθογραφία των 248 και 193nm, εξαιτίας της μεγάλης δόσης της ακτινοβολίας (μικρή ευαισθησία), που απαιτείται για να εμφανιστούν οι επιθυμητές δομές. Για τους λόγους αυτούς

θεωρούνται ιδανικά π.χ. για τα 193nm τα φωτοπολυμερικά υλικά με ευαισθησίες της τάξεως των 10-20 mJ/cm^2.

Στα πλαίσια της προσπάθειας βελτίωσης της ευαισθησίας του PMMA χρησιμοποιήθηκαν είτε συμπολυμερή του με άλλα ακρυλικά μόρια (πχ με μεθακρυλικό οξύ MAA) [14], είτε αλκυλ-α-αλογονοακρυλικά πολυμερή [15], όπως ο πολυ(α-φθορο-μεθυλεστέρας) [16] και ο πολυ(α-χλωρο τριφθοροαιθυλεστέρας) [17,18]. Το PMMA εξακολουθεί να αποτελεί μια από τις σημαντικότερες ρητίνες θετικού τόνου στο χώρο της λιθογραφίας δέσμης ηλεκτρονίων [19,20], κυρίως σε ερευνητικές εφαρμογές όπου ο χρόνος έκθεσης δεν είναι τόσο σημαντική παράμετρος.

Σημαντικό μειονέκτημα του πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα αποτελεί το γεγονός ότι για την εμφάνιση των υμενίων της ρητίνης μετά την έκθεση απαιτούνται οργανικοί εμφανιστές (PGMEA ή διαλύματά του με ισοπροπανόλη, IPA), τη στιγμή που συντελείται μεγάλη προσπάθεια να χρησιμοποιούνται στη Λιθογραφία κατ' αποκλειστικότητα ήπιοι, φιλικοί στο περιβάλλον εμφανιστές και κυρίως υδατικά διαλύματα βάσεων μικρής κανονικότητας.

Τα ακρυλικά πολυμερή, αν και εμφανίζουν ικανοποιητική απορρόφηση στην περιοχή των 193 nm, ωστόσο παρουσιάζουν ιδιαίτερα φτωχή αντίσταση κατά την εγχάραξή τους με πλάσμα [21]. Για το λόγο αυτό επιδιώχθηκε η σύνθεση συμπολυμερών, που να περιέχουν κατάλληλη ομάδα για ενισχυμένη αντίσταση στο πλάσμα [22] ή η εισαγωγή πρόσθετων ανόργανων συστατικών (πχ C_{60}) σε ορισμένα ποσοστά επί του ακρυλικού πολυμερούς [23].

Για λιθογραφία σε μήκη κύματος 157 nm προτείνονται υλικά που βασίζονται σε πολυμερή με μεγάλο αριθμό δεσμών C-F ή Si-O [24], ενώ για ακόμα μικρότερα μήκη κύματος (13 nm) αλλά και ακτίνες X αρωματικά πολυμερή αντίστοιχα εκείνων που χρησιμοποιήθηκαν στα 248 nm αναμένεται να παίξουν πολύ σημαντικό ρόλο στη λιθογραφία [25]. Επομένως, ιδιαίτερο ενδιαφέρον εμφανίζει η βελτίωση των ιδιοτήτων υλικών που έχουν ήδη χρησιμοποιηθεί για έκθεση στα 248 nm ή και σε δέσμη ηλεκτρονίων, όπως τα υλικά αρνητικού τόνου με βάση πολυμερή εποξειδωμένης νεολάκας. Τα υλικά αυτά έχουν πολύ καλή ευαισθησία και διακριτική ικανότητα, παρουσιάζουν όμως το μειονέκτημα ότι απαιτούν εμφάνιση σε οργανικό διαλύτη.

Τέλος, αξίζει να επισημανθεί ότι στον ευρύτερο χώρο της κατασκευής μικροσυστημάτων τα υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί παλαιότερα στην κατασκευή ΟΚ

βρίσκουν νέες εφαρμογές. Τέτοια είναι τα υλικά με βάση εποξειδικά πολυμερή (SU-8) [26], που χρησιμοποιούνται στη μικρομηχανική.

Για τους παραπάνω λόγους έχει μεγάλη σημασία γενικότερα η μελέτη και η κατανόηση των μηχανισμών αλλαγής διαλυτότητας των φωτοευαίσθητων πολυμερικών υλικών που χρησιμοποιούνται στη λιθογραφία, όπως ακρυλικά πολυμερή με κατάλληλες δραστικές ομάδες και πολυμερή εποξειδικής βάσης.

Αντικείμενο της Διατριβής

Στόχος της διατριβής αυτής είναι η φυσικοχημική μελέτη και η λιθογραφική αξιολόγηση νέων φωτοπολυμερικών υλικών με βάση υδροξυ-υποκατεστημένα ακρυλικά πολυμερή, που είναι κατάλληλα για λιθογραφία οπτική και δέσμης ηλεκτρονίων, καθώς και υλικών με βάση αρωματικά πολυμερή για λιθογραφία άπω υπεριώδους και ακτίνων Χ. Επιδιώκεται ιδιαίτερα η ανάπτυξη υλικών με τη δυνατότητα της υδατικής εμφάνισης.

Τα υλικά αυτά πρέπει πέραν των άλλων ιδιοτήτων (κατάλληλη ευαισθησία, υψηλή διακριτική ικανότητα αποτύπωσης δομών) να εμφανίζουν ικανοποιητική αντίσταση κατά την εγχάραξή τους με πλάσμα. Για το σκοπό αυτό σε ακρυλικά φωτοπολυμερή προστέθηκαν μικρά ποσοστά παραγώγων του αδαμαντανίου (κυκλοαλειφατικές ενώσεις) και του ανθρακενίου (αρωματικές ενώσεις) καθώς και μικτών ουσιών (που περιέχουν δακτυλίους ανθρακενίου ή/και αδαμαντανίου σε συνδυασμό με άλλες ομάδες).

Τέλος, σημαντικός στόχος είναι η αποκάλυψη του μηχανισμού αλλαγής διαλυτότητας που οφείλεται στην έκθεση των φωτοπολυμερικών υλικών με υπεριώδες φως.

1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1: ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗ ΜΙΚΡΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΠΥΡΙΤΙΟΥ

1.1.1: Ιστορική αναδρομή

Αντικείμενο της Μικροηλεκτρονικής είναι ο σχεδιασμός και η κατασκευή Ολοκληρωμένων Κυκλωμάτων (ΟΚ), χρησιμοποιώντας ημιαγώγιμα υλικά (κυρίως πυρίτιο Si, αλλά και γερμάνιο Ge, αρσενικούχο γάλλιο GaAs κλπ).

Τα ΟΚ αποτελούνται κυρίως από τρανζίστορς και χαρακτηρίζονται από υψηλή ταχύτητα λειτουργίας, μεγάλη πυκνότητα (μεγάλος αριθμός τρανζίστορς ανά τετραγωνικό εκατοστό), μικρό μέγεθος και μεγάλο αριθμό λειτουργιών ανά ψηφίδα (chip).

Ιστορικά αναφέρετα ότι κρυσταλλικές ημιαγώγιμες διατάξεις χρησιμοποιήθηκαν ως ανιχνευτές από τις πρώτες μέρες του ραδιοφώνου, ενώ δίοδοι επαφής κατασκευασμένες από γερμάνιο εμφανίζονται για πρώτη φορά στη διάρκεια του δευτέρου παγκοσμίου πολέμου, χρησιμοποιούμενες κυρίως σε ραντάρ. Η κατασκευή του πρώτου τρανζίστορ επαφής ανακοινώθηκε το 1948 [27].

Από τότε η εξέλιξη των ΟΚ υπήρξε ραγδαία τόσο στον αριθμό των τρανζίστορς όσο και στο μέγεθός τους. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι ένα ΟΚ από 8000 περίπου τρανζίστορς και 5-6μm κρίσιμες διαστάσεις (critical dimention) (Large Scale of Integration, LSI, ολοκλήρωση υψηλής βαθμίδας) που είχε το 1980 έφθασε το 1992 να περιέχει μερικά εκατομμύρια τρανζίστορς και η κρίσιμη διάσταση να έχει περιοριστεί σε 0.6 μm (Very Large Scale of Integration, VLSI, ολοκλήρωση πολύ υψηλής βαθμίδας). Το 1997 η διάσταση ήταν της τάξεως των 0.35 μm, ενώ σήμερα είναι κάτω των 0.15 μm (Ultra Large Scale of Integration, ULSI, ολοκλήρωση πάρα πολύ υψηλής βαθμίδας). Κάθε ΟΚ περιέχει 10^8 τρανζίστορς, ενώ οι διατάξεις λειτουργούν με ταχύτητα της τάξεως του 1GHz.

Επειδή η ερευνητική δραστηριότητα είναι πολύ έντονη προβλέπεται ότι στο εγγύς μέλλον θα κατασκευαστούν ΟΚ με εντυπωσιακά χαρακτηριστικά λειτουργίας, όπως για παράδειγμα η κρίσιμη διάσταση θα είναι μικρότερη από 0.07 μm, ο αριθμός των

τρανζίστορ ανά ΟΚ θα είναι της τάξεως του 10^{10} και η ταχύτητα λειτουργίας τους περίπου 10GHz. Αυτό θα επιτρέψει την κατασκευή υπολογιστικών συστημάτων με εξαιρετικά μεγάλη απόδοση.

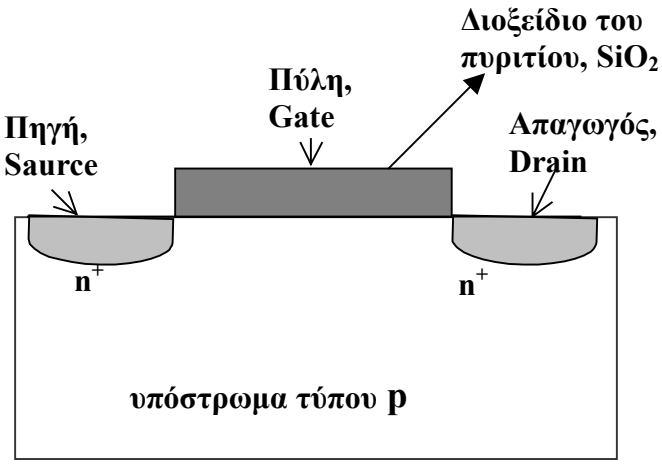
Είναι γνωστό ότι στην καρδιά ενός ηλεκτρονικού συστήματος, που αποτελεί και την ευρύτερη χρήση ενός ΟΚ, βρίσκεται η κεντρική μονάδα επεξεργασίας. Αυτή η μονάδα αποτελείται από ημιαγώγιμες ηλεκτρονικές διατάξεις, οι οποίες ανήκουν σε ένα ή περισσότερα ΟΚ. Εξίσου σημαντική όμως είναι η εφαρμογή των ΟΚ στις τηλεπικοινωνίες, και ιδιαίτερα στην κινητή τηλεφωνία, στον τομέα της ενέργειας, στα ιατρικά ηλεκτρονικά όργανα, στα ηλεκτρονικά αυτοκινήτων, σε διαστημικές εφαρμογές, στον τομέα του ελέγχου των βιομηχανικών διαδικασιών κλπ. Είναι γεγονός ότι ο τομέας των ηλεκτρονικών είναι ένας από τους κυριότερους παράγοντες βιομηχανικής και οικονομικής ανάπτυξης.

Αυτή η πρόοδος όμως θα ήταν αδύνατη, αν δεν είχε προηγηθεί η ανάπτυξη της τεχνολογίας των ημιαγωγών γενικά και του πυριτίου ειδικότερα. Υπολογίζεται ότι το πυρίτιο (Si) θα συνεχίσει να υπερισχύει των άλλων ημιαγωγών στον τομέα της τεχνολογίας. Υπολογίζεται ότι το υλικό αυτό θα καλύψει το 99% της αγοράς των ημιαγωγών τα επόμενα χρόνια, ενώ οι άλλοι ημιαγωγοί (όπως το GaAs, το InP και τα κράματά τους) θα κατέχουν μόνο το υπόλοιπο 1%.

1.1.2: Διεργασίες Μικροηλεκτρονικής

Όπως ήδη αναφέρθηκε, η Μικροηλεκτρονική είναι ο κλάδος της τεχνολογίας που έχει ως αντικείμενο το σχεδιασμό και την κατασκευή ΟΚ. Στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται η δομή ενός MOS τρανζίστορ (metal oxide semiconductor, τρανζίστορ οξειδίου του μετάλου-ημιαγωγού), που αποτελεί αντιπροσωπευτικό στοιχείο ΟΚ. Τα MOS τρανζίστορς σε διάφορες παραλλαγές είναι οι συνηθέστερες διατάξεις των ψηφιακών κυκλωμάτων και ιδιαίτερα της μνήμης και των επεξεργαστών των ηλεκτρονικών υπολογιστών. Στη σχηματική αυτή τομή παρατηρείται ότι επάνω στο ημιαγώγιμο υπόστρωμα (συνήθως πρόκειται για πυρίτιο τύπου p ή τύπου n) έχει δημιουργηθεί μια σειρά από λεπτά υμένια υλικών, είτε αγώγιμων όπως τα μέταλλα, είτε ημιαγώγιμων όπως το πυρίτιο, είτε μονωτικών όπως το διοξείδιο του πυριτίου, στο καθένα από τα οποία έχει αποτυπωθεί κατάλληλο Σχήμα. Η τελική δομή που προκύπτει έχει σχεδιαστεί με τέτοιο τρόπο, ώστε να εκτελεί το ρόλο που απαιτεί το κύκλωμα. Σχετικά με τον τρόπο λειτουργίας ενός τέτοιου τρανζίστορ αναφέρεται ότι το ρεύμα μπορεί να

διέλθει από το ηλεκτρόδιο «πηγή» S (saurce) στο ηλεκτρόδιο «απαγωγός» D (drain) και εξαρτάται από την τάση που εφαρμόζεται ανάμεσά τους και από τον αριθμό των φορέων που υπάρχουν στη μεταξύ τους περιοχή (κανάλι ή δίαυλος). Ο αριθμός των φορέων στο κανάλι καθορίζεται από την τάση του τρίτου ηλεκτροδίου, που ονομάζεται «πύλη» G (gate). Σημειώνεται ότι η ταχύτητα λειτουργίας μιας τέτοιας διάταξης εξαρτάται από την απόσταση που διανύουν οι φορείς κινούμενοι από την πηγή προς την καταβόθρα, δηλαδή από το μήκος του καναλιού. Μείωση αυτής της απόστασης (κρίσιμη διάσταση) έχει ως συνέπεια την αύξηση της ταχύτητας απόκρισης του τρανζίστορ, ενώ παράλληλα η ελάττωση του μεγέθους του επιτρέπει την τοποθέτηση μεγαλύτερου αριθμού τρανζίστορς στον ίδιο χώρο.



Σχήμα 1**:** Απλοποιημένη σχηματική απεικόνιση της δομής ενός τρανζίστορ MOS.

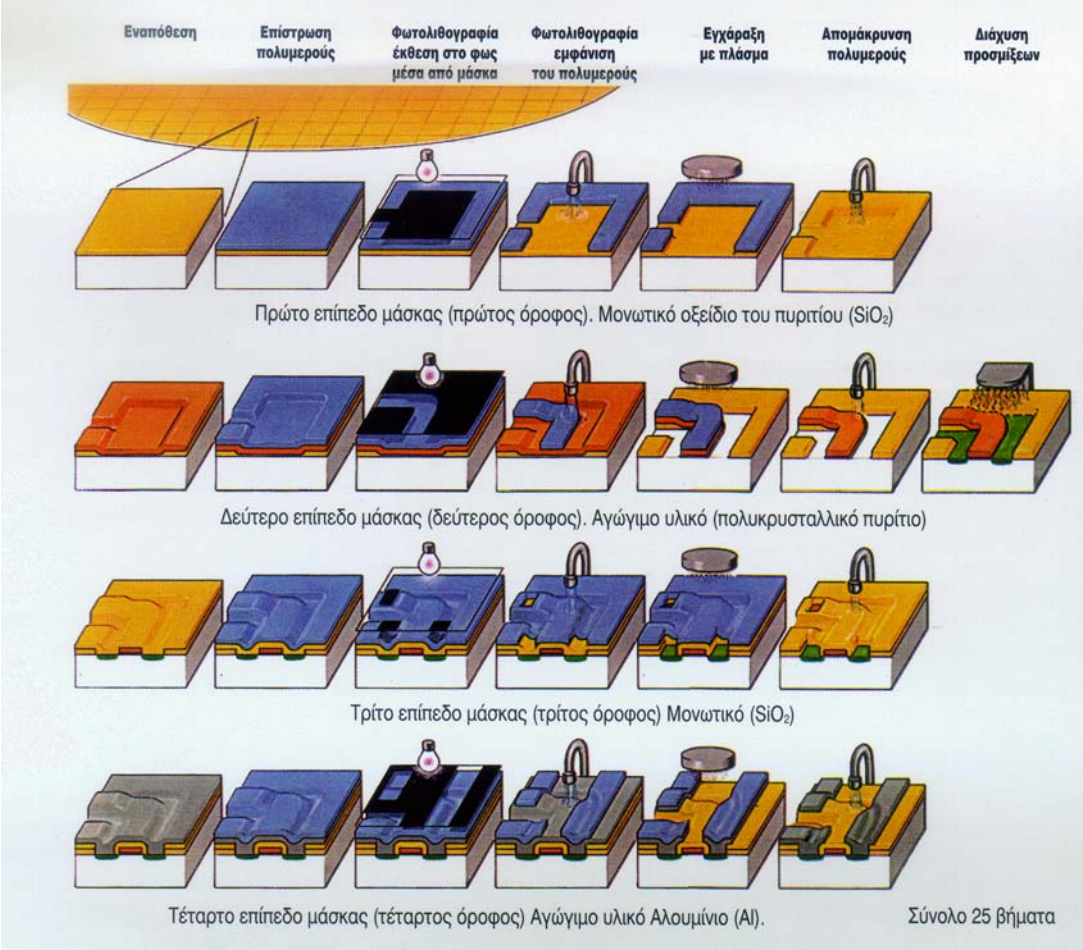
Η κατασκευή μιας τέτοιας ημιαγώγιμης διάταξης πάνω σε δισκίο πυριτίου περιλαμβάνει μια σειρά βημάτων, όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στο Σχήμα 2, όπου παρουσιάζεται μια απλοποιημένη τυπική διαδικασία κατασκευής ενός MOS τρανζίστορ. Τα επιμέρους βήματα της διαδικασίας αυτής ομαδοποιούνται σε δύο βασικές κατηγορίες:

- Διεργασίες διαμόρφωσης Σχήματος.
- Θερμικές Διεργασίες, οι οποίες περιλαμβάνουν τρεις επιμέρους κατηγορίες διεργασιών και συγκεκριμένα:

➢ Εναπόθεση λεπτών υμενίων: περιλαμβάνει χημικές (Chemical Vapor Deposition, CVD, δηλαδή χημική εναπόθεση λεπτών υμενίων) και φυσικές (Physical Vapor Deposition, PVD, δηλαδή εναπόθεση λεπτών υμενίων με

φυσικές μεθόδους π.χ. εξάχνωση) μεθόδους εναπόθεσης από ατμό μονωτικών ή μεταλλικών υμενίων σε κατάλληλους αντιδραστήρες.

- Οξείδωση: δημιουργία οξειδίων που χρησιμοποιούνται ως πύλες ή οξείδια πεδίου (field oxides) για απομόνωση των τρανζίστορς.
- Διάχυση/Εμφύτευση: γίνεται εμφύτευση ατόμων κυρίως P, B και As σε περιοχές που δεν προστατεύονται από πολυμερικά υμένια ή οξείδια.



Σχήμα 2: Απλοποιημένη διαδικασία κατασκευής ενός MOS τρανζίστορ.

Ο όρος Διεργασίες διαμόρφωσης Σχήματος αναφέρεται σε δύο επιμέρους κατηγορίες διεργασιών:

- Λιθογραφία: ο όρος Λιθογραφία είναι ελληνικός και σημαίνει «Γραφή επί Λίθου». Οι αρχαίοι τον χρησιμοποιούσαν, για να δηλώσουν την τέχνη που

περιελάμβανε σκάλισμα και ζωγραφική των μαρμάρων και άλλων λίθων. Σήμερα, στη Μικροηλεκτρονική ο όρος Λιθογραφία αναφέρεται στη διαδικασία αποτύπωσης ενός Σχήματος πάνω σε φωτοπολυμερικό υμένιο [4,7,9]. Πρόκειται για το Σχήμα της μάσκας μέσα από την οποία ακτινοβολείται το φωτοπολυμερικό υλικό (για τα θετικού τόνου υλικά) ή για το αντίστροφό του (για τα αρνητικού τόνου υλικά).

- Εγχάραξη: Πρόκειται για διεργασία που σκοπό έχει τη μεταφορά του Σχήματος (που αποτυπώθηκε στο φωτοπολυμερικό υμένιο) στο υπόστρωμα, το οποίο είναι συνήθως ένα από τα υμένια που χρειάζεται να σχηματοποιηθεί για να δημιουργηθεί το ΟΚ. Πραγματοποιείται με τη βοήθεια πλάσματος που εγχαράσσει τις περιοχές του υποστρώματος που δεν προστατεύονται από το φωτοπολυμερικό υμένιο με ταχύτερο ρυθμό από εκείνον με τον οποίο εγχαράσσεται το ίδιο το φωτοπολυμερές.

Μετά το πέρας της λιθογραφίας και της εγχάραξης το υπόστρωμα έχει σχηματοποιηθεί και μπορεί να ακολουθήσει επιπλέον επεξεργασία, όπως για παράδειγμα να σχηματιστούν περιοχές με φορείς πλειονότητας ηλεκτρόνια ή οπές (τύπου n και p αντίστοιχα) με εμφύτευση κατάλληλων ιόντων, να σχηματιστούν οι μεταλλικές επαφές (στην καταβόθρα, την πηγή, την πύλη) κτλ.

1.2: ΛΙΘΟΓΡΑΦΙΑ-ΕΓΧΑΡΑΞΗ

1.2.1: Λιθογραφία: Ιστορική εξέλιξη.

Η λιθογραφία με τη σημερινή της μορφή χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά τη δεκαετία του 1950, οπότε στα εργαστήρια Bell κατασκευάστηκαν τα πρώτα τρανζίστορς πυριτίου [28]. Στις αρχές της δεκαετίας του 1960 η πρόοδος στον τομέα αυτό ήταν τέτοια, ώστε να κατασκευάζονται διατάξεις με κρίσιμη διάσταση 5μm. Η έκθεση των υλικών γινόταν με φως μήκους κύματος 436nm, μέσω μάσκας σε επαφή με το πολυμερικό υμένιο (contact printing) [28]. Ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα στη λιθογραφία της εποχής, που περιόριζε τη διακριτική ικανότητα της κατασκευαζόμενης ηλεκτρονικής διάταξης, ήταν η επιλογή των κατάλληλων ρητινών λιθογραφίας (φωτο-ή/και ακτινοευαίσθητα πολυμερικά υλικά). Τα υλικά αυτά αποτελούνταν από κυκλικούς δακτυλίους πολυισοπρενίων, που απορροφούν το υπεριώδες φως, σε συνδυασμό με διαζίδια ως φωτοευαίσθητη ουσία [29]. Παρουσιάζουν όμως έντονο πρόβλημα διόγκωσης (swelling) στο στάδιο της εμφάνισης, επειδή προσροφούν σε μεγάλο ποσοστό το διάλυμα του εμφανιστή στις περιοχές που δεν διαλύονται, με αποτέλεσμα να παραμορφώνεται το σχήμα τους και να περιορίζεται η διακριτική τους ικανότητα. Έτσι, ελάχιστη διάσταση που μπορούσε να επιτευχθεί ήταν 2-4 μm ανάλογα με το πάχος της ρητίνης.

Επομένως, θεωρήθηκε σταθμός στην τεχνολογία της λιθογραφίας η εισαγωγή κατά τα μέσα της δεκαετίας του 1960 σειράς ρητινών AZ [28]. Αυτές είναι ρητίνες θετικού τόνου και αποτελούνται από πολυμερές κρεσόλης-φορμαλδεϋδης (νεολάκα), με παράγωγα της διαζωναφθοκινόνης ως φωτοευαισθητοποιητές. Η έκθεσή τους γίνεται με φως μήκους κύματος 436nm (G-line πηγής Hg) και για την εμφάνισή τους χρησιμοποιούνται υδατικά διαλύματα βάσης. Οι ρητίνες AZ δεν παρουσιάζουν καθόλου διόγκωση, με αποτέλεσμα την επίτευξη μεγάλης διακριτικής ικανότητας.

Όσον αφορά στα συστήματα έκθεσης, εκείνη την περίοδο επικρατούσε η άποψη ότι δεν μπορούσε να ξεπεραστεί το φράγμα των 2μm ως κρίσιμη διάσταση δομής με οπτική λιθογραφία, εξαιτίας της περίθλασης και συναφών προβλημάτων των φακών. Θεωρήθηκε λοιπόν αναγκαία η χρήση άλλων τύπων ακτινοβολιών για έκθεση των ρητινών, όπως είναι η δέσμη ηλεκτρονίων [30].

Οι πρώτες προσπάθειες στράφηκαν στη χρήση οπτικού συστήματος ικανού να ανιχνεύει μια ευρεία περιοχή (8×10 ίντσες) και να δημιουργεί το σήμα που θα κατηύθυνε τη δέσμη ηλεκτρονίων, η οποία με τη σειρά της ανίχνευε μια πολύ μικρότερη περιοχή ($1mm^2$) στο δισκίο που ήταν τοποθετημένο κάτω από αυτή. Το φως προερχόταν από έναν σωλήνα καθοδικών ακτίνων υψηλής διακριτικής ικανότητας (cathode ray tube, CRT) με επιφάνεια της δέσμης 2×3 ίντσες και μεγενθυνόταν από ένα μεγάλο φακό, για να καλύψει μια περιοχή 8×10 ίντσες.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η πρώτη ηλεκτρονική διάταξη (device) που κατασκευάστηκε με δέσμη ηλεκτρονίων, ως πηγή ακτινοβόλησης, και με θετικού τόνου ρητίνη, το πολυμερές του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (PMMA), περιείχε διπολικά (bipolars) τρανζίστορς, αλλά και τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (FETs) με ελάχιστη διάσταση του εκπομπού και της πύλης αντίστοιχα, μικρότερη του 1μm [30].

Από τότε μέχρι σήμερα έχει επιτελεστεί τεράστια πρόοδος στα συστήματα έκθεσης με δέσμη ηλεκτρονίων [31], ενώ παράλληλα κατασκευάστηκαν συστήματα έκθεσης με φως μήκους κύματος 365nm (χρησιμοποιώντας ως πηγή ακτινοβολίας λυχνία Hg-Xe), 248nm 193nm, 157 nm (με πηγές ακτινοβολίας excimer lasers) και ακτίνες X (χρησιμοποιώντας κυρίως πηγές σύγχροτρον).

1.2.2: Η λιθογραφία στην κατασκευή των ηλεκτρονικών διατάξεων.

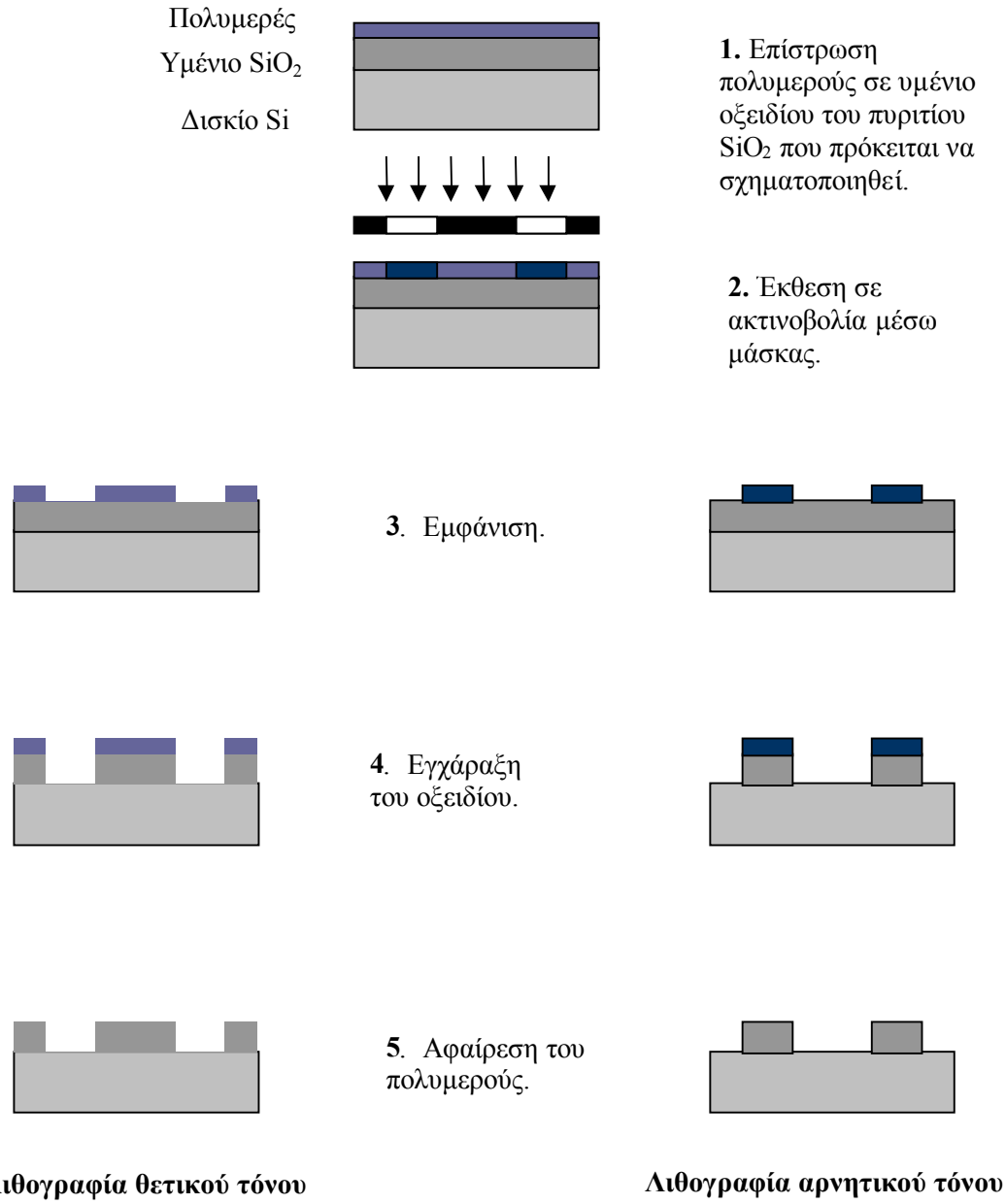
Η λιθογραφία ή ακριβέστερα μικρολιθογραφία παίζει πρωτεύοντα ρόλο στις εξελίξεις της βιομηχανίας των ημιαγωγών. Αποτελεί επίσης σημαντικό οικονομικό παράγοντα αφού αντιπροσωπεύει πάνω από το 35% του κόστους παραγωγής των μικροτσίπς (microchips) [32]. Η λιθογραφική διαδικασία με την οποία ξεκινά η κατασκευή μιας ηλεκτρονικής διάταξης είναι συνάρτηση τριών κυρίως παραγόντων [28]:

1) Ενός συστήματος έκθεσης, το οποίο περιλαμβάνει και την πηγή ακτινοβολίας, της οποίας η δέσμη φωτός, ή ηλεκτρονίων, για την εγγραφή πρέπει να έχει μήκος κύματος, ή διάμετρο αντίστοιχα, μικρότερο από την ελάχιστη επιθυμητή διάσταση του ΟΚ. Το σύστημα αυτό απαιτεί ειδικό σύστημα φακών υψηλού κόστους.
2) Ενός πολυμερικού υλικού (ρητίνη ή φωτοπολυμερικό υλικό ή ρεζίστ), (resist), που αποτελεί το «ενδιάμεσο» υλικό, στο οποίο εγγράφεται το επιθυμητό σχήμα (pattern) του ΟΚ και των διεργασιών (process) που απαιτούνται για τη σχηματοποίηση αυτή.
3) Μιας σειράς διαδικασιών (εγχάραξη) για τη μεταφορά του σχήματος από τη ρητίνη και την αποτύπωσή του πάνω στο υπόστρωμα, με σκοπό τη δημιουργία της επιθυμητής δομής.

Στο Σχήμα 3 φαίνονται τα βασικά στάδια της διαδικασίας αποτύπωσης σχήματος πάνω στο υπόστρωμα, μέσω λιθογραφίας και εγχάραξης [33]. Σύμφωνα με το σχήμα αυτό, η κατασκευή μιας διάταξης ξεκινά με την επίστρωση σε επιφάνεια δισκίου πυριτίου ενός φωτο- ή ακτινοευαίσθητου πολυμερικού υλικού, της ρητίνης, μέσω ποικίλων τεχνικών, από τις οποίες συνηθέστερη είναι αυτή της περιστροφής του δισκίου με χρήση μηχανικού περιστροφέα (spin coating). Το δισκίο ακολούθως θερμαίνεται σε πλάκα (hotplate) για φυσική απομάκρυνση του εναπομείναντα διαλύτη στο εσωτερικό του υμενίου και ομαλοποίηση της επιφάνειας, αλλά και του εσωτερικού του υμενίου καθώς μειώνεται ο ελεύθερος όγκος του πολυμερούς.

Στη συνέχεια γίνεται έκθεση σε φως ή δέσμη ηλεκτρονίων, μέσω μάσκας με διαφανείς και αδιαφανείς περιοχές, για επιλεκτική ακτινοβόληση περιοχών του υμενίου, οπότε μεταβάλλεται η διαλυτότητα των ακτινοβολημένων περιοχών. Στην περίπτωση των ρητινών θετικού τόνου κατά το στάδιο της εμφάνισης, που ακολουθεί, απομακρύνονται από το διαλύτη (developer) οι ακτινοβολημένες περιοχές, ενώ στις ρητίνες αρνητικού τόνου συμβαίνει ακριβώς το αντίθετο. Δηλαδή οι ακτινοβολημένες περιοχές δεν διαλύονται στον αρχικό διαλύτη του πολυμερικού υλικού, οπότε απομακρύνονται μόνο

οι μη ακτινοβολημένες περιοχές του υμενίου. Συνεπώς, κατά το στάδιο της εμβάπτισης του υμενίου στον εμφανιστή πραγματοποιείται αποτύπωση πάνω σ' αυτό του σχήματος της μάσκας ή του αντιστρόφου της, για τις θετικές και αρνητικές ρητίνες αντίστοιχα.



Σχήμα 3: Αποτύπωση σχήματος σε λεπτό στρώμα οξειδίου με λιθογραφία και εγχάραξη.

Μετά τη διεργασία της μικρολιθογραφίας ακολουθεί η διεργασία της εγχάραξης του υποκείμενου στρώματος (στο Σχήμα 3 πρόκειται για οξείδιο του πυριτίου) που δεν προστατεύεται από ρητίνη, με υγρά χημικά αντιδραστήρια (wet chemical etching) ή

πλάσμα που δημιουργείται με ηλεκτρική εκκένωση (dry etching, plasma etching). Στο στάδιο αυτό το πολυμερικό υμένιο παίζει το ρόλο της προστατευτικής μάσκας για το υποκείμενο στρώμα του οξειδίου του πυριτίου, αφού εγχαράσσονται μόνο οι περιοχές που δεν καλύπτονται από τη ρητίνη.

Σ' ένα τελικό στάδιο απομακρύνουμε το πολυμερές (stripping) με υγρούς διαλύτες ή με πλάσμα οξυγόνου που «καίει» το πολυμερές (photoresist ashing). Με την πιο πάνω διαδικασία το επιθυμητό σχήμα αποτυπώθηκε στο ημιαγώγιμο υπόστρωμα.

1.2.3: Είδη λιθογραφίας ως προς την έκθεση.

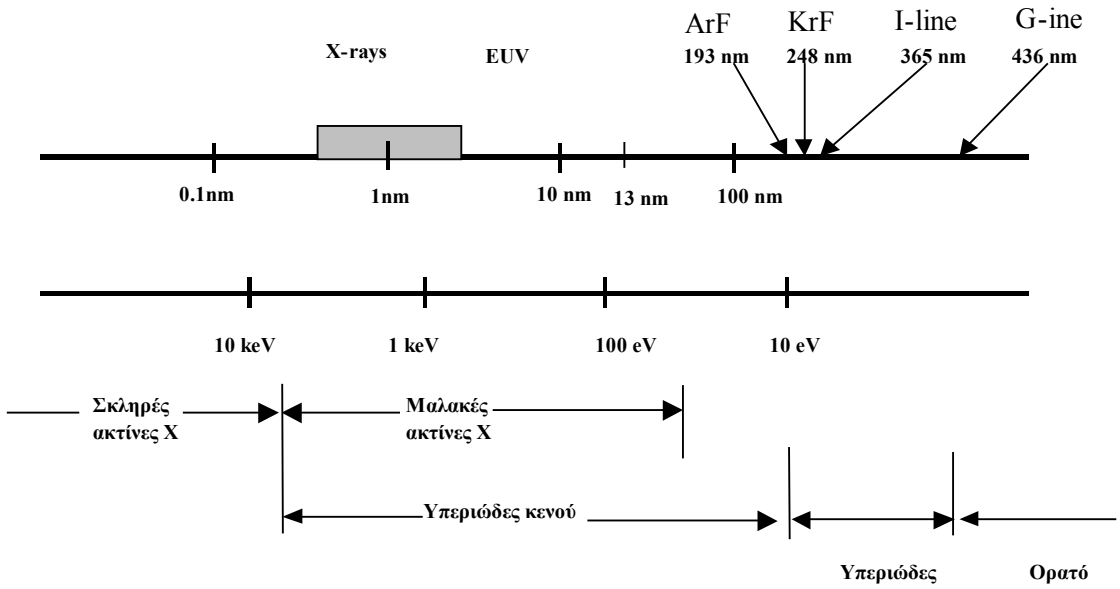
Οι λιθογραφικές διαδικασίες ταξινομούνται σε διάφορες κατηγορίες, ανάλογα με την ενέργεια της ακτινοβολίας και τον τύπο των συστημάτων που χρησιμοποιούνται για την έκθεση του φωτοευαίσθητου πολυμερικού υλικού [34].

Διακρίνουμε την οπτική λιθογραφία, τη λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων, τη λιθογραφία ακτίνων Χ και τη λιθογραφία δέσμης ιόντων. Στο Σχήμα 4 φαίνεται η περιοχή μηκών κύματος που χρησιμοποιείται στην οπτική λιθογραφία και τη λιθογραφία ακτίνων Χ.

1.2.3.1: Οπτική λιθογραφία.

Στην οπτική λιθογραφία χρησιμοποιείται μονοχρωματική ακτινοβολία, αρχικά στα 436nm και 405nm, στη συνέχεια υπεριώδης 365nm και 248nm (ultra violet, UV) και βαθιά υπεριώδης ακτινοβολία στα 193nm και 157nm (deep ultra violet, DUV). Ως πηγές ακτινοβολίας χρησιμοποιούνται λυχνίες ηλεκτρικής εκκένωσης Hg ή Hg-Xe και για τα μικρότερα μήκη κύματος τα excimer lasers.

Η λυχνία ηλεκτρικής εκκένωσης φέρει δύο ηλεκτρόδια, στα οποία εφαρμόζεται τάση, με αποτέλεσμα να προκαλείται ηλεκτρική εκκένωση πλάσματος και το αέριο να εκπέμπει φως καθώς τα άτομά του αποδιεγείρονται μετά τη διέγερση που υπέστησαν από τα ηλεκτρόνια του πλάσματος. Το φάσμα εκπομπής της λυχνίας Hg-Xe φαίνεται στο Σχήμα 5, όπου ξεχωρίζουν οι χαρακτηριστικές γραμμές στα 436nm (G-line), 405nm (H-line) και 365nm (I-line) τις οποίες χρησιμοποιήσε στο παρελθόν η οπτική λιθογραφία.



Σχήμα 4: Περιοχή μηκών κύματος της οπτικής λιθογραφίας (με υπεριώδες και βαθύ υπεριώδες φως) και της λιθογραφίας ακτίνων Χ.

Πρέπει να τονιστεί ότι η ισχύς φωτεινότητας των πηγών στο βαθύ υπεριώδες προκαλούσε σημαντικά προβλήματα στην οπτική λιθογραφία, επειδή η ισχύς εξόδου μιας λάμπας Hg-Xe του ενός 1 KW στην περιοχή 200-250 nm είναι μόνο 30-40 mW. Γι' αυτό το λόγο μελετήθηκαν τα excimer lasers ως εναλλακτικές πηγές ακτινοβολίας [35]. Η λειτουργία τους στηρίζεται στην εκπομπή ακτινοβολίας από μίγματα αλογόνων και ευγενών αερίων. Τα ευγενή αέρια, όπως πχ το Xe, δεν αντιδρούν όταν βρίσκονται σε θεμελιώδη κατάσταση. Με την εφαρμογή όμως τάσης σε μια λυχνία που περιέχει ένα τέτοιο μίγμα και τη δημιουργία εκκένωσης, παράγονται διεγερμένα άτομα του ευγενούς αερίου και με ομολυτική σχάση των μορίων του αλογόνου, πχ Cl_2, παράγονται ελεύθερες ρίζες ($Cl^{\bullet}$). Τα διεγερμένα άτομα του ευγενούς αερίου αντιδρούν με τις ρίζες του αλογόνου και σχηματίζουν σύμπλοκα διεγερμένης κατάστασης (exciplexes), τα οποία έχει επικρατήσει να λέγονται και διεγερμένα διμερή ή excimers (excited dimers), που αποδιεγειρόμενα εκπέμπουν φωτόνιο ορισμένης συχνότητας, όπως φαίνεται σχηματικά:

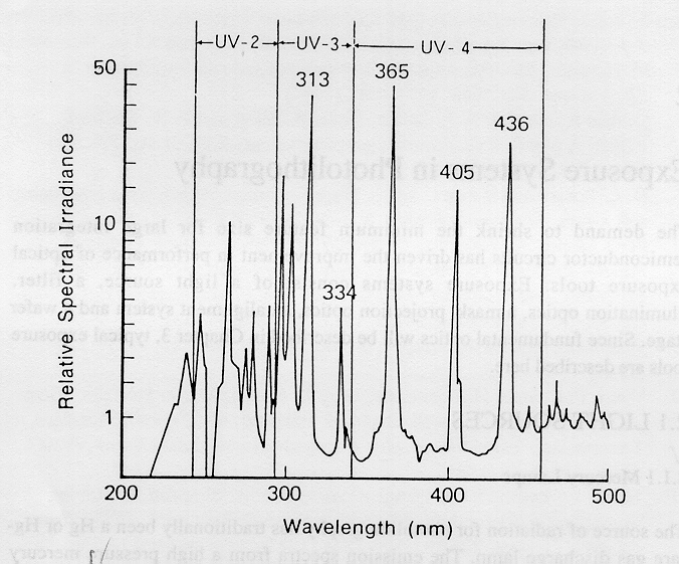
$$Xe \rightarrow Xe^*$$

$$Cl_2 \rightarrow Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet}$$

$$Xe^* + Cl^{\bullet} \rightarrow (XeCl)^{\bullet *}$$

$$(XeCl)^{\bullet *} \rightarrow Xe + Cl^{\bullet} + h\nu$$

Στην οπτική λιθογραφία χρησιμοποιούνται σήμερα σε βιομηχανική κλίμακα excimer lasers KrF με μήκος κύματος 248 nm και κατασκευάζονται κυκλώματα με διαστάσεις έως και 0.18μm. Πρόσφατα χρησιμοποιούνται και lasers ArF, που εκπέμπουν φως μήκους κύματος 193 nm για κατασκευή ΟΚ με διαστάσεις μικρότερες από 0.13 μm, ενώ ήδη η έρευνα άρχισε να στρέφεται σε νέες τεχνολογίες με χρήση πηγών στο υπεριώδες κενού (Vacuum Ultra Violet, VUV) και στο ακραίο υπεριώδες (Extreme Ultra Violet, EUV) με επίτευξη 157nm και 13nm αντίστοιχα [9].



Σχήμα 5: Φάσμα εκπομπής της λυχνίας εκκένωσης Hg-Xe.

1.2.3.1.1: Συστήματα οπτικής λιθογραφίας.

Χρησιμοποιούνται διάφορα συστήματα οπτικής λιθογραφίας, που ανάλογα με τον τρόπο με τον οποίο γίνεται η έκθεση μέσω μάσκας, διακρίνονται σε:

1.2.3.1.1.α: Συστήματα εκτύπωσης με επαφή (contact printing).

Στην εκτύπωση επαφής, η μάσκα και το φωτοπολυμερικό υλικό έρχονται σε άμεση επαφή σε περιβάλλον κενού [9]. Η έκθεση του φωτοπολυμερικού υλικού στην ακτινοβολία γίνεται μέσω της μάσκας της οποίας οι διαστάσεις αναπαράγονται πάνω στο υλικό. Η διακριτική ικανότητα που επιτυγχάνεται με τη μέθοδο αυτή είναι:

$$b_{min} = \frac{3}{2}\sqrt{\lambda(s + \frac{d}{2})} \qquad (1)$$

όπου: λ: το μήκος κύματος της ακτινοβολίας έκθεσης

s: η απόσταση μάσκας-επιφάνειας ρητίνης

d: το πάχος της ρητίνης

Για την περίπτωση όπου s=0 (η μάσκα και η ρητίνη βρίσκονται σε απόλυτη επαφή) παίρνουμε την ελάχιστη διακριτική ικανότητα:

$$b_{min} = \frac{3}{2}\sqrt{\lambda \frac{d}{2}} \qquad (2)$$

Από τον τύπο (2) και για ρητίνη πάχους περίπου d=1μm και φως μήκους κύματος λ=400nm, η ελάχιστη διακριτική ικανότητα είναι λίγο μικρότερη από 1μm.

Η μέθοδος αυτή παρουσιάζει σοβαρά μειονεκτήματα, όπως:

- Καταπόνηση της μάσκας από την επαφή της με το υπόστρωμα κατά τη διάρκεια της έκθεσης, με αποτέλεσμα τη μείωση του χρόνου ζωής της. Επίσης καταστροφή του υποστρώματος λόγω μικρών σωματιδίων που εγκλωβίζονται μεταξύ μάσκας-υμενίου.
- Κατά την επαφή ποτέ δεν επιτυγχάνεται τέλεια πρόσφυση, επειδή τόσο η μάσκα όσο και το υπόστρωμα πυριτίου δεν είναι απόλυτα επίπεδα, με αποτέλεσμα να προκαλούνται διαταραχές στη διερχόμενη από τη μάσκα ακτινοβολία, και αυτό έχει ως συνέπεια την αλλοίωση της εικόνας στο υμένιο.

1.2.3.1.1.β: Εκτύπωση γετνίασης (proximity printing).

Σ’ αυτήν την περίπτωση υπάρχει μικρή απόσταση s (10-50μm) μεταξύ της μάσκας και του υποστρώματος, για να αποφευχθούν τα προβλήματα που σχετίζονται με την άμεση επαφή τους. Μ’ αυτόν τον τρόπο όμως ενισχύεται η εξασθένηση της ακτινοβολίας, οπότε μειώνεται η διακριτική ικανότητα [36], όπως φαίνεται από την εξίσωση (3) :

$$b_{min} = \frac{3}{2}\sqrt{\lambda s} \qquad (3)$$

Στην πράξη η ελάχιστη απόσταση είναι περίπου 10 μm. Επομένως, αύξηση της διακριτικής ικανότητας επιτυγχάνεται με μείωση του μήκους κύματος της ακτινοβολίας.

1.2.3.1.1.γ: Συστήματα εκτύπωσης με προβολή (projection printing).

Για να αποφευχθούν τα προβλήματα της εκτύπωσης με επαφή και γειτνίαση αναπτύχθηκε η μέθοδος της εκτύπωσης με προβολή. Στη μέθοδο αυτή χρησιμοποιείται ένα σύστημα υψηλής ποιότητας φακών, για να προβάλλεται η εικόνα της μάσκας πάνω στο φωτοπολυμερές από μια απόσταση αρκετών εκατοστών. Το φως είτε ανακλάται (reflective optics), είτε διαθλάται από τους φακούς (refractive optics), είτε γίνεται συνδυασμός και των δύο (catadioptic systems).

Στο Σχήμα 6 φαίνεται ένα σύστημα βηματικής έκθεσης (stepper), όπου η μάσκα μένει ακίνητη και προβάλλεται –μέσω φακών- υπό σμίκρυνση (συνήθως 10:1 ή 4:1).

Υπάρχει όμως η δυνατότητα η μάσκα να μετακινείται, οπότε αντί της βηματικής έκθεσης γίνεται σάρρωση (scanning).

Σ' αυτήν την περίπτωση η φωτεινή δέσμη είναι ακίνητη ενώ η μάσκα και το δισκίο κινούνται και ο λόγος των σχετικών τους ταχυτήτων καθορίζει τη σμίκρυνση των διαστάσεων της μάσκας, που προβάλλεται σε κάθε ψηφίδα του δισκίου.

Ακολουθεί βηματισμός και μετά πάλι σάρωση στην επόμενη ψηφίδα (step and scan). Οι τεχνικές έκθεσης που εφαρμόζονται επιτρέπουν την έκθεση κάθε ψηφίδας χωρίς να υπάρχει ο κίνδυνος έκθεσης ενδιάμεσων περιοχών [37,38].

Τα συστήματα βηματικής έθεσης (steppers) και σάρωσης (scanners) χαρακτηρίζονται από μεγάλη ακρίβεια στην ευθυγράμμιση της δέσμης και από μεγάλη διακριτική ικανότητα, που ορίζεται από τη σχέση:

$$b_{min} = \frac{k\lambda}{NA} + 0.57\sigma\lambda \qquad (4)$$

όπου:

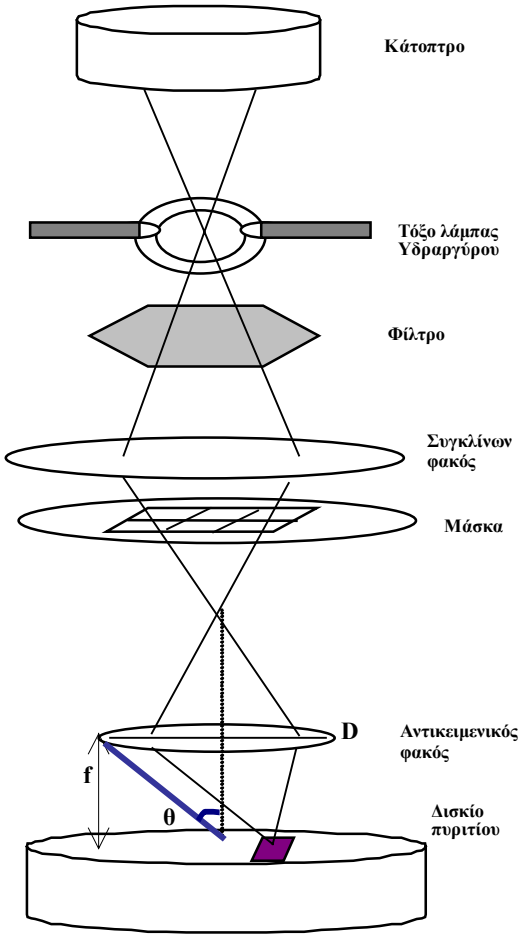
- λ=το χρησιμοποιούμενο μήκος κύματος.
- NA=το αριθμητικό άνοιγμα του αντικειμενικού φακού (Numerical Aperture). Πρόκειται ουσιαστικά για το ημίτονο της γωνίας θ που σχηματίζεται από την εστιακή απόσταση του φακού f –ο οποίος έχει διάμετρο D– και την ευθεία που ενώνει το άκρο του με το άκρο της εστιακής απόστασης (Σχήμα 6).

  Ισχύει: NA=nsinθ, όπου n=1 ο δείκτης διάθλασης του αέρα.

- σ=ο παράγοντας χωρικής συμφωνίας (spatial coherence factor), που δηλώνει ότι οι ακτίνες της δέσμης που προσπίπτουν στη μάσκα δεν είναι απόλυτα παράλληλες μεταξύ τους (και κάθετες στη μάσκα) αλλά αποκλίνουν κατά γωνία το πολυ ίση με θ_o.

  Αν θ_{max} είναι η γωνία του κώνου που σχηματίζεται μεταξύ του άκρου του φακού και του σημείου αποτύπωσης, το σ ορίζεται ως: $\sigma = \theta_o / \theta_{max}$

  Για παράλληλες ακτίνες (θ_o=0) το σ είναι μηδέν (χωρικά σύμφωνο φως).
- k=ένας εμπειρικός συντελεστής που μεταβάλλεται ανάλογα με την εκάστοτε διεργασία λιθογραφίας και το χρησιμοποιούμενο φωτοπολυμερικό υλικό. Για διεργασίες πολλών στρωμάτων (multilayer resists) έχει τιμή 0.5, ενώ για διεργασίες ενός στρώματος (single layer resists) είναι 0.75 [39].



Σχήμα 6: Σύστημα βηματικής έκθεσης με προβολή υπό σμίκρυνση με σύστημα φακών.

Σ' αυτήν την περίπτωση εκτύπωσης μπορούμε να αυξήσουμε τη διακριτική ικανότητα, αν ελαττώσουμε το μήκος κύματος λ ή αυξήσουμε το αριθμητικό άνοιγμα του φακού ΝΑ. Επιπλέον βελτιώσεις μπορούν να επιτευχθούν με την ελαχιστοποίηση του παράγοντα k, μέσω της βελτιστοποίησης των διεργασιών και των υλικών της λιθογραφίας.

Ωστόσο, παράλληλα με την αύξηση της διακριτικής ικανότητας σε μικρά λ και μεγάλα ΝΑ μια άλλη, επίσης εξαιρετικής σπουδαιότητας ποσότητα, είναι το βάθος εστίασης (Depth Of Focus, DOF) [46] που δίνεταιαπό τη σχέση (5):

$$\mathrm{DOF}=\pm\frac{\lambda}{2(NA)^2} \qquad (5)$$

Πχ για λ=248nm και με φακό με ΝΑ=0.35 το βάθος εστίασης είναι ±1μm, ενώ με φακό με ΝΑ=0.7 αυτό γίνεται ±0.25μm.

Μείωση του βάθους εστίασης έχει ως συνέπεια την έκθεση εκτός εστίασης με αποτέλεσμα μείωση της ποιότητας της έκθεσης. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ελάττωση του μήκους κύματος επιφέρει μικρότερη μείωση στο βάθος εστίασης απ' ό,τι η αύξηση του αριθμητικού ανοίγματος, γεγονός που επίσης προσανατολίζει την έρευνα προς την μείωση των μηκών κύματος.

Η εκτύπωση με προβολή έχει επικρατήσει σαν κύρια τεχνική απεικόνισης για εργασίες υψηλής διακριτικής ικανότητας, αν και παρουσιάζει ορισμένα προβλήματα, που απορρέουν από την αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με την ύλη. Η αλληλεπίδραση αυτή έχει ως αποτέλεσμα η ένταση της ακτινοβολίας να εμφανίζει τοπικά μέγιστα και ελάχιστα, εξαιτίας της περίθλασης του φωτός όταν διέρχεται από τις δομές της μάσκας (μέσω της οποίας γίνεται η έκθεση) και επομένως μια περιοχή που φωτίζεται δεν είναι ποτέ απόλυτα φωτεινή και το αντίστροφο για τις περιοχές που δεν φωτίζονται. Άρα η μέγιστη φωτεινότητα δεν αντιστοιχεί στο 100% της μετάδοσης. Η ποιότητα της μεταφοράς μπορεί να περιγραφεί με το δείκτη τροποποίησης Μ, ο οποίος ορίζεται από τη σχέση [40]:

$$\mathrm{M}=\frac{\mathrm{I_{max}}-\mathrm{I_{min}}}{\mathrm{I_{max}}+\mathrm{I_{min}}} \qquad (6)$$

Οπου I_{max} και I_{min} είναι η μέγιστη και η ελάχιστη ένταση της ακτινοβολίας αντίστοιχα.

Στην ιδανική περίπτωση θα ίσχυε Μ=1, στην πράξη όμως ισχύει Μ<1.

Επιπρόσθετα, κατά την έκθεση -με οποιοδήποτε σύστημα από τα προαναφερθέντα- η προσπίπτουσα ακτινοβολία απορροφάται από τη ρητίνη μόνο κατά ένα ποσοστό και το

υπόλοιπο ανακλάται μερικώς στη διεπιφάνεια ρητίνης-υποστρώματος και επιστρέφει στο εσωτερικό της ρητίνης όπου συμβάλλει με έτερη ακτίνα φωτός, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται τοπικά κροσσοί ενισχυτικής και απορροφητικής συμβολής. Στην περιοχή των πρώτων το φωτοπολυμερικό υμένιο παρουσιάζει μεγαλύτερη αλλαγή στη διαλυτότητα απ' ό,τι στην περιοχή των δεύτερων. Ως αποτέλεσμα, μετά την εμφάνιση της ρητίνης, αυτή η άνιση δομική αλλαγή που έχει υποστεί δίνει κλιμακωτά προφίλ και υποβαθμίζεται η διακριτική ικανότητα (φαινόμενο στάσιμων κυμάτων) [41]. Μία λύση σ' αυτό το πρόβλημα είναι η χρήση μη ανακλαστικών στρωμάτων (anti-reflective coatings) ανάμεσα στο υπόστρωμα και τη ρητίνη για τον περιορισμό των ανακλώμενων κυμάτων [42,43].

Από τα παραπάνω γίνεται σαφές πως στην οπτική λιθογραφία λόγω της φύσεως της ακτινοβολίας προκύπτουν περιορισμοί, που μπορούν να αντιμετωπιστούν σημαντικά με μεταβολή (μείωση) στο μήκος κύματος της ακτινοβολίας, οπότε επιτυγχάνονται μικρότερες διαστάσεις. Γι' αυτό το λόγο επιβλήθηκε η χρήση ακτινοβολίας στην περιοχή του βαθέος υπεριώδους. Η ίδια αιτία οδήγησε και στην εξερεύνηση τεχνικών λιθογραφίας ακτίνων Χ και δέσμης ηλεκτρονίων.

1.2.3.1.2: Λιθογραφία βαθέος υπεριώδους (DUV).

Σ' αυτό το είδος της λιθογραφίας χρησιμοποιείται φως με μήκη κύματος μικρότερα από 250nm (248, 193 και 157 nm), που εκπέμπεται από excimer lasers, όπως έχει ήδη αναφερθεί [44]. Στην περίπτωση αυτή η επιλογή του οπτικού συστήματος παίζει σπουδαίο ρόλο. Τα υλικά των φακών πρέπει να είναι διαπερατά στο εκάστοτε μήκος κύματος ακτινοβολίας, οπότε είναι αναγκαίο να χρησιμοποιηθούν υλικά όπως ο χαλαζίας (για τα 248 nm και 193 nm) και CaF_2 (για τα 157 nm) για την κατασκευή τους, που είναι πολυ πιο ακριβά, ως προς αυτά της οπτικής λιθογραφίας.

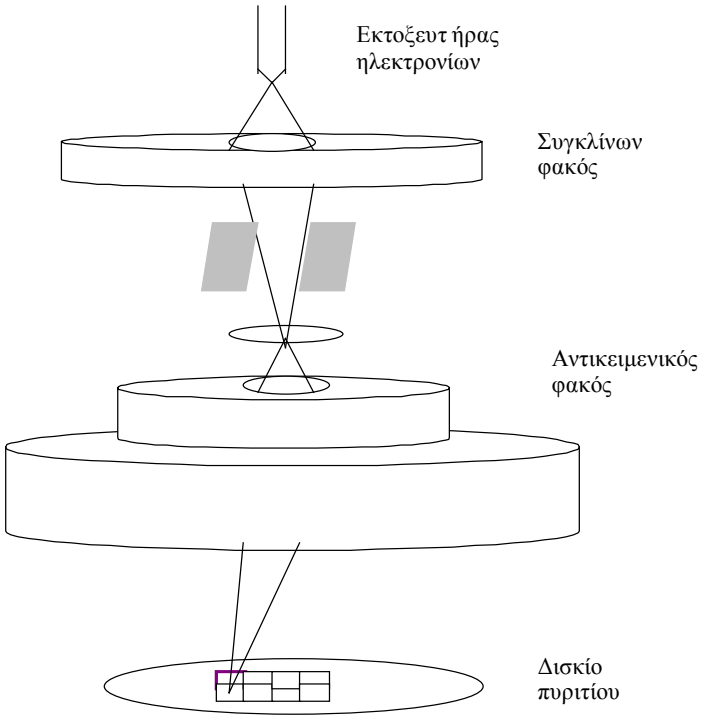
1.2.3.2: Λιθογραφία Δέσμης Ηλεκτρονίων.

Η τάση προς κατά το δυνατό μικρότερες διαστάσεις οδήγησε στην ανάπτυξη τεχνικών έκθεσης με πηγές ακτινοβολίας υψηλής ενέργειας, όπως είναι η δέσμη ηλεκτρονίων (Σχήμα 7). Η τεχνολογία αυτή χρησιμοποιείται κυρίως για την κατασκευή μασκών της οπτικής λιθογραφίας, αφού είναι μέθοδος αργή (μικρός αριθμός δισκίων ανά ώρα) και με υψηλό κόστος. Σ' αυτήν την περίπτωση η έκθεση γίνεται με δέσμη ηλεκτρονίων

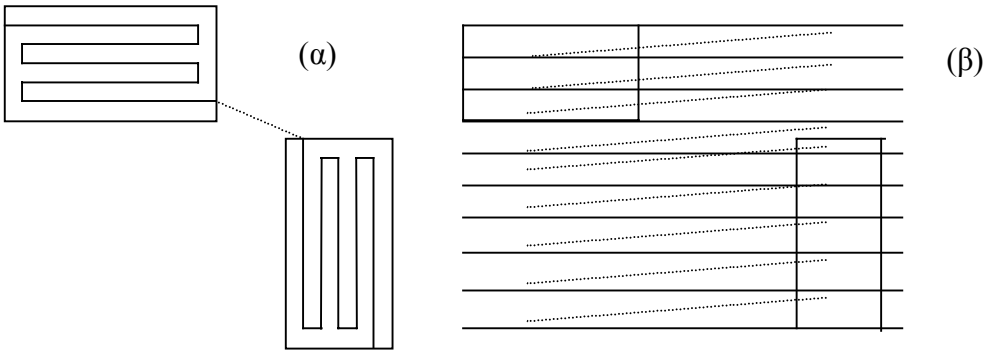
ενέργειας συνήθως 10-50 kev, που οδηγούνται με την επίδραση ηλεκτρομαγνητικού πεδίου [45,46]. Τα ηλεκτρόνια παράγονται από ένα ηλεκτρόδιο και σαρρώνουν σημείο προς σημείο μια λωρίδα στο δισκίο, κατά γραμμές (raster scan) [47,48]. Στις θέσεις που δεν ήταν επιθυμητή η προσβολή γινόταν μηδενισμός του ρεύματος των ηλεκτρονίων. Αργότερα χρησιμοποιήθηκε η διανυσματική σάρωση [49], κατά την οποία σαρώνονται μόνο οι επιθυμητές περιοχές στις οποίες κατευθύνεται επιλεκτικά η δέσμη μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή (vector scan). Στο Σχήμα 8 φαίνεται η αρχή α) της σάρωσης κατά γραμμή και β) της διανυσματικής σάρωσης.

Το πρόβλημα με την ηλεκτρονική λιθογραφία είναι ότι είναι μια αργή μέθοδος, αφού η δέσμη των ηλεκτρονίων πρέπει να κατευθυνθεί σε κάθε σημείο που θα αποτυπωθεί. Για την αύξηση της ταχύτητας εγγραφής με δέσμη ηλεκτρονίων έχει προταθεί η χρήση πολλών παράλληλων μικροσκοπικών κολονών ηλεκτρονίων (μεγέθους της τάξεως των χιλιοστομέτρων) αντί μίας (της τάξεως των μέτρων) στα συνήθη συστήματα, που θα λειτουργούν στον αέρα με δυναμικό 0.5kev αντί 10-50kev που είναι το σύνηθες (ηλεκτρονική λιθογραφία με μικροκολώνες, microcolumn electron beam lithography) [50,51].

Πρέπει να σημειωθεί ότι τα ηλεκτρόνια που φτάνουν στο ακτινοευαίσθητο πολυμερές, λόγω της υψηλής τους ενέργειας, προκαλούν ιοντισμό και διέγερση των μορίων του υλικού. Οι διαδικασίες αυτές ονομάζονται γενικά εμπροσθοσκέδαση (forward scattering). Τα ηλεκτρόνια χάνουν έτσι μέρος της ενέργειάς τους και τελικά περνούν στο υπόστρωμα κάτω από το πολυμερές, οπότε σημαντικό ποσοστό από αυτά σκεδάζεται (οπισθοσκέδαση, back scattering) και γυρίζει πίσω στο πολυμερές (forward scattering) [52].



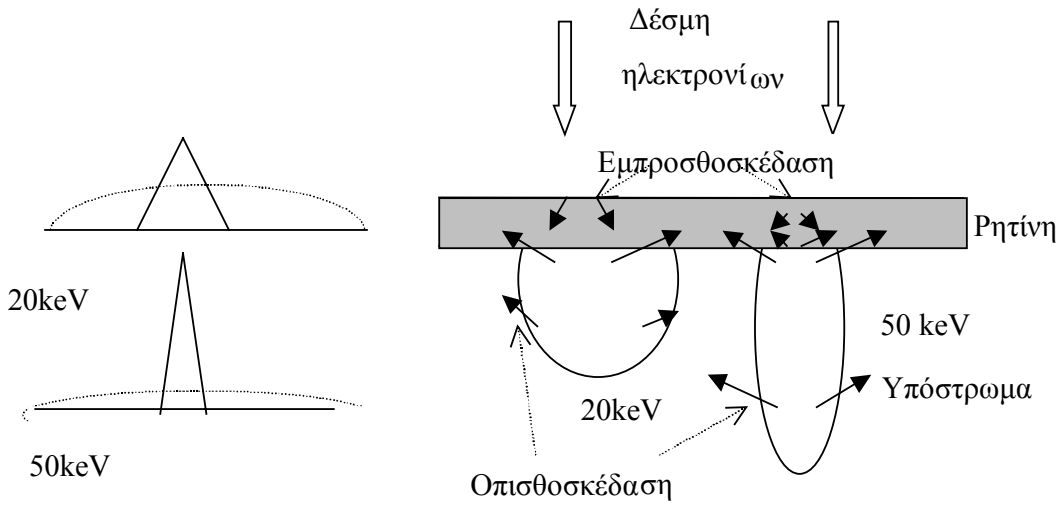
Σχήμα 7: Αρχή λειτουργίας ενός συστήματος έκθεσης με ηλεκτρονική δέσμη.



Σχήμα 8: Αρχή (α) της σάρωσης κατά γραμμή και (β) της διανυσματικής σάρωσης σ' ένα σύστημα έκθεσης με δέσμη ηλεκτρονίων.

Το Σχήμα 9 δείχνει την κατανομή της ενέργειας και τη διείσδυση των ηλεκτρονίων για δύο διαφορετικές ενέργειες πρόσπτωσης. Είναι φανερό ότι η κατανομή είναι στενότερη –και συνεπώς η διακριτική ικανότητα καλύτερη- σε υψηλές ενέργειες. Από το σχήμα φαίνεται επίσης ότι η συνολική ενέργεια έχει μια κατανομή με ευρεία βάση κοντά στη διεπιφάνεια ρητίνης-υποστρώματος [53]. Αν χρησιμοποιηθεί ρητίνη χαμηλής αντίθεσης (low contrast), δηλαδή ρητίνη που δεν μεταβάλλει γρήγορα τη φυσικοχημική της συμπεριφορά με την ακτινοβολία –παρά μόνο όταν δεχθεί υψηλές τιμές δόσης

ακτινοβολίας- αυτά τα σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια μπορεί να έχουν αρκετή ενέργεια, ώστε να προκαλέσουν αλλοίωση του σχεδίου. Το φαινόμενο αυτό ελαττώνει ουσιαστικά τη διακριτική ικανότητα και καθιστά αναγκαία τη χρήση πολυμερικών υλικών ευαίσθητων σε δέσμη ηλεκτρονίων και υψηλής αντίθεσης.



Σχήμα 9: Κατανομή ενέργειας (η συνεχής καμπύλη αντιστοιχεί στα εμπροσθοσκεδαζόμενα και η διακεκομένη στα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια) και διείσδυση των ηλεκτρονίων της δέσμης για δύο διαφορετικές ενέργειες έκθεσης.

1.2.3.3: Λιθογραφία ακτίνων Χ.

Η λιθογραφία ακτίνων Χ μοιάζει με την οπτική λιθογραφία ως προς το ότι η περιοχή του δισκίου, όπου αποτυπώνεται το κύκλωμα (π.χ. 1x1cm^2), εκτίθεται στη ροή της ακτινοβολίας μέσω μάσκας. Αν και έχουν περάσει πάνω από 30 χρόνια από την εισαγωγή των ακτίνων Χ στη λιθογραφία (από τους Spears και Smith κατά το 1972), δεν σημειώθηκε μεγάλη πρόοδος στον τομέα αυτό (εξαιτίας προβλημάτων που αναφέρονται κυρίως στις πηγές έκθεσης, στις διαδικασίες κατασκευής μασκών, στα συστήματα ευθυγράμμισης και λιγότερο στα υλικά λιθογραφίας που απαιτούνται).

Η τεχνική αυτή δίνει τη δυνατότητα εφαρμογών μαζικής παραγωγής. Έχει ακόμα το πλεονέκτημα ενός ουσιαστικά άπειρου βάθους πεδίου, της υψηλής ανθεκτικότητας στη σωματιδιακή μόλυνση και της απουσίας στάσιμων κυμάτων.

Επειδή το μήκος κύματος της ακτινοβολίας είναι στην περιοχή των 0.5-3nm, η περίθλαση δεν αποτελεί πρόβλημα.

Όπως προαναφέρθηκε, ένα σημαντικό πρόβλημα στη λιθογραφία ακτίνων Χ είναι η κατασκευή μασκών υψηλής διακριτικής ικανότητας, που οφείλεται στην αδυναμία έκθεσης με προβολή και σμίκρυνση και κατά συνέπεια στην ανάγκη έκθεσης γειτνίασης 1:1. Για την παρεμπόδιση των ακτίνων από καθορισμένες περιοχές της μάσκας χρησιμοποιούνται μέταλλα με μεγάλο ατομικό αριθμό, όπως ο χρυσός ή και οργανικά υμένια, όπως το πολυιμίδιο [54].

Αλλά και οι πηγές ακτινοβολίας ακτίνων Χ (κυρίως πηγές Synchrotron) λόγω του υψηλού κόστους αποτελούν πρόβλημα στη βιομηχανική παραγωγή ΟΚ.

Λιγότερο σημαντικό θέμα όμως είναι η ύπαρξη κατάλληλων φωτοπολυμερικών υλικών. Ως γνωστό τα οργανικά πολυμερή με βάση υδρογονάνθρακες είναι στην πλειοψηφία τους διαπερατά στις ακτίνες Χ. Άρα γι' αυτό το είδος της λιθογραφίας η ανάγκη αύξησης της ευαισθησίας οδηγεί στην εισαγωγή υλικών που περιέχουν άτομα με μεγάλο ατομικό αριθμό, ώστε να απορροφούν τις ακτίνες Χ ή στη χρήση ρητινών χημικής ενίσχυσης.

1.2.4: Είδη λιθογραφίας ως προς την εμφάνιση.

Μετά την έκθεση του φωτο- ή ακτινοπολυμερικού υμενίου (και αφού μεσολαβήσει ένα στάδιο θέρμανσης για τις χημικά ενισχυμένες ρητίνες) ακολουθεί το στάδιο της εμφάνισης, που σκοπό έχει την αποτύπωση του σχεδίου της μάσκας πάνω στο υμένιο. Ανάλογα με το μέσο που χρησιμοποιείται σε κάθε περίπτωση, διακρίνουμε δύο είδη εμφάνισης: την υγρή (wet development) και την ξηρή εμφάνιση (dry development).

1.2.4.1: Λιθογραφία με υγρή εμφάνιση.

Σ' αυτήν την περίπτωση χρησιμοποιούνται υγροί διαλύτες, ικανοί να διαλύσουν την περιοχή του πολυμερούς που εκτέθηκε στην ακτινοβολία (ρητίνες θετικού τόνου) ή το αντίστροφο (ρητίνες αρνητικού τόνου), ώστε να εμφανιστεί το σχήμα της μάσκας πάνω στη ρητίνη.

Στα αρνητικά υλικά ως εμφανιστής χρησιμοποιείται ένας από τους αρχικούς διαλύτες του πολυμερούς. Το μειονέκτημα που παρουσιάζουν τα υλικά που βασίζονται σε χημεία διασταύρωσης έγκειται στο γεγονός ότι ο εμφανιστής αν και δε διαλύει το διασταυρωμένο υλικό μπορεί να εισχωρήσει σε κάποιο βαθμό σε αυτό και να το διογκώσει. Η διόγκωση (swelling) μπορεί να προκαλέσει παραμόρφωση ή ακόμα και

συγκόλληση των γειτονικών δομών, περιορίζοντας έτσι τη διακριτική ικανότητα του υλικού. Το φαινόμενο της διόγκωσης μπορεί να περιοριστεί με την αύξηση της πυκνότητας των διασταυρώσεων, με την επιλογή πιο ήπιου διαλύτη ως εμφανιστή, αλλά και με χρήση υδατικών διαλυμάτων βάσης.

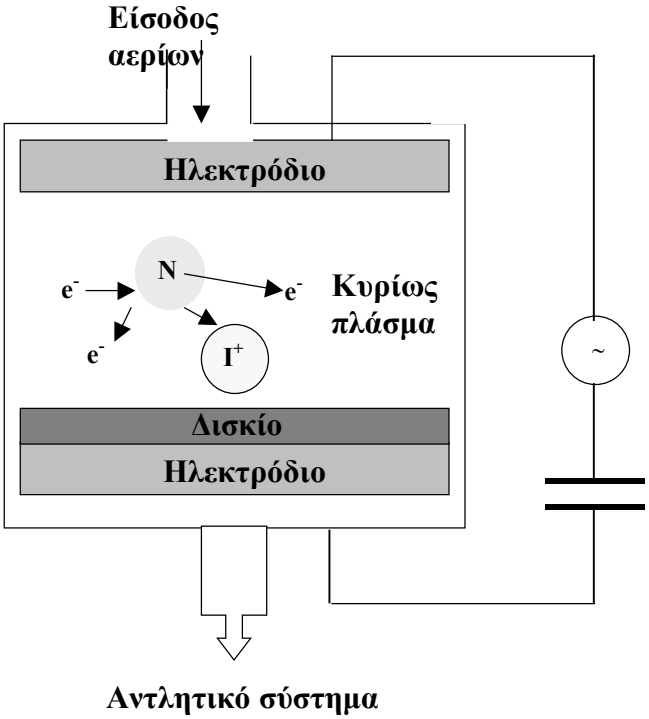
Για τα θετικού τόνου υλικά ως εμφανιστές επιλέγονται διαλύτες που δε διαλύουν το αρχικό πολυμερές. Ο εμφανιστής στην περίπτωση αυτή εισχωρεί μόνο στις εκτεθειμένες περιοχές τις οποίες και διαλύει.

Πρέπει να τονιστεί ότι είναι ιδιαίτερης σημασίας για την επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων της λιθογραφικής διεργασίας ο απόλυτος έλεγχος παραγόντων, όπως ο χρόνος, η θερμοκρασία, ο ρυθμός εμφάνισης και η συγκέντρωση των εμφανιστών. Η ελάχιστη διαφοροποίηση μπορεί να είναι καταστρεπτική, κυρίως καθώς η τεχνολογία προχωράει σε όλο και μικρότερες διαστάσεις.

1.2.5: Μεταφορά σχήματος μέσω εγχάραξης με πλάσμα.

Στο σημείο αυτό κρίνεται σκόπιμο να γίνει σύντομη αναφορά στη διεργασία της εγχάραξης με πλάσμα [55-57] που αποτελεί και το τέταρτο απαιτούμενο βήμα κατά τη διαδικασία της μεταφοράς σχήματος (με προηγούμενα την επίστρωση, την έκθεση και την εμφάνιση του πολυμερούς και επόμενο την απομάκρυνσή του από το υπόστρωμα). Με τον όρο πλάσμα εννοούμε ένα αέριο που περιέχει φορτισμένα σωματίδια (θετικά και αρνητικά ιόντα και ηλεκτρόνια) και ουδέτερα μόρια, είναι σχεδόν ουδέτερο ηλεκτρικά και εμφανίζει συλλογική συμπεριφορά [58]. Οι διεργασίες πλάσματος είναι απαραίτητες στην παραγωγή των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων. Χρησιμοποιούνται ηλεκτρικές εκκενώσεις πλάσματος χημικά δραστικών ενώσεων, όπως CF_4, SF_6,Cl_2, BCl_3, SiH_4, CF_3Br, είτε για αφαίρεση, είτε για εναπόθεση λεπτών υμενίων. Μια απλουστευμένη μορφή ενός αντιδραστήρα πλάσματος φαίνεται στο Σχήμα 10.

Πρόκειται για δύο παράλληλες μεταλλικές πλάκες (ηλεκτρόδια) με συνήθως άνισο εμβαδό, στις οποίες εφαρμόζεται εναλλασσόμενη τάση. Το δισκίο προς επεξεργασία βρίσκεται πάνω στο ένα ηλεκτρόδιο. Το όλο σύστημα βρίσκεται μέσα σε θάλαμο κενού, ενώ άλλες φορές ο θάλαμος γειώνεται και αποτελεί το ένα ηλεκτρόδιο. Το αέριο εισέρχεται από οπές στην επιφάνεια του ενός ηλεκτροδίου και αντλείται από κάποια οπή του θαλάμου μέσω αντλιών κενού. Με την εφαρμογή της τάσης μεταξύ των ηλεκτροδίων ξεσπά ηλεκτρική εκκένωση στο αέριο και δημιουργείται πλάσμα.



Σχήμα 10: Μορφή σύγχρονου αντιδραστήρα πλάσματος.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σ' έναν αντιδραστήρα πλάσματος π.χ. O_2 περιλαμβάνουν τα εξής βήματα:

- Ιοντισμός, μέσω του οποίου παράγονται ηλεκτρόνια που είναι οι κύριοι φορείς φορτίων που συντηρούν το πλάσμα:

$$(O_2 \xrightarrow{e^-} O_2^+ + e^-)$$

- Διάσπαση, κατά την οποία παράγεται ατομικό οξυγόνο, που είναι κυρίως υπεύθυνο για την αντίδραση με το υμένιο που πρόκειται να εγχαραχθεί:

$$(O_2 \xrightarrow{e^-} O + O)$$

- Διέγερση και αποδιέγερση με εκπομπή ακτινοβολίας και θερμότητας:
  $(O_2 \xrightarrow{e^-} O + O^* \qquad O \xrightarrow{e^-} O^* \qquad O_2^* \rightarrow O_2 + h\nu \qquad O^* \rightarrow O + h\nu)$.
- Επιφανειακές αντιδράσεις, μέσω των οποίων το πλάσμα εγχαράσσει το υμένιο μετατρέποντας το υλικό του σε πτητικά προιόντα:
  Π.χ. Πολυμερές + $O \rightarrow CO\uparrow + CO_2\uparrow + H_2O\uparrow$.

Οι παράμετροι που έχουν ιδιαίτερη σημασία στο πλάσμα, είναι:

- Η ενέργεια των ιόντων.

- Η πίεση του πλάσματος (η υψηλή πίεση ευνοεί τις χημικές αντιδράσεις και αυξάνει το ρυθμό εγχάραξης αλλά μειώνει την ανισοτροπία).
- Η συχνότητα λειτουργίας.
- Το αέριο ή ο συνδυασμός των αερίων.
- Η θερμοκρασία.
- Οι θερμομηχανικές ιδιότητες του πολυμερούς.

Χαρακτηριστικές τιμές αυτών των παραμέτρων φαίνονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1: Χαρακτηριστικές τιμές των παραμέτρων του πλάσματος.

Πίεση Κλάσμα ιονισμένων μορίων Πυκνότητα ηλεκτρονίων	10^{-3}-1 Torr 10^{-8}-10^{-4} 10^{8}-10^{12} ηλεκτρόνια/cm^2
Μέση ενέργεια (θερμοκρασία) ➢ Ουδετέρων μορίων ➢ Ιόντων στο κυρίως πλάσμα ➢ Ηλεκτρονίων	 0.025eV (300K)-0.035eV(400K) 0.025eV (300K)-0.035eV(400K) 1eV(11600K)-10eV(116000K)
Συχνότητα εναλλασσόμενης τάσης Συνήθης συχνότητα	≥100KHz 13.56MHz
Συνήθης μέση ενέργεια ιόντων πάνω στην επιφάνεια του δισκίου	50eV (κάθετα στο δίσκο)

Σκοπός της διεργασίας εγχάραξης με πλάσμα είναι η κατεργασία ενός λεπτού επιφανειακού υμενίου με τον ταχύτερο και βέλτιστο τρόπο [59,60]. Συνεπώς οι απαιτήσεις στην παραγωγή μικροηλεκτρονικών στοιχείων συνοψίζονται ως ακολούθως:

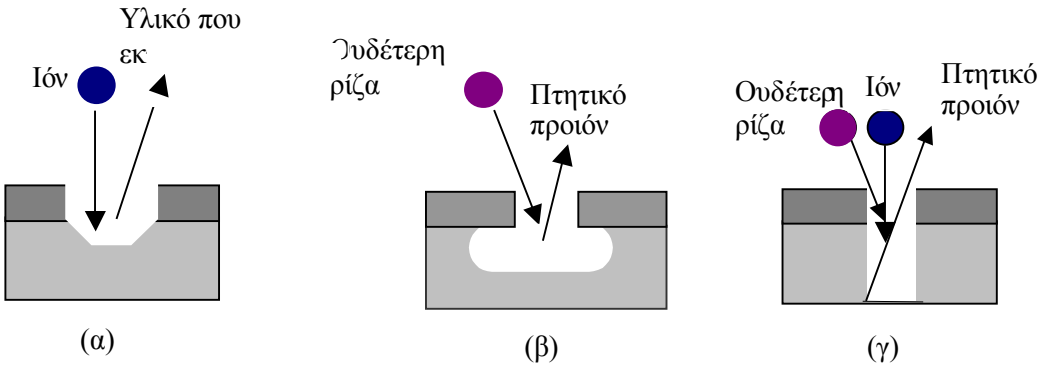
- Ικανοποιητική ταχύτητα εγχάραξης, συνήθως μερικές εκατοντάδες A^o το λεπτό, ώστε η εγχάραξη ενός υμενίου πάχους 0.5-1μm να μη διαρκεί πάνω από ένα λεπτό.
- Ανισοτροπία στην εγχάραξη (δηλαδή μεγαλύτερη ταχύτητα εγχάραξης στην κάθετη στην επιφάνεια του υμενίου διάσταση) και πιστή μεταφορά του σχήματος από τη μάσκα στο υμένιο, με ελάχιστη δυνατή απώλεια κρίσιμων διαστάσεων.
- Ομοιομορφία κατά την εγχάραξη σε όλο το δισκίο. Διαφορετικά, για ένα συγκεκριμένο χρόνο εγχάραξης μερικά σχήματα μπορούν να εγχαραχθούν πολύ και άλλα λίγο.

- Ικανοποιητική εκλεκτικότητα ως προς το υπόστρωμα, ώστε αν αυτό εκτεθεί στο πλάσμα να εγχαράσσεται με πολύ βραδύτερο ρυθμό απ' ό,τι το πολυμερικό υμένιο.
- Βασικό επίσης είναι να μην προκαλούνται σημαντικές βλάβες από την εγχάραξη στο ημιαγώγιμο υπόστρωμα, για να μην καταστρέφεται από το βομβαρδισμό με τα ιόντα του πλάσματος η ημιαγωγική διάταξη που πρόκειται να κατασκευαστεί.

Τέλος, εκ των ουκ άνευ πρέπει να θεωρηθεί η δυνατότητα για απόλυτη επαναληψιμότητα κάθε διεργασίας εγχάραξης.

1.2.5.1: Βασικοί μηχανισμοί εγχάραξης.

Οι τρεις βασικοί μηχανισμοί που προκαλούν την εγχάραξη των υμενίων φαίνονται στο Σχήμα 11 και περιγράφονται ως ακολούθως:



Σχήμα 11: Οι τρεις βασικοί μηχανισμοί που προκαλούν την εγχάραξη σ' έναν αντιδραστήρα πλάσματος.

- Ιονοβολή (physical sputtering): Πρόκειται για φυσικό μηχανισμό κατά τον οποίο το υλικό εκτινάσσεται από την επιφάνεια του υμενίου, λόγω του βομβαρδισμού του με ιόντα του πλάσματος (Σχ. 11 (α)). Σ' αυτήν την περίπτωση δεν επιτυγχάνεται μεγάλη εκλεκτικότητα, δηλαδή ο λόγος του ρυθμού εγχάραξης του πολυμερικού υμενίου, που δρα ως μάσκα, προς το ρυθμό εγχάραξης του υποστρώματος είναι μικρός.
- Χημική αντίδραση (chemical etching) μεταξύ των ριζών του πλάσματος και του υμενίου που εγχαράσσεται, της οποίας η ταχύτητα εξαρτάται από τη θερμοκρασία (γι' αυτό και ονομάζεται επίσης και θερμική αντίδραση) και κατά τη διάρκεια της

οποίας παράγονται πτητικά προιόντα εγχάραξης (Σχ. 11 (β)). Η εκλεκτικότητα σ' αυτή την περίπτωση είναι μεγάλη, αλλά η ανισοτροπία είναι ιδιαίτερα χαμηλή.

- Χημική αντίδραση υποβοηθούμενη από ιόντα (energetic-ion-enhanced etching). Τα ιόντα παρέχουν την απαιτούμενη κινητική ενέργεια, ώστε να επιταχυνθεί κάποιο στάδιο της αντίδρασης (Σχ. 11 (γ)). Στην περίπτωση αυτή εξασφαλίζεται υψηλή ανισοτροπία.

1.2.5.2: Είδη αντιδραστήρων πλάσματος.

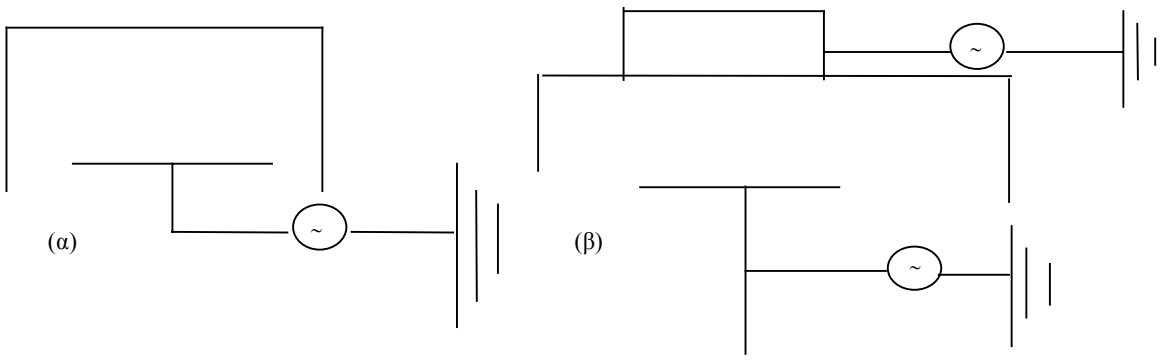
Στο Σχήμα 12α παρουσιάζεται ένας απλός αντιδραστήρας πλάσματος χαμηλής πυκνότητας (Low Density Plasma, LDP) και χωρητικής σύζευξης (Capacitive Coupling, CC), που χρησιμοποιεί μία μόνο γεννήτρια πλάσματος. (Τέτοιου τύπου είναι ο αντιδραστήρας του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής, στον οποίο έγιναν οι εγχαράξεις που περιγράφονται στα πλαίσια της παρούσας εργασίας). Στον αντιδραστήρα αυτού του τύπου το εμβαδόν των ηλεκτροδίων του διαφέρει. Το ηλεκτρόδιο της ανόδου γειώνεται και μ' αυτόν τον τρόπο δημιουργείται ένα αρνητικό δυναμικό αυτοπόλωσης στην κάθοδο, όπου τοποθετείται το δισκίο που πρόκειται να εγχαραχτεί. Τα ιόντα του πλάσματος επιταχύνονται, λόγω της διαφοράς δυναμικού, προς την κάθοδο και προσκρούουν στο δισκίο με ενέργειες δεκάδων ηλεκτρονιοβόλτ (γι΄αυτό και αυτού του τύπου οι αντιδραστήρες λέγονται και αντιδραστήρες ενεργών ιόντων, Reactive Ion Etchers,RIE). Πρέπει να σημειωθεί ότι κατά τη διάρκεια της εγχάραξης η πίεση του θαλάμου είναι μικρότερη των 100mTorr για την εξασφάλιση της καλής ανισοτροπίας. Αυτό όμως έχει ως συνέπεια μικρό ρυθμό εγχάραξης, που είναι και το βασικό μειονέκτημα αυτών των αντιδραστήρων.

Οι αντιδραστήρες τελευταίας τεχνολογίας χαρακτηρίζονται από μεγάλη πυκνότητα πλάσματος (High Density Plasma, HDP) (Σχήμα 12β), είναι επαγωγικής σύζευξης (ICP) ή συντονισμού κυκλότρου ηλεκτρονίου (ECR), έχουν δύο γεννήτριες και υπάρχει ανεξάρτητος έλεγχος της πυκνότητας πλάσματος από την ενέργεια των ιόντων. Εξασφαλίζουν υψηλό ρυθμό εγχάραξης, που είναι ανάλογος της τετραγωνικής ρίζας της ενέργειας των ιόντων και του ρεύματος των ιόντων (άρα και της πυκνότητας πλάσματος).

Στον Πίνακα 2 φαίνονται οι ρυθμοί εγχάραξης και οι ανισοτροπίες που επιτυγχάνονται με έναν κλασικό και ένα σύγχρονο αντιδραστήρα πλάσματος.

Πίνακας 2: Σύγκριση ενός κλασικού με ένα σύγχρονο αντιδραστήρα πλάσματος

Είδος αντιδραστήρα	RIE	HDP
Ρυθμός εγχάραξης SiO_2	40nm/min	500nm/min
Ρυθμός εγχάραξης Si	400nm/min	5000nm/min
Ανισοτροπία	σταθερή	μεταβλητή



Σχήμα 12: Είδη αντιδραστήρων πλάσματος α) κλασικός αντιδραστήρας χαμηλής πυκνότητας πλάσματος με μία γεννήτρια και β) σύγχρονος.αντιδραστήρας υψηλής πυκνότητας πλάσματος με δύο γεννήτριες.

1.2.6: Η κατάσταση σήμερα και οι μελλοντικές τάσεις στη λιθογραφία.

Η ανάπτυξη της βιομηχανίας των ημιαγωγών καθοδηγείται σε μεγάλο βαθμό από τις προόδους στον τομέα της λιθογραφίας. Για περισσότερα από 30 χρόνια η οπτική λιθογραφία έδωσε τη δυνατότητα στην τεχνολογία των ΟΚ να ακολουθήσει μια εξελικτική πορεία συνεχούς σμίκρυνσης των διαστάσεών τους. Προς το παρόν συστήματα οπτικής λιθογραφίας με μήκος κύματος 248nm έχουν ήδη εισαχθεί στη μαζική παραγωγή για διαστάσεις 250-180nm και ήδη αναπτύχθηκαν συστήματα έκθεσης στα 193nm για διαστάσεις 180-130nm [2].

Η γενιά των ΟΚ με ελάχιστη διάσταση τα 0.13μm έχει ήδη βγει στην παραγωγή (2001) με χρήση κυρίως οπτικής λιθογραφίας στα 193nm [2].

Ταυτόχρονα η οπτική λιθογραφία αναπτύσσει καινούργιες τεχνολογίες, όπως η VUV (Vacuum Ultra Violet, και συγκεκριμένα 157nm) για διαστάσεις 70-50nm και EUV (Extreme Ultra Violet, 13nm) για διαστάσεις 50-35nm [61,62].

Κάθε ένα από τα παραπάνω είδη λιθογραφίας πλεονεκτεί σε ορισμένα σημεία και μειονεκτεί σε άλλα. Για παράδειγμα, ενώ η πηγή έκθεσης δεν αποτελεί πρόβλημα για τη λιθογραφία στα 157nm, ωστόσο το οπτικό σύστημα και το είδος των φωτοπολυμερικών υλικών αποτελούν σοβαρά προβλήματα.

Κάποιες εκδοχές λιθογραφίας με δέσμη ηλεκτρονίων (π.χ. προβολή –SCALPEL- ή απευθείας εγγραφή –για σχετικά μικρό αριθμό δισκίων- ή μικροκολώνες), ίσως αποτελέσουν εν μέρει εναλλακτικές λύσεις. Η λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων χρησιμοποιείται ήδη σε εφαρμογές μικρού όγκου παραγωγής, όπως εξειδικευμένων κυκλωμάτων ASIC (Application Specific Integrated Circuits). Ο στόχος για τα συστήματα λιθογραφίας της επόμενης γενιάς είναι 10 δισκία ανά ώρα με 30nm κρίσιμη ακρίβεια διάστασης και 50nm συνολική ακρίβεια θέσης για διατάξεις με κανόνες σχεδίασης στα 150nm.

Η λιθογραφία ακτίνων Χ γνωρίζει αυξανόμενο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια. Πάντως δεν είναι ακόμα ξεκάθαρο αν θα μπορέσει να μπει κάποτε στην παραγωγή, διότι η συμβατότητα διαδικασίας και ακρίβειας δεν έχει ακόμα επιβεβαιωθεί για κανόνες σχεδίασης διατάξεων 100nm. Αυτό οδηγεί σε υψηλότερης διακριτικής ικανότητας σχεδιοποίηση μάσκας (mask patterning), έλεγχο και απαιτήσεις μετρολογίας.

1.3: ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΣΤΗ ΜΙΚΡΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ

1.3.1: Σύσταση και χαρακτηριστικά των φωτοπολυμερικών υλικών.

Τα ευαίσθητα στις ακτινοβολίες πολυμερικά υλικά που χρησιμοποιούνται στη λιθογραφία και την εγχάραξη ονομάζονται φωτοανθεκτικά (photoresists), επειδή είναι φωτοευαίσθητα (photosensitive) και ανθίστανται κατά την εγχάραξη (resists). Επίσης ονομάζονται ρητίνες, αλλά και φωτο-(ακτινο-) πολυμερικά υλικά, επειδή είναι ευαίσθητα σε φως ή/και άλλες μορφές ακτινοβολίας, όπως για παράδειγμα δέσμη ηλεκτρονίων. Στο υπόλοιπο της παρούσας εργασίας θα αποκαλούνται ρητίνες, αλλά και φωτοπολυμερικά υλικά λιθογραφίας.

Τα υλικά αυτά αποτελούνται από ένα, δύο ή και περισσότερα συστατικά, που βρίσκονται διαλυμένα σε κατάλληλο διαλύτη. Για την ακρίβεια, τα συστατικά ενός φωτοπολυμερικού υλικού είναι συνήθως τα ακόλουθα:

1) Πολυμερές: παρέχει τη δυνατότητα της ομοιόμορφης επίστρωσης, την αλλαγή της διαλυτότητας μετά από μικρής έκτασης χημική μεταβολή και την αντίσταση κατά την εγχάραξη.
2) Φωτοευαισθητοποιητής: απορροφά το φως και μέσω κατάλληλων φωτοχημικών αντιδράσεων οδηγεί στην ενεργοποίηση της χημικά δραστικής ομάδας.
3) Χημικά δραστική ομάδα: η δράση της επιφέρει αλλαγή στη διαλυτότητα του υλικού.
4) Ειδικού τύπου πρόσθετα: ελέγχουν συγκεκριμένη ιδιότητα (πχ την αντίσταση του υλικού κατά την εγχάραξη).

Η χρήση των ακτινοευαίσθητων πολυμερικών υλικών μικρολιθογραφίας παρουσιάστηκε στο Σχήμα 3, όπου απεικονίστηκαν τα κύρια στάδια διαμόρφωσης Σχήματος στη Μικροηλεκτρονική.

Με βάση τα στάδια αυτά γίνεται φανερό ότι ένα φωτοπολυμερικό υλικό πρέπει να συνδυάζει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

α) Δυνατότητα ομοιόμορφης επίστρωσης με περιστροφή, ώστε να είναι εφικτή η κατασκευή ομοιογενούς υμενίου από το διάλυμα του υλικού.

β) Κατάλληλη απορρόφηση του υλικού στο μήκος κύματος έκθεσης. Η απορρόφηση Α του υλικού σε συγκεκριμένο μήκος κύματος δίνεται από το νόμο Lambert-Beer:

$$A = \log \frac{I_s}{I_d} = \alpha\, d \qquad (7)$$

όπου:

I_s: η ένταση της ακτινοβολίας που προσπίπτει στην επιφάνεια του υλικού

I_d: η ένταση της ακτινοβολίας σε βάθος d.

α=συντελεστής απορρόφησης του υλικού στο συγκεκριμένο μήκος κύματος (σε μm^{-1}).

d: πάχος επίστρωσης του πολυμερούς (σε μm).

Από τη σχέση αυτή προκύπτει ότι η ένταση της ακτινοβολίας που φτάνει σε βάθος d ενός υλικού είναι:

$$I_d = I_s . 10^{-\alpha d} \qquad (8)$$

Για να εκτίθεται το φωτοπολυμερές σε όλο το βάθος του υμενίου, πρέπει η ένταση I της ακτινοβολίας που φτάνει στο υπόστρωμα να είναι τουλάχιστον ίση με το 35% της έντασης I_s, που προσπίπτει στην επιφάνεια. Συνεπώς, η ανώτατη επιτρεπτή τιμή της απορρόφησης $A=\log(I_s / I_d)$ δεν μπορεί να είναι μεγαλύτερη από 0.45.

γ) Κατάλληλη Φωτοχημεία που έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή στη διαλυτότητα του υλικού στις περιοχές που εκτέθηκε ή το αντίστροφο και κατά συνέπεια την εμφάνιση του Σχήματος που αποτυπώθηκε. Η αλλαγή στη διαλυτότητα του υλικού γίνεται με τη δημιουργία διασταυρώσεων (σταυροδεσμών) ανάμεσα στις πολυμερικές αλυσίδες (λιθογραφία αρνητικού τόνου) ή με τη φωτοδιάσπαση δεσμών της βασικής αλυσίδας του πολυμερούς (λιθογραφία θετικού τόνου). Τελευταία, συνηθέστερες είναι οι περιπτώσεις που λαμβάνει χώρα χημική αλλαγή χαρακτηριστικών ομάδων π.χ. μια υδρόφοβη πλευρική ομάδα του πολυμερούς (εστέρας) ή ενός κατάλληλου προσθέτου μετατρέπεται σε υδρόφιλη (οξύ).

δ) Μεγάλη ευαισθησία. Η ευαισθησία είναι ουσιαστικά ένα μέτρο της απόκρισης του υλικού στην προσπίπτουσα ενέργεια της ακτινοβολίας κατά την έκθεση (μετριέται σε μονάδες ενέργειας ή φορτίου ανά μονάδες επιφάνειας π.χ. mJ/cm^2 ή $\mu C/cm^2$). Είναι αντιστρόφως ανάλογη της κρίσιμης δόσης της ακτινοβολίας που οδηγεί στην αλλαγή διαλυτότητας, δηλαδή μικρή δόση σημαίνει μεγάλη ευαισθησία για το υλικό. Είναι απαραίτητο η ευαισθησία του υλικού να είναι μεγάλη, ώστε οι χρόνοι έκθεσης που απαιτούνται (χρόνοι απασχόλησης του συστήματος έκθεσης) να είναι μικροί, κάτι που συνεπάγεται μικρότερο κόστος.

ε) Αντίσταση στο μέσο εγχάραξης. Τελικός σκοπός της χρησιμοποίησης των φωτοπολυμερικών υλικών στη μικροηλεκτρονική είναι να μεταφέρουν πιστά το Σχήμα

της μάσκας (ή το αντίστροφο) στο υπόστρωμα. Επομένως απαιτείται το υλικό να ανθίσταται στα μέσα που χρησιμοποιούνται για την εγχάραξη του υποστρώματος.

στ) Διακριτική ικανότητα, δηλαδή ικανότητα αποτύπωσης μικρών διαστάσεων χωρίς παραμόρφωση. Αναφέρεται ότι οι μηχανισμοί αλλαγής διαλυτότητας, αλλά και εμφάνισης μπορούν να περιορίσουν σημαντικά τη διακριτική ικανότητα του φωτοπολυμερικού υλικού.

ζ) Επιθυμητή τέλος είναι η ανοχή σε μικρές αλλαγές των παραμέτρων π.χ. μικρή αλλαγή στη θερμοκρασία μετά την έκθεση ή στη δόση έκθεσης να μην επιφέρει σημαντική αλλαγή στη λιθογραφική συμπεριφορά. Επίσης απαιτούνται και κατάλληλες θερμικές ιδιότητες, όπως η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (glass transition Temperature, T_g) και η θερμοκρασία θερμικής διάσπασης του φωτοπολυμερικού υλικού (decomposition Temperature, T_d, που αναφέρεται στη θερμοκρασία όπου αρχίζουν να παρατηρούνται χημικές αλλοιώσεις στη σύσταση του υλικού), που επιτρέπουν διεργασίες σε αρκετό εύρος θερμοκρασιών.

1.3.2: Χαρακτηρισμός φωτοπολυμερικών υλικών.

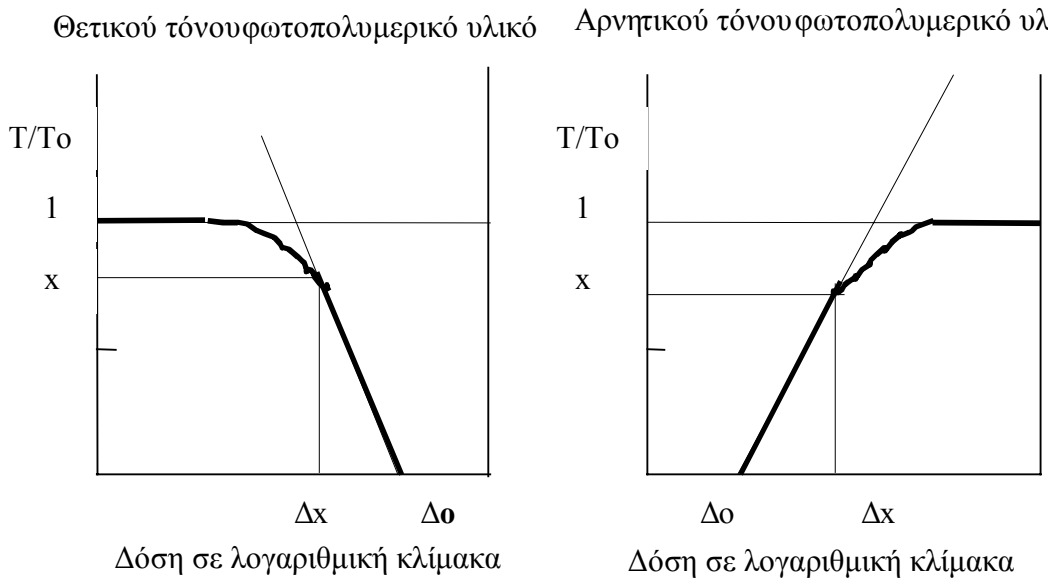
Υπάρχουν ορισμένα χαρακτηριστικά με βάση τα οποία γίνεται η αξιολόγηση και η ταξινόμηση των πολυμερικών υλικών λιθογραφίας. Τα χαρακτηριστικά αυτά, που ήδη αναφέρθηκαν στην ενότητα που προηγήθηκε, περιλαμβάνουν την ευαισθησία, την αντίθεση και την αντίσταση στην εγχάραξη. Πρέπει όμως να τονιστεί ότι η συμπεριφορά ενός φωτοπολυμερικού υλικού είναι ισχυρά εξαρτημένη από τη διεργασία στην οποία θα υποβληθεί.

1.3.2.1: Ανάλυση της Ευαισθησίας και Αντίθεσης.

Η συμπεριφορά των φωτοπολυμερικών υλικών χαρακτηρίζεται καταρχήν από τις καμπύλες ευαισθησίας ή αντίθεσης (contrast curves). Πρόκειται για διαγράμματα του κανονικοποιημένου πάχους του υμενίου T/T_o (πηλίκο εναπομένοντος προς το αρχικό πάχος) σε συνάρτηση με τη δόση της ακτινοβολίας (ως δόση ακτινοβολίας ορίζεται η ανά μονάδα επιφάνειας ενέργεια της ακτινοβολίας η οποία απορροφάται από το υλικό). Τέτοιες καμπύλες παρουσιάζονται στο Σχήμα 13. Για την περίπτωση των υλικών θετικού τόνου το καθοριστικό φαινόμενο είναι η απομάκρυνση του υλικού και η ελάχιστη δόση που χρειάζεται για να καταστεί το υλικό πλήρως διαλυτό αναφέρεται ως δόση καθαρισμού $\Delta_κ$. Πιο χρήσιμο είναι όμως να χαρακτηρίζονται οι διάφορες δόσεις ακτινοβολίας που προκαλούν μερική έστω διαλυτοποίηση του υλικού ως $\Delta_χ$, όπου χ

είναι το ποσοστό του υλικού που παραμένει αδιάλυτο. Με αυτήν την ορολογία η $\Delta_κ$ θα αναφέρεται ως Δ_o.

Για τα αρνητικού τόνου υλικά καθοριστικό κριτήριο είναι η παραμονή του υλικού στον εμφανιστή κατά την εμφάνιση, ενώ χρήσιμες τιμές δόσεις είναι τόσο εκείνη που καθιστά το υλικό εντελώς αδιάλυτο ($\Delta_{1.0}$ κατά αντιστοιχία με την προηγούμενη ορολογία), όσο και εκείνη που σηματοδοτεί την έναρξη της αδιαλυτοποίησης του υλικού (Δ_o). Στα υλικά αυτά πρακτική σημασία έχουν επίσης εκείνες οι δόσεις που προκαλούν σημαντική αδιαλυτοποίηση του υλικού, όπως η $\Delta_{0.7}$ και η $\Delta_{0.9}$.



Σχήμα 13: Καμπύλες αντίθεσης για λιθογραφικά υλικά θετικού και αρνητικού τόνου. Ο συμβολισμός T/To δηλώνει το κανονικοποιημένο πάχος του υμενίου μετά την εμφάνιση.

Εκτός από τις τιμές των δόσεων που χαρακτηρίζουν την ευαισθησία των υλικών (τόσο θετικού, όσο και αρνητικού τόνου) μεγάλη σημασία έχει και η τιμή της αντίθεσης γ, δηλαδή η κλίση της καμπύλης ευαισθησίας. Γενικά όσο υψηλότερη είναι η τιμή της αντίθεσης, δηλαδή όσο πιο απότομη είναι η αλλαγή στη διαλυτότητα του υλικού, τόσο πιο οξεία είναι τα προφίλ των ακμών των εμφανιζόμενων γραμμών (υψηλή διακριτική ικανότητα). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα φωτοπολυμερικά υλικά υψηλής αντίθεσης παρουσιάζουν μη γραμμική απόκριση στην ακτινοβολία έκθεσης, με συνέπεια να εξαλείφεται το πρόβλημα των «γκρίζων» περιοχών, δηλαδή των περιοχών

που καθίστανται μερικώς διαλυτές (για θετικά υλικά) ή μερικώς αδιάλυτες (για αρνητικά υλικά) όταν δέχονται δόσεις ακτινοβολίας λίγο μικρότερες από τη δόση καθαρισμού ή αδιαλυτοποίησης αντίστοιχα.

Πρέπει να σημειωθεί ότι, επειδή η κλίση της καμπύλης ευαισθησίας συνήθως δεν είναι σταθερή, η αντίθεση υπολογίζεται στο τμήμα της καμπύλης που αντιστοιχεί στα μικρότερα πάχη μέσω των σχέσεων:

$$\gamma=\frac{x}{\log\frac{\Delta x}{\Delta o}} \qquad \text{και} \qquad \gamma=\frac{x}{\log\frac{\Delta o}{\Delta x}} \tag{9}$$

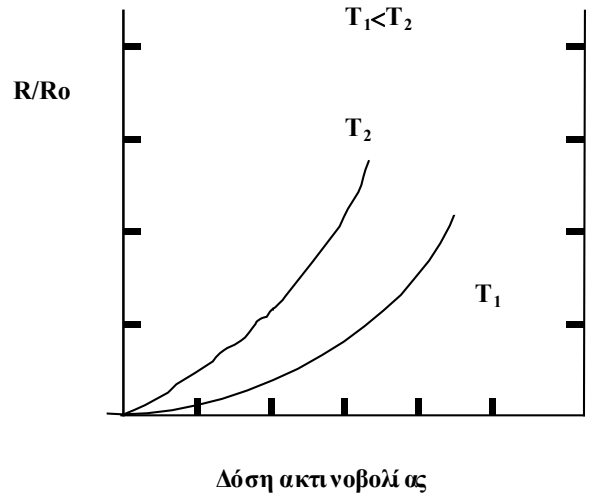
για αρνητικού και θετικού τόνου φωτοπολυμερικά υλικά αντίστοιχα.

1.3.2.2: Ανάλυση με τη χρήση Καμπυλών Διαλυτότητας.

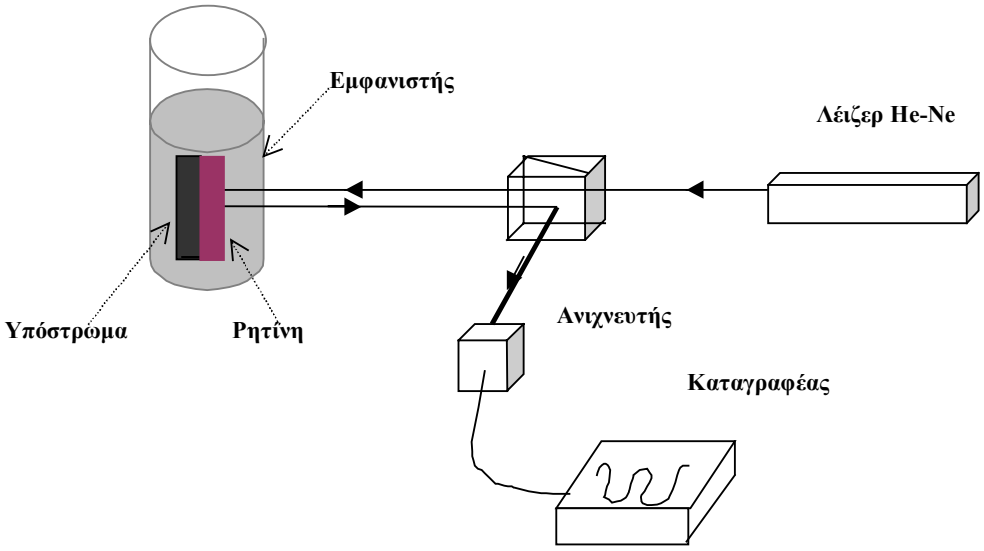
Το Σχήμα 14 δείχνει μια οικογένεια καμπύλων διαλυτότητας, όπου κάθε καμπύλη παρουσιάζει τη συμπεριφορά του φωτοπολυμερικού υλικού κατά την εμβάπτισή του σε διαλύτη ορισμένης θερμοκρασίας μετά την έκθεση σε ακτινοβολία. Οι καμπύλες αυτές αντιστοιχούν σε ρητίνη θετικού τόνου, για την οποία, όπως φαίνεται στο Σχήμα, οι μεγαλύτερες δόσεις ακτινοβολίας οδηγούν σε γρηγορότερη διάλυση. Το ακριβώς αντίθετο συμβαίνει για αρνητικού τόνου ρητίνες. Σημειώνουμε ότι κάθε φορά που αλλάζει μία και μόνη παράμετρος του συστήματος (για παράδειγμα, η συγκέντρωση του διαλύματος εμφάνισης, οι θερμοκρασίες και οι ρυθμοί θέρμανσης του πολυμερούς, η κατανομή μοριακών βαρών του αρχικού πολυμερούς κλπ) θα παίρνουμε διαφορετικά σύνολα από τέτοιες καμπύλες.

Υπάρχουν αρκετές πειραματικές τεχνικές που καθορίζουν τις καμπύλες διάλυσης με επιτόπου παρακολούθηση της εμφάνισης του υμενίου. Η πιο απλή τεχνική είναι με το σύστημα ανίχνευσης τελικού σημείου (end point) [63]. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή μονοχρωματική δέσμη από λέιζερ He-Ne κατευθύνεται σχεδόν κάθετα στο υμένιο του φωτοπολυμερούς (Σχήμα 15). Το ανακλώμενο φως συλλαμβάνεται από μια πλαινή οπτική ίνα και η έντασή του αναλύεται από έναν ανιχνευτή διόδου, οπότε προκύπτει στην έξοδο ένα ομαλό βήμα από περιοδικές ταλαντώσεις. Οι κορυφές και οι κοιλίες των ταλαντώσεων αντιστοιχούν στους κόμβους ενισχυτικής και καταστροφικής συμβολής, που οφείλονται στην αλλαγή του πάχους του υλικού, καθώς αυτό απομακρύνεται από τον εμφανιστή, εξαιτίας της διάλυσης. Από αυτά τα περιοδικά ίχνη της εξόδου και με υλικά που έχουν εκτεθεί σε διαφορετικές δόσεις ακτινοβολίας

λαμβάνονται οικογένειες καμπυλών διάλυσης, όπως αυτές του Σχήματος 14. Οι καμπύλες αυτές δίνουν τη δυνατότητα να μελετηθούν καλύτερα οι μηχανισμοί εμφάνισης.



Σχήμα 14: Οικογένεια από καμπύλες διαλυτότητας για υλικό με λιθογραφική συμπεριφορά θετικού τόνου (η παράμετρος που μεταβάλλεται είναι η θερμοκρασία του διαλύματος εμφάνισης). Το πηλίκο R/R_o ισούται με το λόγο του πάχους του υμενίου κάθε χρονική στιγμή στη διάρκεια της εμφάνισης προς το πάχος πριν την εμφάνιση.



Σχήμα 15: Σύστημα ελέγχου της διαλυτότητας του φωτοπολυμερούς με τεχνική ανίχνευσης τελικού σημείου.

1.3.2.3: Ανάλυση της Διακριτικής Ικανότητας.

Η διακριτική ικανότητα ουσιαστικά αναφέρεται στην ικανότητα του φωτοπολυμερικού υλικού να εμφανίζει γραμμές μικρών διαστάσεων στο τελικό τυπωμένο Σχήμα, γι' αυτό και είναι εξαιρετικά σημαντική. Μπορεί να προσδιοριστεί με την εξέταση του αποτυπωμένου στο υμένιο του πολυμερούς Σχήματος μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου ή με τη χρήση ειδικών μηχανημάτων μέτρησης πλάτους γραμμών. Το σωστό μέγεθος των Σχημάτων που αποτυπώνονται πρέπει να διατηρείται πάνω στο δισκίδιο, καθώς και από δισκίδιο σε δισκίδιο, αφού η απόδοση της διάταξης εξαρτάται από το μέγεθος των αποτυπωμένων δομών.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η διακριτική ικανότητα εξαρτάται καταρχήν από το ίδιο το σύστημα έκθεσης. Εξαρτάται όμως και σε μεγάλο βαθμό από το είδος του φωτοπολυμερούς, τις θερμικές διεργασίες, το είδος της εμφάνισης και τις συνθήκες εμφάνισης. Για το λόγο αυτό κάθε φορά που περνάμε από ένα είδος λιθογραφίας στο επόμενο απαιτείται εκ νέου έρευνα τόσο στον τομέα των πηγών και συστημάτων έκθεσης, αλλά και των υλικών που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν και των διεργασιών που δίνουν βέλτιστο αποτέλεσμα.

1.3.2.4: Ανάλυση της Αντίστασης στην Εγχάραξη.

Μετά το στάδιο της εμφάνισης, κατά το οποίο αποτυπώνεται το σχέδιο πάνω στο υλικό του φωτοπολυμερούς, ακολουθούν τα επόμενα βήματα επεξεργασίας για τη μεταφορά του Σχήματος στο υπόστρωμα, που ωστόσο μπορούν να προκαλέσουν διάβρωση και του πολυμερικού υλικού. Για παράδειγμα, τα διαλύματα που χρησιμοποιούνται για υγρή εγχάραξη του πολυμερούς αποτελούνται από ισχυρά οξέα ή βάσεις, ενώ η ξηρή εγχάραξη χρησιμοποιεί πλάσμα κατάλληλης σύστασης. Για την εγχάραξη του αλουμινίου χρησιμοποιείται πλάσμα χλωρίου, ενώ το πλάσμα φθορίου προκαλεί την εγχάραξη του οξειδίου και του νιτριδίου του πυριτίου. Όλα αυτά τα είδη πλάσματος μπορεί να είναι ισχυρά διαβρωτικά μέσα και για τη ρητίνη και η αντίσταση στην εγχάραξη εκφράζει την ανθεκτικότητά της σε τέτοιες διεργασίες. Η ρητίνη πρέπει να ανθίσταται στις διαδικασίες αυτές (resist). Τονίζεται ότι η συμπεριφορά της στο στάδιο αυτό καθορίζεται από τη χημική της σύσταση. Πχ αρωματικά πολυμερή ανθίστανται ικανοποιητικά στο πλάσμα, ενώ συνήθη αλειφατικά πολυμερή ανθίστανται λιγότερο.

1.3.3: Θερμικός χαρακτηρισμός λεπτών υμενίων φωτοπολυμερικών υλικών.

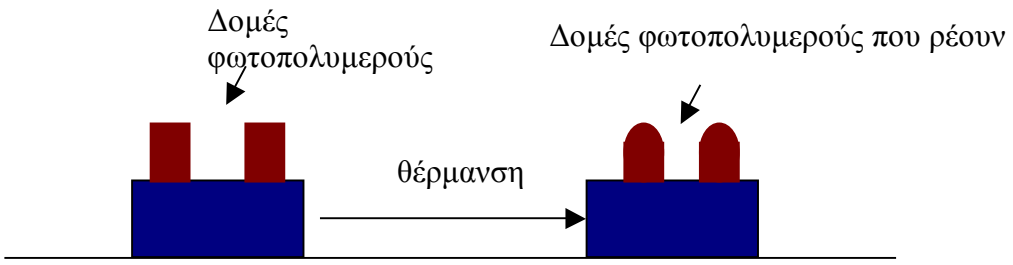
Για την παρακολούθηση και την πρόβλεψη της λιθογραφικής συμπεριφοράς του φωτοπολυμερούς είναι αναγκαία η γνώση των θερμοκρασιακών περιοχών στις οποίες λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις στο εσωτερικό του υμενίου στα εκάστοτε λιθογραφικά στάδια, καθώς και του T_g του υλικού αρχικά, αλλά και μετά από κάθε στάδιο της λιθογραφίας [64,65].

Ιδιαίτερα στην περίπτωση του σχεδιασμού νέων φωτοπολυμερικών υλικών θα πρέπει να προσδιοριστούν από την αρχή παράμετροι όπως η διάρκεια και η θερμοκρασία που θα γίνει η θέρμανση μετά την επίστρωση (prebake, PB). Η θερμοκρασία και ο χρόνος του PB πρέπει να εξασφαλίζουν την ελαχιστοποίηση του ελεύθερου όγκου δίνοντας έτσι τη δυνατότητα στις πολυμερικές αλυσίδες να «πακεταριστούν» καλύτερα, εξασφαλίζοντας ομοιογένεια στο εσωτερικό του υμενίου. Αυτό συμβαίνει μόνο όταν το PB γίνεται σε θερμοκρασία υψηλότερη από το T_g του πολυμερούς (όταν βέβαια η χρονική διάρκεια του PB είναι μικρή, 1-5min, όπως είναι η κοινή πρακτική στη λιθογραφική διεργασία).

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, κατά την κατασκευή των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων μετά την περάτωση της διεργασίας της λιθογραφίας ακολουθούν και άλλες διεργασίες στις οποίες το φωτοπολυμερικό υλικό θερμαίνεται, όπως π.χ. η εγχάραξη με το πλάσμα. Κατά τη διάρκεια της εγχάραξης σ' έναν αντιδραστήρα πλάσματος η θερμοκρασία του υλικού που εγχαράσσεται αυξάνει, εφόσον το δείγμα δεν ψύχεται, λόγω του συνεχούς βομβαρδισμού του με ιόντα. Έτσι, αν η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του φωτοπολυμερούς είναι πολυ χαμηλή, τότε, καθώς η θερμοκρασία αυξάνει, αυτό αρχίζει σταδιακά να ρευστοποιείται με συνέπεια τη μεταβολή του Σχήματος και των διαστάσεων των δομών, που κατασκευάστηκαν με τη λιθογραφία (Σχήμα 16).

Αλλά και ο ρυθμός εγχάραξης του υλικού στο πλάσμα εξαρτάται από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσής του. Συγκεκριμένα, παρατηρείται βηματική αύξηση του ρυθμού εγχάραξης ορισμένων ρητινών, όταν η θερμοκρασία της ρητίνης υπερβαίνει το T_g του πολυμερούς [66-68], που αποδίδεται στην αλλαγή των ιξωδοελαστικών ιδιοτήτων της ρητίνης κατά τη διάρκεια της εγχάραξης.

Ωστόσο, στην περίπτωση που είναι δυνατός ο έλεγχος της θερμοκρασίας του ηλεκτροδίου κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης δεν παρατηρείται καμία αλλαγή στο ρυθμό εχάραξης του φωτοπολυμερούς [69-71].



Σχήμα 16: Μεταβολή του σχήματος του φωτοπολυμερούς λόγω ροής, εξαιτίας της ανόδου της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της εγχάραξης.

Για τους λόγους που αναφέρθηκαν παραπάνω γίνεται φανερό πως για τη μελέτη των φωτοπολυμερικών υλικών, που χρησιμοποιούνται στη Μικροηλεκτρονική είναι ιδιαίτερα χρήσιμο να γνωρίζουμε για το καθένα τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και το θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο λαμβάνουν χώρα οι διάφορες αντιδράσεις. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρρωσης (DSC).

1.3.4: Είδη Φωτοπολυμερικών Υλικών Μικροηλεκτρονικής.

Ανάλογα με τα βήματα που ακολουθούνται κατά τη διεργασία της λιθογραφίας, διακρίνουμε δύο κύριες κατηγορίες φωτοπολυμερικών υλικών:

- τα συμβατικά (ή παλαιότερης γενιάς) φωτοπολυμερικά υλικά.
- τα φωτοπολυμερικά υλικά χημικής ενίσχυσης.

1.3.4.1: Συμβατικά φωτοπολυμερικά υλικά.

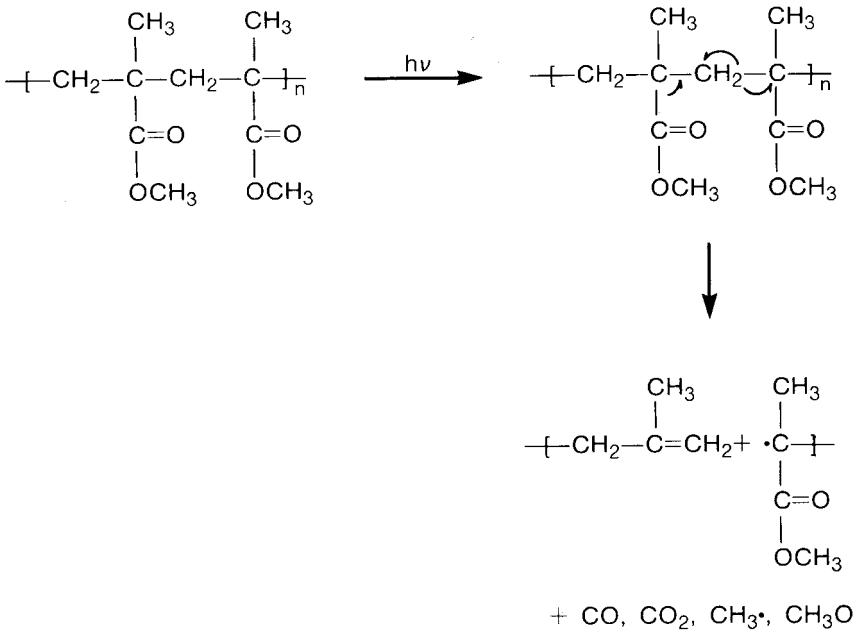
Πρόκειται για φωτοπολυμερικά υλικά θετικού ή αρνητικού τόνου, στα οποία οι αντιδράσεις που ακολουθούν την έκθεση σε ακτινοβολία επιδρούν άμεσα στην αλλαγή διαλυτότητας. Ετσι, το Σχήμα αποτυπώνεται στο πολυμερές μετά από δύο βασικά βήματα: την έκθεση και την εμφάνιση.

Γενικότερες πληροφορίες για τα συμβατικά φωτοπολυμερικά υλικά μπορεί να βρεί κάποιος στη βιβλιογραφία [72-74]. Ας σημειωθεί ότι μέχρι πρόσφατα τα συμβατικά φωτοπολυμερικά υλικά αντιπροσώπευαν τους κύριους τύπους υλικών που χρησιμοποιούσε η βιομηχανία. Ορισμένοι σπουδαίοι αντιπρόσωποι αυτής της κατηγορίας των υλικών παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3: Συμβατικά φωτοπολυμερικά υλικά και η αντίστοιχη αντίδραση αλλαγής διαλυτότητας.

Φωτοπολυμερικό υλικό	Χημεία αλλαγής στη διαλυτότητα	Είδος λιθογραφικής διεργασίας
Πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) (σύστημα ενός συστατικού)	Φωτοχημική/ακτινοχημική διάσπαση δεσμών της κύριας αλυσίδας	Θετικού τόνου
Πολυμερικά υλικά που περιέχουν αζίδια ως φωτοχημικά ενεργούς διασταυρωτές (σύστημα δύο συστατικών)	Δημιουργία σταυροδεσμών	Αρνητικού τόνου
Πολυμερικά υλικά που περιέχουν νεολάκες κρεσόλης-φορμαλδεύδης και παράγωγα διαζωναφθοκινόνης ως φωτοευαισθητοποιητές (σύστημα δύο συστατικών)	Αλλαγή της υδροφιλικότητας του παραγώγου της διαζωναφθοκινόνης	Θετικού τόνου

Απαραίτητο συστατικό όλων των υλικών αυτών είναι το πολυμερές. Σε συστήματα ενός συστατικού το πολυμερές έχει ακόμα το ρόλο της φωτοευαίσθητης ουσίας και περιέχει τη δραστική ομάδα, αντιδράσεις της οποίας οδηγούν σε αλλαγή της διαλυτότητας.



Σχήμα 17: Χημική αντίδραση που επιφέρει αλλαγή στη διαλυτότητα του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα).

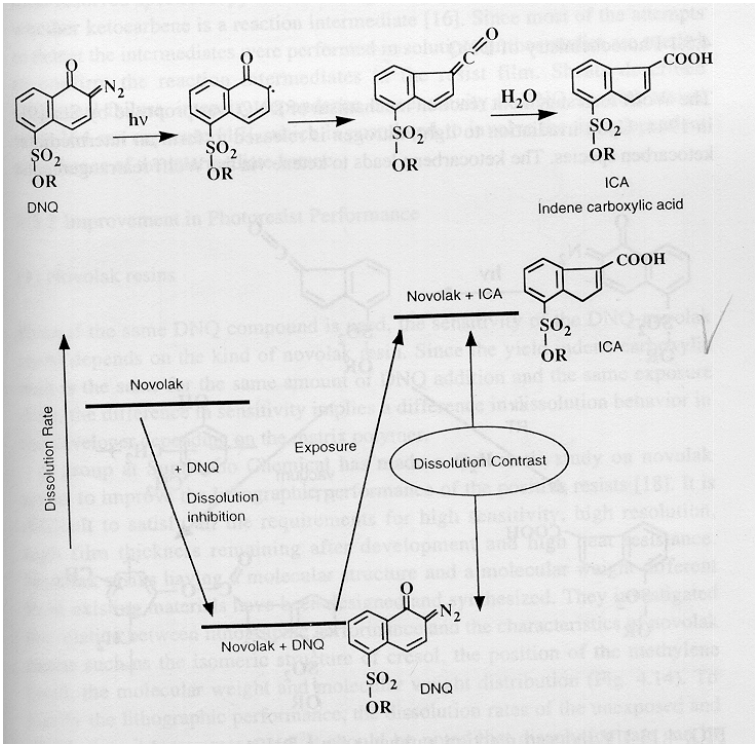
Παράδειγμα ενός τέτοιου υλικού, όπως φαίνεται στον Πίνακα 3, είναι ο πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας), του οποίου η χημική αντίδραση που επιφέρει αλλαγή στη διαλυτότητα βασίζεται σε φωτοχημικό σπάσιμο της κύριας αλυσίδας και παρουσιάζεται στο Σχήμα 17. Είναι φανερό ότι, μετά την απορρόφηση ενός φωτονίου και το σπάσιμο του δεσμού ανάμεσα στον άνθρακα της κύριας αλυσίδας και τον άνθρακα του καρβονυλίου, ακολουθεί σπάσιμο δεσμών μεταξύ ατόμων άνθρακα της κύριας αλυσίδας με συνέπεια το υλικό να παρουσιάζει λιθογραφική συμπεριφορά θετικού τόνου. Φωτοπολυμερικά υλικά με βάση τον πολυ(μεθακρυλικό μεθυλεστέρα), ή συμπολυμερή του, χρησιμοποιήθηκαν για δεκαετίες (από τις αρχές της δεκαετίας του 1970 κι έπειτα) λιγότερο στην οπτική και περισσότερο στη λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων [75,76] και ακτίνων Χ [77], όπου και παρουσιάζει ανάλογου τύπου χημική αλλαγή με αυτή που παρουσιάζεται στο Σχήμα 17.

Η συντριπτική πλειοψηφία των φωτοπολυμερικών υλικών όμως είναι συστήματα δύο ή και περισσότερων συστατικών. Μια κατηγορία τέτοιων υλικών θετικού τόνου είναι συστήματα που βασίζονται σε πολυμερή νεολάκας (κρεσόλης-φορμαλδεύδης) και παράγωγα διαζωναφθοκινόνης ως φωτοευαισθητοποιητές (Σχήμα 18). Στο Σχήμα 18 φαίνεται πώς επηρεάζεται η διαλυτότητα του πολυμερούς σε υδατικό διάλυμα βάσης, μετά την ανάμιξή του με τον αρχικά υδρόφοβο φωτοευαισθητοποιητή και μετά την έκθεση που τον μετατρέπει σε υδρόφιλο ινδενοκαρβοξυλικό οξύ.

Αξίζει να τονιστεί ότι τα υλικά νεολάκας-διαζωναφθοκινόνης που περιγράφτηκαν, παρουσιάζουν υψηλή διακρική ικανότητα, μεγάλη ευαισθησία (κυρίως σε σύγκριση με τον πολυ(μεθακρυλικό μεθυλεστέρα), που παρουσιάστηκε προηγουμένως), ενώ δεν παρουσιάζουν το πρόβλημα της διόγκωσης, που παρουσιάζουν άλλα υλικά. Η διόγκωση οφείλεται στο γεγονός ότι ο εμφανιστής καταφέρνει να εισέλθει σε κάποια περιοχή του υλικού, όχι όμως και να τη διαλύσει (αναλυτικά βλ. ενότητα 1.3.6). Έτσι η διόγκωση μπορεί να προκαλέσει παραμόρφωση των δομών και πιθανώς να οδηγήσει σε συγκόληση ανάμεσα σε δομές που βρίσκονται κοντά η μία στην άλλη. Ο εμφανιστής στην περίπτωση των υλικών νεολάκας-διαζωναφθοκινόνης εισχωρεί μόνο σε εκείνες τις περιοχές που εκτέθηκαν σε ακτινοβολία, τις οποίες τελικά διαλύει. Η παρουσία της βάσης στο διάλυμα είναι απαραίτητη, ώστε να ιονίσει τις όξινες ομάδες του πολυμερούς και να ισχυροποιήσει με τον τρόπο αυτό την αλληλεπίδρασή τους με το νερό, οδηγώντας στη διάλυση των πολυμερικών αλυσίδων [28].

Τα υλικά που παρουσιάστηκαν προηγουμένως εκτίθενται συνήθως με φως στην περιοχή των 436nm, όπου βρίσκεται μία από τις μεγαλύτερες σε ένταση ταινία

εκπομπής των πηγών Hg υψηλής πίεσης (γνωστή ως G line). Τα υλικά αυτά με μικρές τροποποιήσεις χρησιμοποιήθηκαν και στα αμέσως επόμενα μήκη κύματος, που εισήχθησαν με σκοπό τη βελτίωση του διακριτικού ορίου της λιθογραφίας, δηλαδή στα 405nm (H line) και στα 365nm (I line).



Σχήμα 18: Σύστημα με βάση πολυμερές νεολάκας και διαζωναφθοκινόνη ως φωτοευαισθητοποιητή.

Στη συνέχεια, η ανάγκη βελτίωσης του διακριτικού ορίου οδήγησε τη λιθογραφία στη χρήση πηγών έκθεσης που εκπέμπουν στο βαθύ υπεριώδες, όπως είναι τα λέιζερ KrF (248nm). Ταυτόχρονα όμως παρουσιάστηκε έντονη η ανάγκη εισαγωγής και χρησιμοποίησης εντελώς διαφορετικών υλικών, που ονομάστηκαν υλικά χημικής ενίσχυσης, λόγω του μηχανισμού ενίσχυσης που συμβάλει στην αλλαγή διαλυτότητας των υλικών αυτών.

1.3.4.2: Φωτοπολυμερικά Υλικά Χημικής Ενίσχυσης.

Όπως ήδη αναφέρθηκε το «πέρασμα» της λιθογραφίας σε μικρότερα μήκη κύματος, καταρχήν στα 248 nm, επέβαλε την εισαγωγή υλικών χημικής ενίσχυσης για δύο κύριους λόγους:

1) Η απορρόφηση των πολυμερών νεολάκας στην περιοχή αυτή είναι πολύ μεγάλη με αποτέλεσμα η ακτινοβολία, στην οποία εκτίθεται το υμένιο, να απορροφάται πρακτικά σε μια πολύ μικρού βάθους περιοχή κοντά στην επιφάνεια του υλικού, το οποίο κατ' επέκταση δεν εκτίθεται ομοιόμορφα σε όλο το πάχος του. Αντίθετα, βρέθηκε ότι το πολυ(παρα-υδροξυστυρένιο) παρουσιάζει ελάχιστο στο φάσμα απορρόφησής του στα 248nm και για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε ως πολυμερές βάσης για όλα τα λιθογραφικά υλικά που προτάθηκαν για έκθεση σ' αυτό το μήκος κύματος.
2) Η ένταση εκπομπής των πηγών υδραργύρου υψηλής πίεσης στο βαθύ υπεριώδες είναι σημαντικά μικρότερη εκείνης στα 365nm, κάτι που θα σήμαινε μεγάλους χρόνους έκθεσης και άρα αυξημένο κόστος. Έτσι, έγινε μεγάλη προσπάθεια για την εισαγωγή υλικών με μεγάλη ευαισθησία (που ισοδυναμεί με μικρό χρόνο έκθεσης) και προτάθηκε η ιδέα της «χημικής ενίσχυσης».

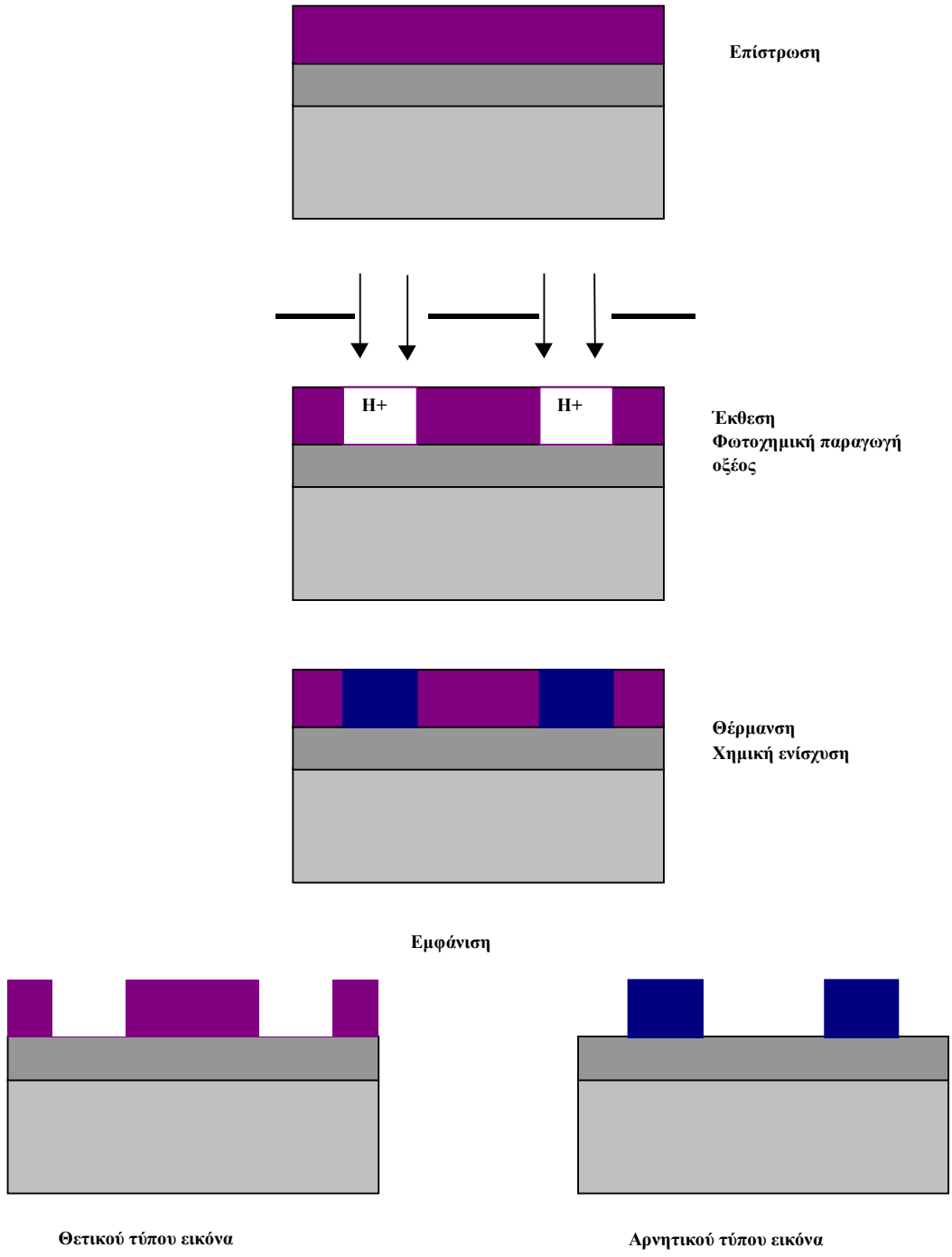
Βασικό στοιχείο της σύστασης των υλικών χημικής ενίσχυσης, εκτός από το βασικό πολυμερές (μήτρα πολυμερούς), είναι ο φωτοευαισθητοποιητής, που δρα συνήθως ως «φωτοπαραγωγός» οξέος. Πρόκειται για χημική ένωση που κατά την έκθεση παράγει φωτοχημικά κατάλληλο προϊόν, συνήθως ισχυρό οξύ, το οποίο μπορεί να εκκινήσει ή να καταλύσει αντιδράσεις (αυτό συμβαίνει σ' ένα στάδιο θερμικής κατεργασίας που ακολουθεί την έκθεση), που οδηγούν στην αλλαγή της διαλυτότητας του υλικού. Για την αλλαγή διαλυτότητας είναι απαραίτητη μία δραστική χημική ομάδα, ευαίσθητη στην παρουσία οξέος, ικανή για τη διαφοροποίηση της διαλυτότητας στις περιοχές έκθεσης, είτε μέσω σταυροδεσμών, είτε μέσω άλλων χημικών αντιδράσεων. Στο Σχήμα 19 παρουσιάζονται τα βασικά λιθογραφικά στάδια για ένα φωτοπολυμερικό υλικό μηχανισμού χημικής ενίσχυσης.

Ας σημειωθεί λοιπόν ότι ένα πολυμερές μήτρας γενικά χρειάζεται να εμφανίζει όλα εκείνα τα χαρακτηριστικά που αναλυτικά παρουσιάστηκαν σε προηγούμενη ενότητα της παρούσας εργασίας. Κατά αντιστοιχία, η φωτοευαίσθητη ουσία πρέπει να έχει τις εξής χαρακτηριστικές ιδιότητες:

- Επαρκή ευαισθησία στην ακτινοβολία, ώστε να διασφαλιστεί η παραγωγή του προϊόντος, που θα συντελέσει στην υψηλή ευαισθησία του φωτοπολυμερούς.
- Πλήρη συμβατότητα με το βασικό πολυμερές, ώστε να αποφευχθούν περιπτώσεις διαχωρισμού φάσεων.
- Θερμική σταθερότητα, ώστε να εμποδιστεί η θερμική παραγωγή οξέος.

- Χαρακτηριστικά απορρόφησης που θα επιτρέψουν την ομοιόμορφη παραγωγή οξέος σε όλο το πάχος του υμενίου.

Τέλος, παρόμοιου τύπου χαρακτηριστικά πρέπει να εμφανίζουν και οι χημικές ενώσεις που πιθανόν προστίθενται, ώστε να γίνουν οι επιθυμητές αντιδράσεις αλλαγής διαλυτότητας.



Σχήμα 19: Τα βασικά λιθογραφικά στάδια για φωτοπολυμερές χημικής ενίσχυσης.

Οι χημικά ενισχυμένες ρητίνες αποτελούν σήμερα ένα σημαντικό πεδίο έρευνας, τόσο για την οπτική λιθογραφία, όσο και για τη λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων και ακτίνων Χ. Σε σχέση με τις συμβατικές ρητίνες οι απαιτούμενοι χρόνοι έκθεσης είναι μία έως και δύο τάξεις μεγέθους μικρότεροι, ενώ παρουσιάζουν και υψηλή τιμή αντίθεσης, χαρακτηριστικά που ενδιαφέρουν ιδιαίτερα τη βιομηχανία.

Η ιδέα της καταλυόμενης από οξύ χημικής αντίδρασης χρησιμοποιήθηκε σε μεγάλο βαθμό για την ανάπτυξη πολύ ευαίσθητων ρητινών. Πιο συγκεκριμένα, δείχτηκε καταρχήν ότι οι ρητίνες που βασίζονται σε καταλυόμενες από οξύ αντιδράσεις μπορούν να γίνουν ευαίσθητες σε έκθεση με φως μήκους κύματος 248nm [78] και να χρησιμοποιηθούν αποδοτικά σε υπομικρονική λιθογραφία [79].

Ακόμη και οι αρνητικού τόνου ρητίνες της προηγούμενης κατηγορίας θεωρούνται σε ορισμένες περιπτώσεις σημαντικές στην κατασκευή των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, αφού παρέχουν τη δυνατότητα να μειωθεί η διαφορά στο μέγεθος ανάμεσα στις απομονωμένες και μη απομονωμένες γραμμές του σχεδίου (iso/dense bias). Αυτό συμβαίνει διότι το φαινόμενο της γειτνίασης[1] (proximity effect) εμφανίζεται σημαντικά ελαττωμένο στις δομές, που κατασκευάζονται με αρνητικές ρητίνες [80-86]. Οι πρώτες ρητίνες αρνητικού τόνου που χρησιμοποιήθηκαν σε μεγαλύτερα μήκη κύματος (π.χ. 365nm, 248nm) έδιναν την απαιτούμενη αντίδραση σχηματισμού διασταυρώσεων ανάμεσα στις πολυμερικές ρητίνες με τη χρήση ειδικού διασταυρωτή, που είτε βρισκόταν ενσωματωμένος στο πολυμερές, είτε με τη μορφή προσθέτου [87]. Αλλά και οι ρητίνες χημικής ενίσχυσης, που σχεδιάστηκαν για χρήση σε μικρότερα μήκη κύματος (πχ 193nm) στηρίζονται σε αντιδράσεις αδιαλυτοποίησης μέσω δημιουργίας διασταυρώσεων πλέγματοςανάμεσα στο βασικό πολυμερές και στο διασταυρωτή [88,89]. Έχει όμως αναφερθεί και η περίπτωση όπου η αλλαγή στη διαλυτότητα συντελείται μέσω αντίδρασης δραστικής ομάδας του πολυμερούς π.χ. εστεροποίηση [90], αλλά στην περίπτωση αυτή απαιτείται εμφάνιση σε οργανικό διαλύτη.

Με τη χρήση ρητινών χημικής ενίσχυσης άρχισαν να κατασκευάζονται δομές μικρότερες των 0.5μm, τόσο με λιθογραφία βαθέος υπεριώδους, όσο και με λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων, ενώ τα τελευταία χρόνια κατασκευάζονται δομές μικρότερες των

[1] Οφείλεται στην περίθλαση των κυμάτων της ακτινοβολίας έκθεσης, όταν περνούν από τις δομές της μάσκας, με συνέπεια να δέχεται δόση ακτινοβολίας η αφώτιστη περιοχή της ρητίνης στο άκρο της γραμμής. Όσο οι διαστάσεις των γραμμών μικραίνουν και πλησιάζουν το μήκος κύματος της ακτινοβολίας έκθεσης το φαινόμενο εντείνεται, και αυτό για μία αρνητικού τόνου ρητίνη σημαίνει πως τα διαστήματα «στενεύουν», ενώ οι γραμμές διερύνονται (η ακριβώς αντίθετη εικόνα λαμβάνεται για θετικού τόνου ρητίνη).

0.1μm. Αντιπροσωπευτικό δείγμα τέτοιας ρητίνης, για οπτική λιθογραφία μόνο στα 248 nm, είναι η UVIII^{TM} (θετικού τόνου υλικό στο οποίο συντελείται οξεοκαταλυόμενη αποπροστασία εστερικών ομάδων), ενώ παραδείγματα χημικά ενισχυμένων ρητινών, κατάλληλων κυρίως για λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων και ακτίνων Χ είναι η SAL-601 (αρνητική ρητίνη στην οποία λαμβάνει χώρα οξεοκαταλυόμενος σχηματισμός διασταυρώσεων πλέγματοσμε τη βοήθεια μελαμίνης) και η EPR (EPoxy Resist, αρνητική ρητίνη με βάση πολυμερικό υλικό εποξειδωμένης νεολάκας).

1.3.4.2 (α): Ρητίνη χημικής ενίσχυσης με βάση πολυμερές εποξειδωμένης νεολάκας.

Η EPR αποτελεί φωτοπολυμερικό υλικό χημικής ενίσχυσης αρνητικού τόνου, το οποίο αναπτύχθηκε αρχικά στην IBM για λιθογραφία ηλεκτρονικής δέσμης και στη συνέχεια τροποποιήθηκε στο Ινστιτούτο Μικροηλεκτρονικής του ΕΚΕΦΕ "Δημόκριτος". Παρουσιάζει μία από τις υψηλότερες αν όχι την υψηλότερη ευαισθησία που έχει αναφερθεί για αρνητική ρητίνη ηλεκτρονικής λιθογραφίας υψηλής διακριτικής ικανότητας. Επιπλέον χαρακτηρίζεται από ικανοποιητικό εύρος χρήσιμης δόσης (10% για γραμμές 0.2μm, μια ιδιαίτερα αποδεκτή τιμή για βιομηχανική χρήση της ρητίνης). Επιπρόσθετα, ο προσεχτικός έλεγχος των παραμέτρων που αφορούν τη θερμική κατεργασία της ρητίνης μετά την έκθεσή της (θερμοκρασία και χρόνος θέρμανσης) βελτιώνει σημαντικά τη διακριτική της ικανότητα και την ποιότητα των εγγραφομένων δομών [91-93]. Ωστόσο, το βασικό μειονέκτημα της ρητίνης είναι η χρήση οργανικού εμφανιστή (εμφάνιση με PGMEA και έκπλυση με Ισοπροπανόλη), που προκαλεί, έστω και περιορισμένα λόγω της υψηλής πυκνότητας σταυροδεσμών, προβλήματα διόγκωσης (swelling), περιορίζοντας τη διακριτική ικανότητα του υλικού. Παράλληλα η χρήση οργανικών διαλυτών ως εμφανιστών δεν ενθαρρύνεται σε βιομηχανικό περιβάλλον για οικολογικούς λόγους. Το φωτοπολυμερικό υλικό παρασκευάζεται με κλασμάτωση –βλ. Παράρτημα Α- από το αρχικό πολυμερές, το Epikote 164 του οποίου παρασκευάστρια εταιρία είναι η Shell και αποτελείται από:

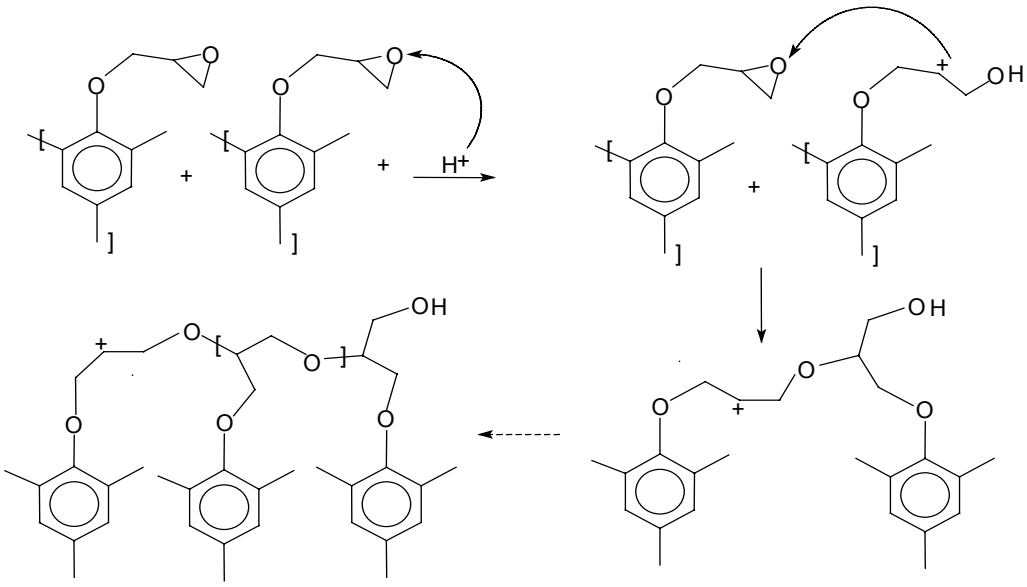
1) Μερικά εποξειδωμένο στη θέση του φαινολικού υδροξυλίου πολυμερές νεολάκας ορθο-κρεσόλης-φορμαλδεύδης.

2) Εξαφθοροαντιμονικό άλας τριφαινυλοσουλφωνίου, που δρα ως φωτοπαραγωγός οξέος σύμφωνα με τη γενική αντίδραση:

$$Ph_3S^+(SbF_6) + hv\ (\text{ή } e^-) \rightarrow H^+ + SbF_6^- + \text{λοιπά προϊόντα}$$

3) Διαλύτη οξεικό μεθοξυπροπυλεστέρα.

Στη συνέχεια εξετάζεται αναλυτικά η χημεία αλλαγής διαλυτότητας για τη χημικά ενισχυμένη ρητίνη EPR [94-98]. Στο Σχήμα 20 παρουσιάζεται η βασική αντίδραση χημικής ενίσχυσης του υλικού. Από το Σχήμα γίνεται φανερή η επίδραση του παραγόμενου κατά την έκθεση οξέος, το οποίο -κατά το στάδιο της θερμικής διεργασίας που ακολουθεί- δε δρα ως καταλύτης (όπως συμβαίνει στις περισσότερες περιπτώσεις των αντιδράσεων χημικής ενίσχυσης) αλλά ως εκκινητής της αντίδρασης σχηματισμού διασταυρώσεων πλέγματοςανάμεσα στα μόρια του πολυμερούς, μέσω του «ανοίγματος» του εποξειδικού δακτυλίου.



Σχήμα 20: Βασική φωτοχημική συμπεριφορά της εποξειδικής ρητίνης EPR. Τα καμπυλόγραμμα βέλη δείχνουν την κίνηση του ενεργού κέντρου.

1.3.5: Φωτοχημεία πολυμερικών υμενίων.

Ανακεφαλαιώνοντας όσα αναφέρθηκαν στην προηγούμενη ενότητα σχετικά με το είδος των φωτοχημικών αντιδράσεων που συναντώνται στα λιθογραφικά υλικά, θα μπορούσαμε να ισχυριστούμε ότι τρεις είναι οι κυριότερες κατηγορίες:

- Αντιδράσεις μετατροπής του αρχικά υδρόφοβου φωτοευαισθητοποιητή (παράγωγο διαζωναφθοκινόνης) σε υδρόφιλο (ινδενοκαρβοξυλικό οξύ), σε συστήματα που βασίζονται σε πολυμερή νεολάκας κρεσόλης-φορμαλδεύδης.

- Απευθείας διάσπαση ακρυλικών πολυμερών (όπως η θετικού τόνου φωτοχημική συμπεριφορά του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα)), που οφείλεται στη φωτοχημεία του καρβονυλίου.
- Φωτοχημεία σουλφωνικών (ή ιοδωνικών) αλάτων, που αποτελούν τους φωτοπαραγωγούς οξέος με τη συχνότερη εμφάνιση στις αντιδράσεις της λιθογραφίας.

Η γνώση του είδους της χημείας αλλαγής διαλυτότητας των φωτοπολυμερικών υλικών αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την τελική τους αποδοχή ως υλικά υψηλών προδιαγραφών, αφού συνδέεται άμεσα με τη λιθογραφική τους απόδοση.

Η θεώρηση των πιθανών φωτοχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στα λιθογραφικά υλικά κατά το στάδιο της έκθεσής τους ή κατά τη θέρμανση που ακολουθεί, με βάση προηγούμενες βιβλιογραφικές αναφορές και θεωρητικές προσεγγίσεις μπορεί να οδηγήσει σε πιθανές προβλέψεις για το άγνωστο εκ των προτέρων προϊόν (ή προϊόντα) των φωτοχημικών αντιδράσεων και να μας οδηγήσει σε κρίσιμα συμπεράσματα για τη συμπεριφορά των υλικών μετά την έκθεση.

Πρέπει να τονιστεί ότι μια κατάλληλη ποιοτική θεωρία για μια φωτοχημική αντίδραση πρέπει να δίνει απαντήσεις σε δύο βασικά ερωτήματα:

- Ποια είναι τα δυνατά προϊόντα μιας φωτοχημικής αντίδρασης, που ξεκινά από μια συγκεκριμένη ηλεκτρονική κατάσταση.
- Ποια είναι τα πιθανά προϊόντα της ίδιας φωτοχημικής αντίδρασης στις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες.

Ποιοτικές απαντήσεις μπορούμε να δώσουμε στις πιο πάνω ερωτήσεις, αν φανταστούμε τις ενεργειακές επιφάνειες, που συνδέουν την ηλεκτρονική κατάσταση του αντιδρώντος με την ηλεκτρονική κατάσταση του προϊόντος μορίου, καταστρώνοντας έτσι τα διαγράμματα συσχετισμού καταστάσεων (state correlation diagrams) [99-100], μέσω των οποίων μπορούμε να οδηγηθούμε από το αρχικό στο επικρατέστερο τελικό μόριο. Η εποπτική θεώρηση τέτοιων διαγραμμάτων μπορεί να αποκαλύψει ενεργειακά φράγματα, τα οποία πρέπει να υπερπηδηθούν προκειμένου να μεταβούμε από μια αρχική κατάσταση αντιδρώντος σε μια τελική κατάσταση προϊόντος, να παρουσιάσει τυχόν ελάχιστα στη διεγερμένη και τη βασική κατάσταση και να αποκαλύψει τις «κρίσιμες» γεωμετρίες των πυρήνων για τις οποίες οι διεγερμένες καταστάσεις πλησιάζουν μεταξύ τους ή/και για τις οποίες μία διεγερμένη κατάσταση πλησιάζει πολύ τη βασική κατάσταση.

Έτσι μπορούμε για παράδειγμα, να εξάγουμε a priori ποιοτικά συμπεράσματα για την ύπαρξη ενεργειακών φραγμάτων σε μια αντίδραση, αν μια αρχική κατάσταση του αντιδρώντος έχει μια ενδόθερμη συσχέτιση με μια υψηλής ενέργειας τελική κατάσταση προϊόντος. Αντιθέτως, αν η αρχική κατάσταση του αντιδρώντος έχει μια εξώθερμη συσχέτιση με μια χαμηλής ενέργειας τελική κατάσταση προϊόντος μιας άλλης αντίδρασης, δεν παρουσιάζεται ένδειξη για την ύπαρξη ενεργειακού φράγματος σ' αυτήν την αντίδραση. Στη συνέχεια περιγράφεται αναλυτικά η εφαρμογή των βημάτων της θεωρητικής πρόβλεψης των προϊόντων μιας αντίδρασης μέσω της εξαγωγής των διαγραμμάτων συσχετισμού καταστάσεων σε δύο περιπτώσεις αντιδράσεων, που έχουν σημαντικές εφαρμογές σε υλικά λιθογραφίας, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας:

1.3.5.1: Σπάσιμο ενός σ δεσμού, που βρίσκεται σε α-θέση ως προς το καρβονύλιο των κετονών (a cleavage).

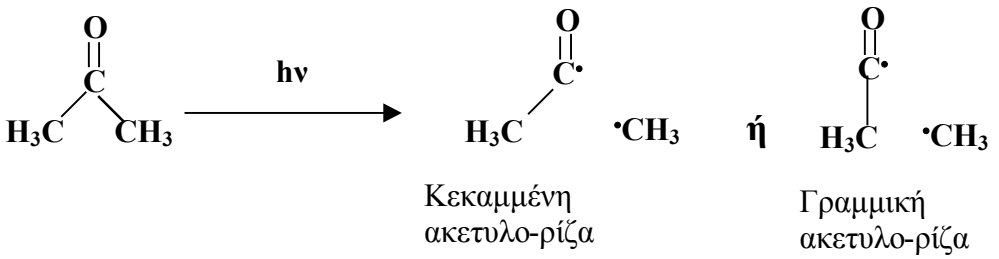
Οφείλεται σε αντίδραση της n,π* διεγερμένης (μετά από απορρόφηση ακτινοβολίας) κατάστασης του καρβονυλίου [101-102].

Στην περίπτωση του μορίου της ακετόνης μια τέτοια αντίδραση θα μπορούσε να δώσει προϊόντα σύμφωνα με το μηχανισμό:

$$CH_3COCH_3 \xrightarrow{h\nu} CH_3COCH_3 \rightarrow CH_3CO^{\cdot} + {}^{\cdot}CH_3$$

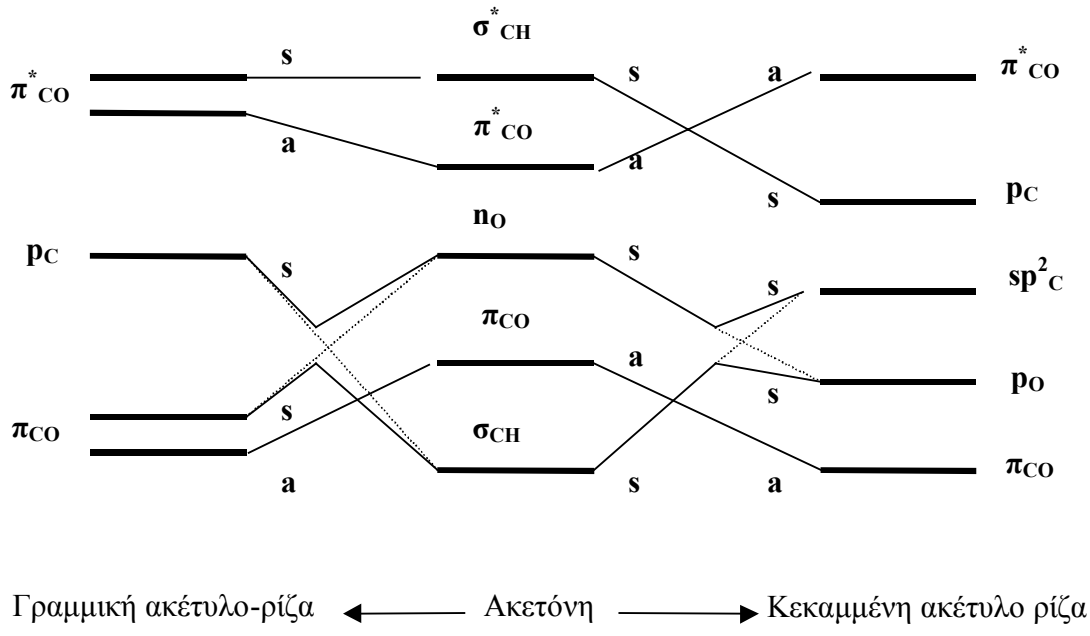
Βασική κατάσταση n,π* ακετυλο-ρίζα μέθυλο- ρίζα

Η συντεταγμένη της αντίδρασης, η οποία θεωρείται ότι διατηρείται στην περίπτωση αυτή είναι το μήκος του δεσμού ανάμεσα στον άνθρακα του καρβονυλίου και τον άνθρακα του μεθυλίου.



Σχήμα 21: Οι δύο πιθανές αντιδράσεις για τη σχάση σ δεσμού μέσω a cleavage της ακετόνης.

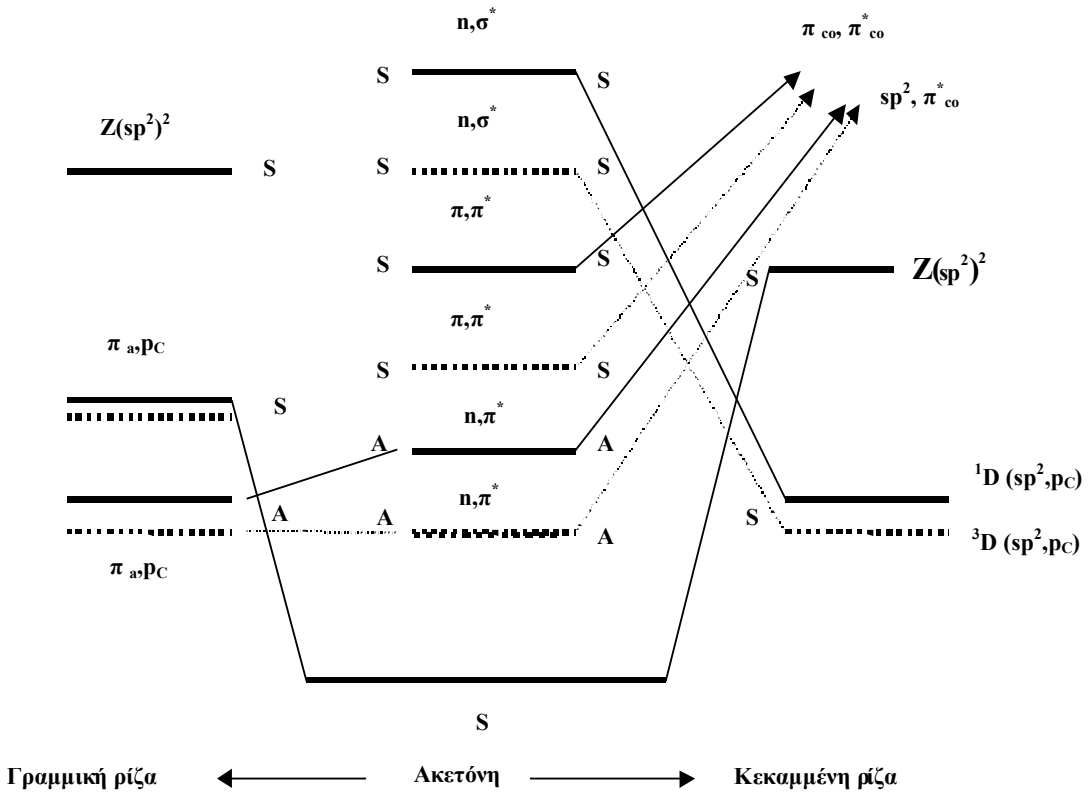
Οι καταστάσεις S_1 και T_1 του αρχικού μορίου είναι n,π* και χαρακτηρίζονται και οι δύο ως αντισυμμετρικές A, ως προς το χαρακτηριστικό επίπεδο συμμετρίας της αντίδρασης. Οι καταστάσεις των αρχικά παραγόμενων μορίων στη διριζική (diradicaloid) γεωμετρία είναι δύο: αυτές που αντιστοιχούν σε μια κεκαμμένη (bent) ακετυλο-ρίζα και αυτές που ανταποκρίνονται σε μια γραμμική (linear) ακετυλο-ρίζα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 21. Οι δύο καταστάσεις αυτών των δομών με τη χαμηλότερη ενέργεια έχουν διαφορετικές συμμετρίες ως προς το επίπεδο συμμετρίας της αντίδρασης. Αυτό συμβαίνει, διότι η κεκαμμένη μορφή της ρίζας $CH_3CO^{\cdot}$ θα είναι υβριδισμένη sp^2 (στον καρβονυλικό άνθρακα), ενώ η αντίστοιχη γραμμική του μορφή θα είναι sp υβριδισμένη. Στην πρώτη περίπτωση η θέση της ρίζας δημιουργείται πάνω στο τροχιακό sp^2 και παραμένει στο επίπεδο της συμμετρίας της αντίδρασης, γι' αυτό και η δομή αυτή χαρακτηρίζεται από συμμετρία τύπου S. Η γραμμική δομή όμως της ίδιας ρίζας περιέχει ένα π_s τροχιακό, που βρίσκεται πάνω στο επίπεδο συμμετρίας, και γι' αυτό είναι τύπου S, και ένα π_a τροχιακό που τέμνει κάθετα το επίπεδο συμμετρίας με συνέπεια να θεωρείται τύπου A. Συνεπώς στο ζεύγος των γραμμικών ακέτυλο- και μέθυλο- ριζών αντιστοιχούν δύο εκφυλισμένες ηλεκτρονικές καταστάσεις, μία S (που ανταποκρίνεται στα τροχιακά π_s,p) και μία A (λόγω των τροχιακών π_a,p).



Σχήμα 22: Διάγραμμα συσχετισμού τροχιακών αντιδρώντος με προϊόντα μόρια κατά το a cleavage της ακετόνης με βάση τους κανόνες συμμετρίας.

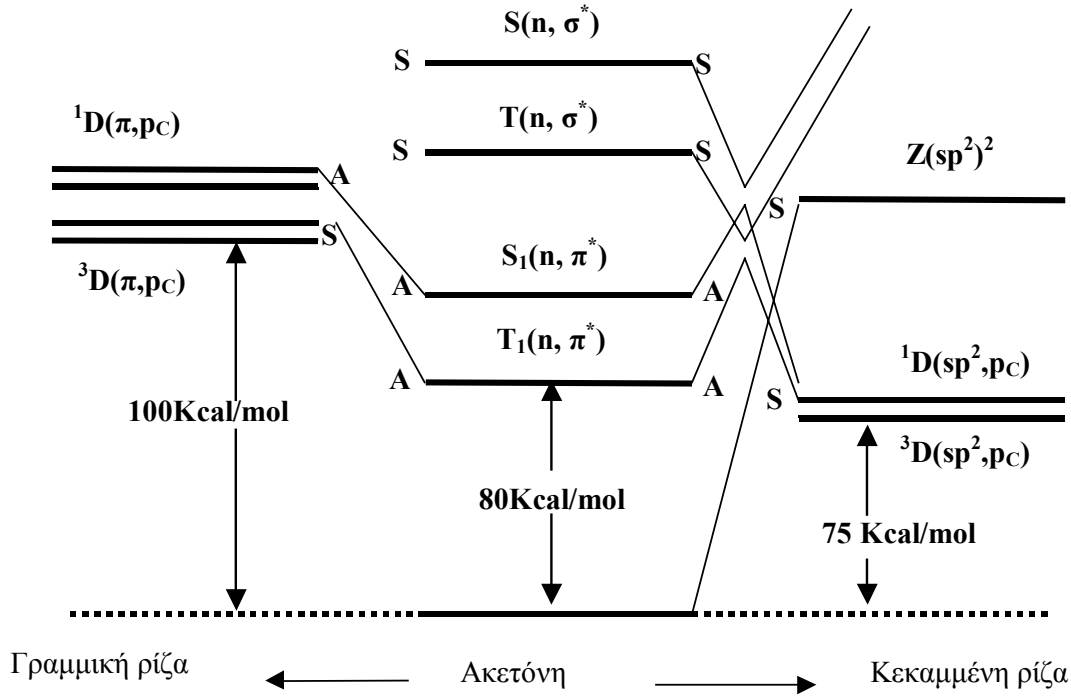
Στο σημείο αυτό μπορούμε να προχωρήσουμε στην οικοδόμηση του διαγράμματος συσχετισμού των τροχιακών (Σχήμα 22) για την αντίδραση μέσω a cleavage της ακετόνης, αφού ήδη αναγνωρίσαμε το είδος της συμμετρίας των τροχιακών-κλειδιών, που συμμετέχουν στην αντίδραση. Σημειώνουμε ότι το συμπληρωμένο κατά το ήμισυ τροχιακό του μεθυλίου θεωρούμε πως είναι ένα p τροχιακό και περιέχεται στο διακεκριμένο επίπεδο της αντίδρασης, γι΄αυτό παρουσιάζει συμμετρία τύπου S.

Το αμέσως επόμενο βήμα είναι η κατασκευή του μηδενικής τάξεως διαγράμματος συσχετισμού των καταστάσεων, που παρουσιάζεται στο Σχήμα 23, απ' όπου φαίνεται ότι στην περίπτωση που δημιουργείται η γραμμική ακέτυλο- ρίζα οι χαμηλότερες ενεργειακά διεγερμένες καταστάσεις του αρχικού μορίου $S_1(n,\pi^*)$ και $T_1(n,\pi^*)$ σχετίζονται απευθείας με τις αντίστοιχα χαμηλότερες ενεργειακά $^1D(\pi_\alpha,p_c)$ και $^3D(\pi_\alpha,p_c)$ καταστάσεις του παραγόμενου θραύσματος (D=Diradical).



Σχήμα 23: Διάγραμμα συσχετισμού των καταστάσεων μηδενικής τάξης για το a cleavage της ακετόνης. Είναι φανερό ότι η αντίδραση, που ξεκινά από μια (n,π*) κατάσταση επιτρέπεται λόγω συμμετρίας να ακολουθήσει αποκλειστικά την οδό, που οδηγεί σε μια γραμμική ρίζα.

Πάντως, για το σπάσιμο που δίνει την κεκαμμένη ρίζα οι καταστάσεις $S_1(n,\pi^*)$ και $T_1(n,\pi^*)$ συσχετίζονται με τις διεγερμένες του καταστάσεις, δηλαδή με τις $D^*(sp^2,\pi^*_{CO})$. Συνέπεια του παραπάνω είναι ότι η αρχική κλίση της επιφάνειας, που συνδέει κατάσταση του αρχικού μορίου με διεγερμένη κατάσταση της κεκαμμένης ρίζας, να αυξάνει απότομα, που σημαίνει ότι μια τέτοια διασύνδεση είναι απαγορευμένη, με συνέπεια η αντίδραση να οδηγήσει στη δημιουργία της γραμμικής και όχι της κεκαμμένης ρίζας.



Σχήμα 24: Πρώτης τάξεως αδιαβατικό διάγραμμα συσχετισμού των καταστάσεων για το a cleavage της ακετόνης. Από το Σχήμα γίνεται φανερό ότι μετάβαση από το αρχικό μόριο στο ζεύγος των κεκαμμένων δίριζων είναι δυνατή και μάλιστα ευνοείται ενεργειακά, εξαιτίας του εξώθερμου της συγκεκριμένης αντίδρασης. Πάντως, αν η ενέργεια του ζεύγος των γραμμικών δίριζων για κάποιους λόγους ελαττωθεί, η οδός αυτή της αντίδρασης ευνοείται, αφού κανένα φράγμα που επιβάλλεται από τους κανόνες συμμετρίας δεν παρατηρείται κατά μήκος των συντεταγμένων της.

Ένα πιο ρεαλιστικό διάγραμμα συσχετισμού των καταστάσεων, που περιγράφει το α cleavage της ακετόνης είναι αυτό που φαίνεται στο Σχήμα 24 (πρώτης τάξεως

διάγραμμα συσχετισμού των καταστάσεων). Στο διάγραμμα αυτό φαίνονται επίσης οι ενέργειες των καταστάσεων και των ριζών και οι αρχικές επιφάνειες που συνέδεαν ενεργειακές καταστάσεις αντικαταστάθηκαν, προκειμένου να αποφευχθούν οι διασταυρώσεις. Αξίζει να σημειώσουμε ότι τέτοιες διασταυρώσεις υπήρχαν μόνο πάνω στις επιφάνειες, που οδηγούσαν προς την κεκαμμένη ρίζα.

Παρατηρούμε μάλιστα ότι η $T_1(n,\pi^*)$ επιφάνεια υπόκειται σε μια διαδικασία αποφυγής της διασταύρωσης νωρίτερα απ' ό,τι η $S_1(n,\pi^*)$, γεγονός που συνεπάγεται την ύπαρξη χαμηλότερου ενεργειακού φράγματος για μετάβαση στη συγκεκριμένη μορφή της ρίζας, όταν η μετάβαση γίνεται από την $T_1(n,\pi^*)$ σε σχέση με την $S_1(n,\pi^*)$ κατάσταση.

Ανακεφαλαιώνοντας, αξίζει να επισημάνουμε ότι οι βαθμοί αλληλεπικάλυψης των τροχιακών και τα διαγράμματα συσχετισμού των καταστάσεων παρέχουν ένα σημαντικό εργαλείο για την ποιοτική ερμηνεία των φωτοχημικών αντιδράσεων. Τα πιθανά προϊόντα της αντίδρασης που ξεκινά από μια συγκεκριμένη κατάσταση αντιδρώντος μπορούν να εξαχθούν από το διάγραμμα συσχετισμού των καταστάσεων. Τα δυνατά προϊόντα εξάγονται επίσης από το ίδιο διάγραμμα, αφού ληφθούν υπόψη τα φράγματα που επιβάλλονται από τους κανόνες συμμετρίας και τα ενεργειακά ελάχιστα, που θα υποδείξουν την οδό μέσω της οποίας θα οδηγηθούμε από μια διεγερμένη επιφάνεια στη βασική κατάσταση προϊόντος.

Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι η δυσκολία στη μελέτη των φωτοχημικών αντιδράσεων έγκειται στην ποσοτική ερμηνεία τους. Έχει λεχθεί ότι οι αντιδράσεις αυτής της κατηγορίας έχουν την ευλογία του πλούτου των χημικών προϊόντων και την κατάρα της μεγάλης τους πολυπλοκότητας, που προκύπτει από την προφανή πολυδιαστατικότητα των διεγερμένων επιφανειών [98]. Ο αναπόφευκτος επίσης ανταγωνισμός ανάμεσα στα φωτοφυσικά και τα φωτοχημικά φαινόμενα, απαιτεί γνώση της δυναμικής και των δύο οδών ηλεκτρονικής επαναφοράς του συστήματος, πριν τη διατύπωση οποιασδήποτε ποσοτικής θεωρίας. Οπωσδήποτε, βασικό ρόλο παίζει η αρχή των Franck-Condon και των κανόνων της σύζευξης των spin των τροχιακών.

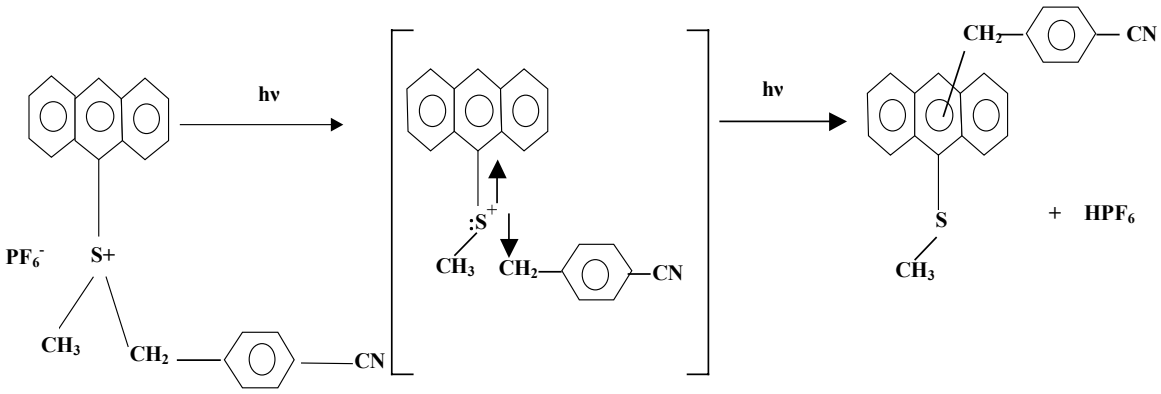
Παρά λοιπόν τις δυσκολίες στη διατύπωση ποσοτικών θεωριών, το διάγραμμα συσχετισμού των καταστάσεων μπορεί να θεωρηθεί ως ο χάρτης της αντίδρασης, που υποδεικνύει τις δομές που είναι πιθανό να δημιουργηθούν σε μια αντίδραση. Η χρήση του "χάρτη" αυτού σε συνδυασμό με τα πειραματικά δεδομένα αποτελούν τον ιδανικό συνδυασμό για την κατανόηση μιας φωτοχημικής αντίδρασης, σ' ό,τι αφορά το είδος των προϊόντων, που δημιουργούνται. Σημειώνεται ότι ο μηχανισμός που περιγράφηκε προηγουμένως για το a-cleavage των κετονών είναι αυτός που οδηγεί σε αλλαγή

διαλυτότητας του πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα κατά την έκθεσή του με φως, ο οποίος αποτελεί τη σημαντικότερη ίσως ρητίνη στο χώρο της λιθογραφίας δέσμης ηλεκτρονίων.

1.3.5.2: Ενδομοριακές επαναδιευθετήσεις μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίου των αλάτων σουλφωνίου.

Οι αντιδράσεις αυτές λαμβάνουν χώρα μετά από απορρόφηση φωτός, που έχει ως συνέπεια τη δημιουργία κατιονικού ζεύγους ριζών [103]. Καταρχήν πρέπει να τονιστεί η μεγάλη επιστημονική και τεχνολογική σπουδαιότητα των αλάτων αυτού του τύπου στη λιθογραφία, εξαιτίας της χρήσης τους ως φωτοευαίσθητων ουσιών σε υλικά χημικής ενίσχυσης, καθώς έχουν τη δυνατότητα να παράγουν οξύ κατά την έκθεσή τους [104]. Η κατανόηση του μηχανισμού μέσω του οποίου παράγεται το οξύ μπορεί να αποτελέσει τη βάση για το σχεδιασμό αποτελεσματικότερων συστημάτων φωτοπαραγωγής οξέων, αλλά και για την καλύτερη κατανόηση της χημείας των λιθογραφικών υλικών.

Έχει βρεθεί ότι η απευθείας ακτινοβόληση ορισμένων φαίνυλ- άλκυλ- αλάτων σουλφωνίου, οδηγεί σε ενδομοριακή επαναδιευθέτηση, μέσω μιας αναγωγικής περικυκλικής αντίδρασης που υφίσταται αρχικά το μόριο, εξαιτίας της σ* φύσεως του χαμηλότερου ενεργειακά κενού τροχιακού του (LUMO). Ως πρωταρχικό προϊόν μιας τέτοιας αντίδρασης προτείνεται ένα κατιονικό ζεύγος ριζών [105], όπως φαίνεται στο Σχήμα 25, όπου παρουσιάζεται ο προτεινόμενος μηχανισμός για τη φωτόλυση ενός ανθρακενιομέθυλο- άλατος σουλφωνίου. Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι η φωτόλυση αλάτων σουλφωνίου, τα οποία περιέχουν ετεροάτομα με μεγάλο πυρηνικό spin (π. χ. φώσφορος P) παρέχει μόνο προϊόντα εκτός κλωβού (out-of-cage). Αντίθετα, όταν το άλας περιέχει S (θείο) που δεν έχει πυρηνικό spin, παρέχει μόνο προϊόντα εντός κλωβού (in-cage), ενώ τέλος, όταν το ετεροάτομο έχει μέσο πυρηνικό spin (π.χ αρσενικό As) από τη φωτόλυση του άλατος προκύπτουν τόσο in-cage, όσο και out-of-cage προϊόντα [106]. Αυτά τα αποτελέσματα υποδεικνύουν δυνατότητα ενδογενούς μετάβασης από μια μονή (singlet) σε μια τριπλή (triplet) κατάσταση του παραγομένου κατιονικού ζεύγους ριζών, εξαιτίας της υπέρλεπτης πυρηνικής υφής.



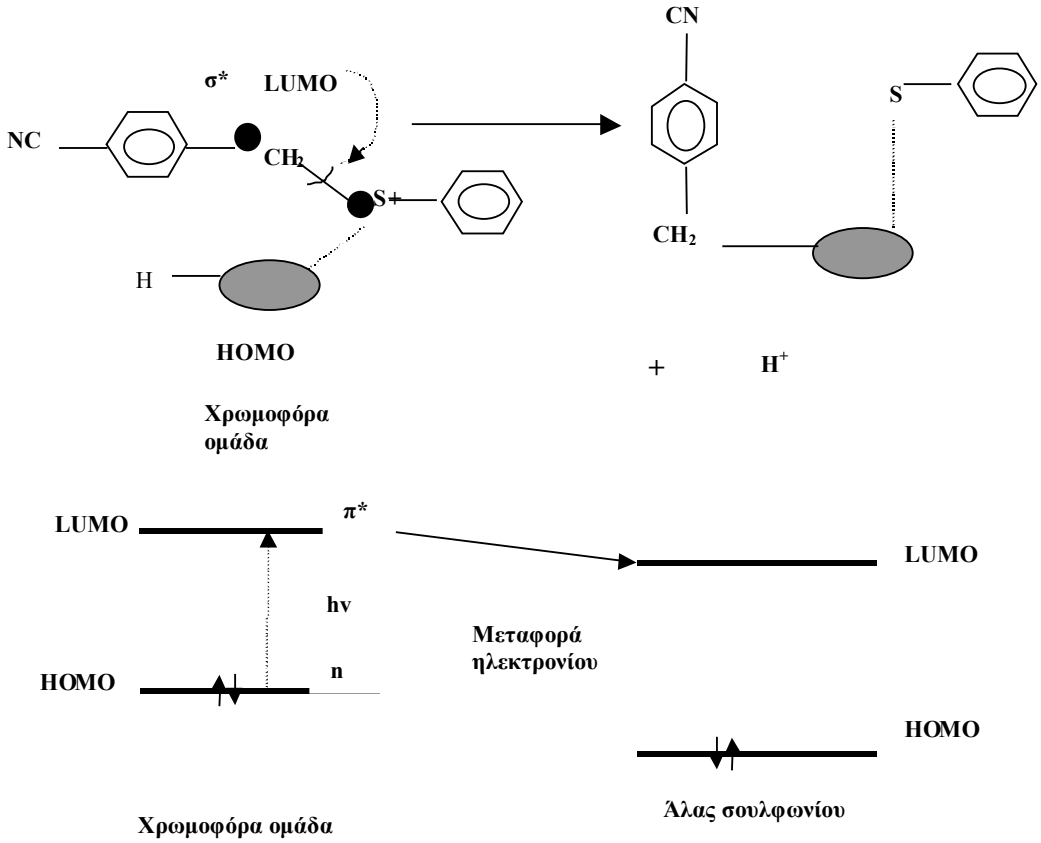
Σχήμα 25: Μηχανισμός φωτοχημικής διάσπασης ενός ανθρακενομέθυλο άλατος σουλφωνίου κατά τον οποίο λαμβάνεται ως αρχικό προϊόν κατιονικό ζεύγος ριζών.

Τέλος, όταν το χαμηλότερο ενεργειακά κενό τροχιακό του άλατος είναι π* και όχι σ*, βρέθηκε ότι η απορρόφηση φωτός δεν οδηγεί σε σπάσιμο δεσμού ή επαναδιευθέτηση του μορίου. Στην περίπτωση αυτή λαμβάνει χώρα μια ενδομοριακή μεταφορά ηλεκτρονίου από την χρωμοφόρα ομάδα και παράγεται ένα singlet κατιονικό ζεύγος ριζών όμοιο με εκείνο που προκύπτει από την απευθείας διέγερση του άλατος. Ο μηχανισμός παραγωγής του ζεύγους δίριζων παριστάνεται στο Σχήμα 26, όπου η χρωμοφόρα ομάδα και το σουλφωνικό άλας είναι ηλεκτρονικά μονωμένα. Στην περίπτωση λοιπόν αυτή το LUMO τροχιακό του άλατος είναι χαμηλότερο ενεργειακά από το π* τροχιακό της χρωμοφόρας ομάδας, οπότε η μεταφορά ηλεκτρονίου από τη διεγερμένη κατάσταση της ομάδας που απορροφά το φως προς το άλας είναι θερμοδυναμικά επιτρεπτή (εξώθερμη μετάβαση).

Ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα θεωρείται η περίπτωση κατά την οποία το ανώτερο κατειλημμένο τροχιακό HOMO της χρωμοφόρας ομάδας είναι περίπου ισοενεργειακό με το σ* LUMO τροχιακό του σουλφωνικού άλατος, οπότε είναι δυνατή η δια μέσω δεσμών μεταφορά ηλεκτρονίου με κατάληξη το περικυκλικό σπάσιμο δεσμών.

Ανακεφαλαιώνοντας, σημειώνουμε ότι στην περίπτωση του εξαφθοροαντιμωνικού άλατος του τριφαινυλοσουλφωνίου (που χρησιμοποιήθηκε ως φωτοευαίσθητη ουσία στα πλαίσια της παρούσας εργασίας) η αντίδραση της φωτοχημικής διάσπασης ξεκινά από μία διεγερμένη μονή κατάσταση αυτού η οποία προήλθε από μία $n \rightarrow \sigma^*$ μετάβαση ηλεκτρονίου του δεσμού C-S, και ακολουθεί είτε ομολυτικό σπάσιμο δεσμών,

παράγοντας ένα ζεύγος φαινυλίου και κατιόντος διφαινυλοσουλφωνίου, είτε ετερολυτικό σπάσιμο, που παράγει κατιόν φαινυλίου και διφαίνυλο σουλφίδιο.



Σχήμα 26: Ενδομοριακή μεταφορά ηλεκτρονίου μετά από απορρόφηση φωτός από χρωμοφόρα ομάδα, που περιέχεται σε μόριο άλατος σουλφωνίου.

Ακολουθεί διαμοριακή αντίδραση αναδιευθέτησης ανάμεσα στα πρωταρχικά αυτά προϊόντα κατά την οποία παράγεται οξύ, όπως σχηματικά φαίνεται παρακάτω:

$$Ph_3S^+X^- \xrightarrow{h\nu} [Ph_3S^+X^-]^*$$

$$[Ph_3S^+X^-]^* \rightarrow Ph_2S \; Ph^+ \; X^-$$

$$Ph_2S \; Ph^+ \; X^- \rightarrow Ph_2S^{\cdot+} \; Ph^{\cdot} \; X^-$$

$$Ph_2S \; Ph^+ \; X^- \rightarrow Ph_3S + H^+$$

$$Ph_2S^{\cdot+} \; Ph^{\cdot} \; X^- \rightarrow Ph_3S + H^+$$

Το οξύ που παράγεται στο στάδιο της θέρμανσης καταλύει την αντίδραση δημιουργίας διασταυρώσεων πλέγματοσμεταξύ των μορίων του πολυμερούς στη ρητίνη χημικής ενίσχυσης.

1.3.6: Μηχανισμοί διάλυσης πολυμερικών υλικών.

1.3.6.1: Γενική θεώρηση.

Οι μηχανισμοι διάλυσης των πολυμερικών υλικών μπορούν να περιγραφούν ως πορείες δύο σταδίων. Στο πρώτο στάδιο μια θερμικά προκαλούμενη μετατόπιση ενός τμήματος του μορίου του πολυμερούς δημιουργεί έναν «κενό» χώρο, που καταλαμβάνεται αμέσως από ένα ευκίνητο μόριο διαλύτη. Η συνέχιση αυτής της πορείας οδηγεί στη διόγκωση του πολυμερούς που λαμβάνει τη μορφή ογκώδους πήγματος. Η πορεία ελέγχεται από τη διάχυση του διαλύτη και δεν είναι δυνατό να επιταχυνθεί με ανάδευση.

Στο δεύτερο στάδιο το διογκωμένο πολυμερές μεταβάλλεται βαθμιαία σε διάλυμα. Η πορεία που ακολουθείται προβλέπει επιφανειακή απόσπαση μορίων του πολυμερούς από το πήγμα και μεταφορά τους στη φάση του διαλύτη. Η μεταβολή αυτή επιταχύνεται με την ανάδευση. Επισημαίνεται ότι τα δύο παραπάνω στάδια δεν παρατηρούνται κατ' ανάγκη χωριστά.

Η πορεία της διαλύσεως ελέγχεται τόσο από τη συμβατότητα του συστήματος πολυμερές-διαλύτης, όσο και από την κινητικότητα του διαλύτη. Η συμβατότητα του συστήματος εξετάζεται με βάση τη θερμοδυναμική προσέγγιση της πορείας αναμίξεως. Οι διαλύτες που χαρακτηρίζονται σαν θερμοδυναμικά ισχυροί έχουν τιμές της παραμέτρου διαλυτότητας παρεμφερείς με εκείνες των πολυμερών που εξετάζονται. Ανεξάρτητα από αυτήν την προσέγγιση, παρατηρείται διαφορισμός της συμπεριφοράς των διαλυτών ανάλογα με τους ρυθμούς διάχυσης που παρουσιάζουν. Κινητικά ισχυροί διαλύτες είναι εκείνοι που μπορούν να εξασφαλίσουν υψηλούς ρυθμούς διάχυσης. Συνήθως πρόκειται για ρευστά που αποτελούνται από μικρά συμπαγή μόρια. Οι κινητικά ισχυροί διαλύτες δεν είναι κατ' ανάγκη και θερμοδυναμικά ισχυροί και αντιστρόφως. Πολλές φορές συμπεριφέρονται ως ικανοποιητικοί διαλύτες μίγματα που αποτελούνται από θερμοδυναμικά και κινητικά ισχυρούς διαλύτες.

Σχηματικά, στην περίπτωση της διάλυσης των πολυμερών μπορούν να ληφθούν υπόψη ορισμένοι γενικοί κανόνες, όπως:

- Η τάση για διάλυση ευνοείται, όταν υπάρχει μια χημική ομοιότητα ή μια ομοιότητα δομής μεταξύ διαλύτη και πολυμερικού υλικού.
- Διάλυση παρατηρείται, όταν οι ελκτικές δυνάμεις, που είναι δυνατό να αναπτυχθούν ανάμεσα στα μόρια του διαλύτη και της υπό διάλυση ένωσης,

είναι ισχυρότερες από εκείνες που αναπτύσσονται μεταξύτων μορίων του διαλύτη ή των μορίων της υπό διάλυση ένωσης.

- Σε μια ομόλογη σειρά, και ως προς τον ίδιο διαλύτη, η διαλυτότητα μειώνεται όσο αυξάνει το μέγεθος του μορίου της υπό διάλυση ένωσης.

Η πορεία της διάλυσης ενός πολυμερούς σε ορισμένο διαλύτη διέπεται από τη θερμοδυναμική σχέση ελεύθερης ενέργειας:

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S \qquad (10)$$

Σύμφωνα με τη σχέση αυτή παρατηρείται διάλυση, όταν η ελεύθερη ενέργεια αναμίξεως διαλύτη-διαλυτού, ΔG, είναι αρνητική. Με την προϋπόθεση ότι η εντροπία αναμίξεως, ΔS, είναι θετική, έπεται ότι το πρόσημο της ελύθερης ενέργειας καθορίζεται από το μέγεθος και το πρόσημο της θερμότητας αναμίξεως, ΔH. Βασικά είναι δυνατό να διακρίνουμε δύο περιπτώσεις:

- Η θερμότητα αναμίξεως είναι αρνητική, και
- Η θερμότητα αναμίξεως είναι θετική.

Στην πρώτη περίπτωση είναι φανερό ότι και η ελεύθερη ενέργεια είναι αρνητική και συνεπώς παρατηρείται διάλυση. Η θερμότητα αναμίξεως παίρνει αρνητικές τιμές, όταν παρατηρούνται θετικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ διαλύτη και διαλυτού. Η περίπτωση είναι συνηθισμένη όταν αντιμετωπίζονται πολικά μορια και ιδίως όταν είναι δυνατή η ανάπτυξη ισχυρών δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μορίων του διαλύτη και του διαλυτού.

Στη δεύτερη περίπτωση είναι δυνατή η διάλυση, όταν η τιμή της ΔH είναι μικρότερη από την τιμή της ποσότητας T ΔS. Για τη μονάδα του όγκου του διαλύματος η τιμή της θερμότητας αναμίξεως δίνεται από τον Hildebrand [107a]με τη σχέση:

$$\Delta H = \upsilon_1\,\upsilon_2\,(\delta_1-\delta_2)^2 \qquad (11)$$

όπου: υ=κλάσμα όγκου και δ=παράμετροι διαλυτότητας (Οι δείκτες 1 και 2 αναφέρονται στο διαλύτη και στο διαλυτό αντίστοιχα).

Γενικά η ποσότητα δ^2 είναι η πυκνότητα ενέργειας συνοχής, που στην περίπτωση των μικρών μορίων εκφράζεται ως θερμότητα εξατμίσεως στη μονάδα του όγκου.

Σύμφωνα με τον Hansen [107b] η παράμετρος δ είναι συνάρτηση τριών διαφορετικών ποσοστήτων και συγκεκριμένα:

$$\delta^2=\delta_d^2+\delta_p^2+\delta_h^2 = \delta_\upsilon^2+\delta_h^2 \qquad (12)$$

όπου: δ_d = η παράμετρος διαλυτότητας εξαιτίας των δυνάμεων van der Waals

δ_p= η παράμετρος διαλυτότητας εξαιτίας διπολικών δυνάμεων (οι δύο παράμετροι δ_d και δ_p συνδυάζονται κατά τον Novembre με την $\delta_υ$ [107c]), και

δ_h = η παράμετρος διαλυτότητας λόγω δεσμών υδρογόνου.

Η ποσότητα δ (παράμετρος διαλυτότητας) δεν μπορεί να προσδιοριστεί με απευθείας μέτρηση στα πολυμερή. Έμμεσες μέθοδοι προσδιορισμού βασίζονται σε μελέτες διογκώσεως αραιών πλεγμάτων, σε μετρήσεις ιξώδους σε διάφορους διαλύτες, σε υπολογισμούς σταθερών μοριακής έλξεως κλπ. Η αξία των παραμέτρων διαλυτότητας έγκειται στο γεγονός ότι η τιμή τους είναι δυνατό να υπολογιστεί τόσο για το διαλύτη (δ_1) όσο και για το πολυμερές (δ_2) και στη συνέχεια να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη της διαλυτότητας ενός πολυμερούς σε ένα διαλύτη. Για μια πρώτη εκτίμηση, και με την προϋπόθεση ότι δεν ασκούνται έντονες αλληλεπιδράσεις, αναμένεται διαλυτότητα όταν η διαφορά δ_1-δ_2 έχει τιμή που είναι μικρότερη από 1.7 έως 2.

1.3.6.2: Πρόβλεψη διαλυτότητας.

Προκειμένου να προβλεφθεί η διαλυτότητα ενός πολυμερικού υλικού οι οργανικοί διαλύτες διαχωρίζονται σε τρεις ομάδες, ανάλογα με την ισχύ των δεσμών υδρογόνου που σχηματίζουν:

- Ισχυρών δεσμών υδρογόνου (αλκοόλες, οξέα, αμίνες, αλδεΰδες).
- Μέσης ισχύος δεσμών υδρογόνου (κετόνες, εστέρες, αιθέρες).
- Ασθενών δεσμών υδρογόνου (υδρογονάνθρακες, νιτρίλια).

Ο διαχωρισμός των διαλυτών σε ομάδες καθιστά αναγκαίο τον προσδιορισμό της παραμέτρου διαλυτότητας του πολυμερούς σε κάθε ομάδα (για τον προσδιορισμό αυτό ακολουθείται πορεία που περιγράφεται στο Παράρτημα Β). Οι τιμές διαφέρουν από ομάδα σε ομάδα, και για κάθε ομάδα είναι δυνατός ο προσδιορισμός μιας περιοχής τιμών της παραμέτρου διαλυτότητας του πολυμερούς. Το πολυμερές γενικά είναι διαλυτό σε όλους τους διαλύτες κάθε ομάδας, που έχουν τιμή παραμέτρου διαλυτότητας μέσα στην περιοχή των τιμών παραμέτρου διαλυτότητας του πολυμερούς. Με βάση την αρχή αυτή είναι δυνατή η πρόβλεψη της διαλυτότητας ενός πολυμερούς σε δεδομένο διαλύτη.

Στη συνέχεια μπορούν να παρασταθούν γραφικά οι τιμές της παραμέτρου $\delta_υ$ σε συνάρτηση με την παράμετρο δ_h, σχεδιάζοντας έτσι ένα διάγραμμα διαλυτότητας, στο οποίο κάθε διαλύτης παριστάνεται με ένα σημείο. Από μια σειρά διαλυτών ως καλύτερος παρουσιάζεται εκείνος που έχει τιμή δ που κείται στο κέντρο της περιοχής

των σημείων που αντιστοιχούν στους διαλύτες που προκάλεσαν διάλυση. Η αξιοπιστία της μεθόδου είναι της τάξεως του 95%.

1.3.6.3: Μηχανισμοί εμφάνισης φωτοπολυμερικών υλικών.

Η εμφάνιση του Σχήματος της μάσκας (ή του αντιστρόφου) πάνω στο φωτοπολυμερικό υλικό πραγματοποιείται με την εμβάπτιση του υλικού μετά την έκθεση (ή μετά τη θέρμανση που ακολουθεί την έκθεση στην περίπτωση των χημικά ενισχυμένων ρητινών) σε κατάλληλο διαλύτη ή μίγμα διαλυτών. Στο στάδιο αυτό διαλύεται το τμήμα αυτό του υλικού που εκτέθηκε σε ακτινοβολία (θετικού τόνου φωτοπολυμερικά υλικά) ή το αντίστροφο (αρνητικού τόνου υλικά). Οι μηχανισμοί διάλυσης στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται οργανικοί διαλύτες περιγράφονται από την πορεία και καθορίζονται από τις παραμέτρους που παρουσιάστηκαν ανωτέρω.

Πρέπει όμως να σημειώσουμε ότι σε πολλές περιπτώσεις παρατηρείται το φαινόμενο ο οργανικός διαλύτης να μην καταφέρνει να διαλύσει κάποιες περιοχές του φωτοπολυμερικού υλικού στις οποίες έχει εισχωρήσει και τις οποίες έχει διογκώσει. Η διόγκωση σ' αυτήν την περίπτωση προκαλεί παραμόρφωση, αστάθεια ή και συγκόληση των δομών που αποτυπώθηκαν στο φωτοπολυμερικό υμένιο. Ο βαθμός διόγκωσης του υλικού εξαρτάται από το είδος του διαλύτη, που χρησιμοποιούμε για την εμφάνιση. Συγκεκριμένα, προκειμένου να περιοριστεί η διόγκωση ενός υλικού κρίνεται σκόπιμη η χρήση μέτριας ισχύος διαλυτών από θερμοδυναμική άποψη. Βέβαια, για να επιτευχθεί η διάλυση των περιοχών που επιθυμούμε είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθούν κινητικά ισχυροί εμφανιστές, ώστε να διεισδύουν και να διαχέονται στο εσωτερικό του προς διάλυση υμενίου.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω το πρόβλημα της διόγκωσης των φωτοπολυμερικών υλικών στο στάδιο της εμφάνισης οφείλεται στο γεγονός ότι ο οργανικός διαλύτης που χρησιμοποιείται μπορεί να εισχωρήσει στο εσωτερικό του υλικού, όχι όμως και να το διαλύσει. Για το λόγο αυτό προτάθηκε η χρήση στη λιθογραφία εμφανιστών, όπως είναι τα υδατικά διαλύματα βάσης, που λειτουργούν με διαφοροποιημένο μηχανισμό. Στην περίπτωση αυτή το καθοριστικό στάδιο για τη διάλυση δεν είναι πλέον η διάχυση του διαλύτη στο εσωτερικό του υλικού, όπως συμβαίνει με τους οργανικούς διαλύτες. Όταν ο διαλύτης είναι υδατικό διάλυμα βάσης και με την προϋπόθεση ότι καταφέρνει να εισχωρήσει σε μια περιοχή του φωτοπολυμερικού υλικού, τα ανιόντα OH^- προκαλούν τον ιονισμό κατάλληλων πολικών ομάδων του πολυμερούς, ενισχύοντας έτσι το βαθμό αλληλεπίδρασης πολυμερούς-διαλύτη (μόρια νερού) και προκαλώντας τη διάλυση του

πολυμερούς. Στην περίπτωση των υδατικών διαλυμάτων βάσης λοιπόν ο καθοριστικός για τη διάλυση παράγοντας είναι ο ιονισμός των κατάλληλων ομάδων του υλικού από τη βάση. Συνέπεια αυτού είναι το γεγονός ότι, όταν ο διαλύτης καταφέρει να εισχωρήσει στο εσωτερικό του υλικού συνήθως θα προκαλέσει και διάλυση, με αποτέλεσμα να μην προκαλούνται προβλήματα διόγκωσης και παραμόρφωσης των δομών του υλικού σ' αυτήν την περίπτωση.

1.3.7: Σύγχρονες τάσεις στην έρευνα πολυμερικών υλικών λιθογραφίας.

1.3.7.1: Φωτοπολυμερικά υλικά για 193nm

Τα υλικά που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν σ' αυτό το μήκος κύματος πρέπει να διαθέτουν:

- Μικρή σχετικά απορρόφηση στα 193nm, ώστε να είναι δυνατή η ομοιόμορφη έκθεση σε φιλμ πάχους 0.5-1μm.
- Διακριτική ικανότητα στην περιοχή 0.10-0.15μm.
- Ικανοποιητική αντίσταση στην εγχάραξη του υποκειμένου στρώματος με πλάσμα.

Τα αλειφατικά πολυμερή εξαιτίας της μικρής απορρόφησής τους σ' αυτό το μήκος κύματος, είναι κατάλληλα για λιθογραφία στα 193 nm, χρησιμοποιώντας laser ArF (αναφέρουμε ότι ο μεθακρυλικός μεθυλεστέρας παρουσιάζει συντελεστή απορρόφησης αρκετά μικρότερο των $10^4 cm^{-1}$ (ή 1 μm^{-1}) στην περιοχή 190-200 nm [108]). Από την άλλη, τα αλειφατικά φωτοπολυμερικά υλικά που παρουσιάζουν κατάλληλη απορρόφηση, δεν έχουν ικανοποιητική αντοχή στην εγχάραξη με πλάσμα αερίων, ακριβώς εξαιτίας της απουσίας του βενζολικού δακτυλίου από τη δομή τους, που στις διεργασίες πλάσματος προσδίδει αυξημένη αντοχή.

Γενικότερα, σύμφωνα με συστηματικές μελέτες εγχάραξης εκτενούς σειράς πολυμερών με πλάσμα οξυγόνου, αποδείχτηκε ότι μειωμένη αντοχή στο πλάσμα παρουσιάζουν τα πολυμερή που περιέχουν στο σκελετό τους ομάδες που διασπώνται εύκολα, πολυμερή με διακλαδισμένες αλυσίδες υδρογονανθράκων και πολυμερή που περιέχουν άτομα χλωρίου ή φθορίου στις δομικές τους μονάδες [109]. Αντίθετα, τα αρωματικά πολυμερή έχουν πολύ βραδύτερους ρυθμούς εγχάραξης [110]. Πιο συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι τα αρωματικά πολυμερή εγχαράσσονται με ρυθμούς που αντιστοιχούν στο 0,25-0,50 του ρυθμού των μη αρωματικών [111]. Πρότάθηκε δε ότι η αντοχή στο πλάσμα είναι

ανάλογη του ποσοστού των δεσμών C-C και είναι μεγαλύτερη για αρωματικά και ακόρεστα σε σχέση με τα κορεσμένα πολυμερή. Αυτό βέβαια έρχεται σε αντίθεση με τη μεγαλύτερη τάση για αντίδραση που τα αρωματικά πολυμερή παρουσιάζουν αρχικά στο πλάσμα φθορίου [112]. Αποδίδεται όμως στην προσθήκη ατόμων αλογόνου του πλάσματος στον αρωματικό δακτύλιο, ενώ στην περίπτωση των αλειφατικών πολυμερών γίνεται αφαίρεση ατόμων υδρογόνου. Το αλογονούχο προϊόν της προσθήκης είναι περισσότερο σταθερό σε σχέση με το προϊόν της αφαίρεσης των ατόμων υδρογόνου, συνεπώς ο ρυθμός εγχάραξης για τα αρωματικά πολυμερή εμφανίζεται συνολικά μικρότερος [113].

Σε άλλη μελέτη [114,115] οι αρωματικές και οι πολικές χαρακτηριστικές ομάδες θεωρήθηκαν ότι προωθούν τη σταθερότητα κατά τη διάρκεια της εγχάραξης, πιθανότατα επειδή προκαλούν απενεργοποίηση των αερίων του πλάσματος.

Άλλη μελέτη όμως [116] απέδωσε τη σταθερότητα των αρωματικών ομάδων στο πλάσμα, στη θερμική τους σταθερότητα.

Με μετρήσεις των ρυθμών εγχάραξης φωτοπολυμερών σε πλάσμα οξυγόνου βρέθηκε ότι υπάρχει γραμμική σχέση ανάμεσα στο ρυθμό εγχάραξης σε συνθήκες βομβαρδισμού με ιόντα και στον παράγοντα $N/(N_c-N_o)$ [117], όπου

N=ολικός αριθμός ατόμων μιας δομικής μονάδας πολυμερούς,

N_c=αριθμός των ατόμων άνθρακα στην ίδια δομική μονάδα και

N_o=ο αριθμός των ατόμων οξυγόνου.

Είναι φανερό ότι η αντοχή στο πλάσμα σε συνθήκες βομβαρδισμού με ιόντα εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από το ποσοστό δεσμών C-C που περιέχονται στο υλικό.

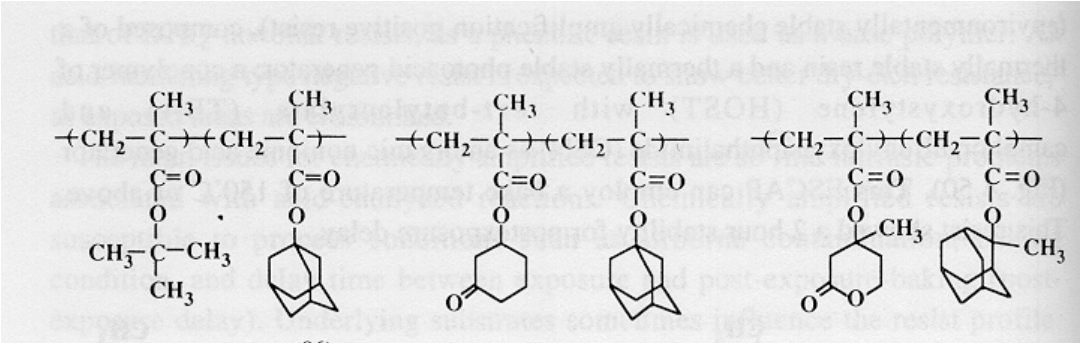
Τα αλειφατικά πολυμερή συνεπώς και ειδικότερα τα ακρυλικά πολυμερή που προτείνονται για οπτική λιθογραφία στη φασματική περιοχή του βαθέος υπεριώδους, εξαιτίας του μικρού ποσοστού δεσμών C-C (λόγω παρουσίας σημαντικού αριθμού ατόμων O) και της απουσίας αρωματικών δακτυλίων δεν παρουσιάζουν την απαιτούμενη αντοχή κατά την εγχάραξη.

Προκειμένου λοιπόν να εξασφαλιστεί η απαιτούμενη αντίσταση στο πλάσμα που θα επιτρέψει τη μεταφορά του επιθυμητού Σχήματος από τη ρητίνη στο υποκείμενο ημιαγώγιμο υπόστρωμα, τα πολυμερή που προτείνονται σήμερα για τη λιθογραφία στα 193nm περιέχουν κυκλοαλειφατικές ομάδες αντί των μέχρι σήμερα χρησιμοποιούμενων αρωματικών ομάδων. Τα περισσότερα από αυτά είναι συμπολυμερή δύο ή περισσότερων μονομερών, καθένα από τα οποία προσδίδει διαφορετική ιδιότητα στο υλικό [118-120]. Αρκετές φορές αναφέρονται και πιο πολύπλοκα μόρια που

αποτελούνται από τέσσερα διαφορετικά μονομερή. Στα συμπολυμερή αυτά κάθε διαφορετική ομάδα του μονομερούς προσδίδει και διαφορετική ιδιότητα στο υλικό, όπως την επιθυμητή αντίσταση στην εγχάραξη με το πλάσμα (π.χ. κυκλοαλειφατική), την αλλαγή διαλυτότητας (π.χ. τριτοταγής βουτυλεστέρας), την υποβοήθηση πρόσφυσης (π.χ. αλκοολομάδα) [121].

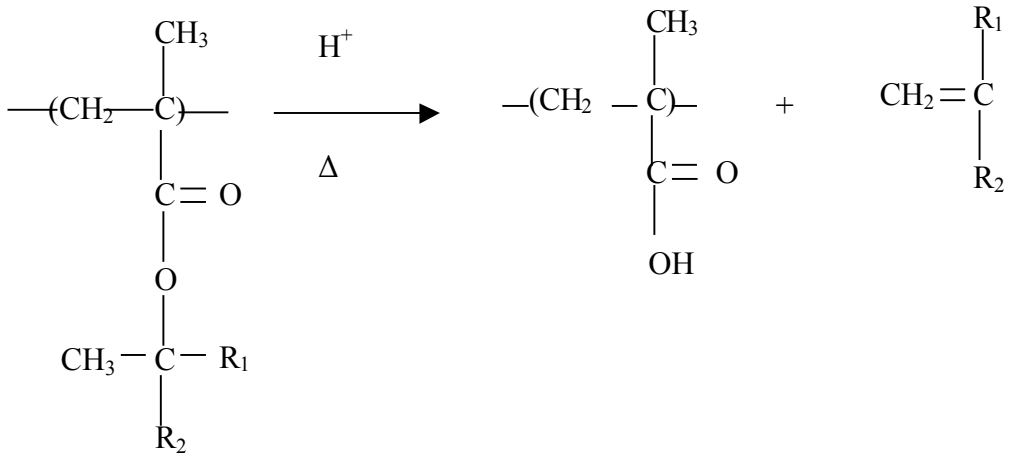
Η σύνθεση συμπολυμερών που περιέχουν παράγωγα του νορβορνανίου και του αδαμαντανίου αποτέλεσε την κύρια ερευνητική προσπάθεια, που ακολουθήθηκε παράλληλα από διαφορετικά εργαστήρια λιθογραφίας [122], προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή αύξηση της αντίστασης κατά την εγχάραξη.

Παρεμποδιστές διάλυσης με υψηλά ποσοστά κυκλοαλειφατικών ομάδων και μικρή περιεκτικότητα σε μόρια με διπλούς δεσμούς, όπως β-στεροειδή, χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή ρητινών με ικανοποιητική αντίσταση στο πλάσμα [123]. Από την άλλη μεριά ο Nakase και οι συνεργάτες του [124], όπως και ο Ushirogouchi και οι συνεργάτες του [125] απέδειξαν ότι οι πολυαρωματικές ομάδες μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για τη βελτίωση του ρυθμού εγχάραξης των ρητινών χωρίς να προσθέτουν σημαντικά στην απορρόφηση του υλικού σε μήκη κύματος ≤193nm, εξαιτίας της βαθυχρωμικής μετατόπισης (red shift) της κορυφής απορρόφησης του βενζολικού δακτυλίου [126].



Σχήμα 27: Πολυμερή που προτάθηκαν ως βασικά συστατικά λιθογραφικών υλικών θετικού τόνου για τα 193 nm. Στα μονομερή κάθε συμπολυμερούς διακρίνουμε την κυκλοαλειφατική ομάδα (αντίσταση κατά την εγχάραξη), μια αλκοολομάδα ή καρβοξυλομάδα (υποβοήθηση στην πρόσφυση), έναν τριτοταγή βουτυλεστέρα (για αντίδραση αποπροστασίας και αλλαγή στη διαλυτότητα).

Στο Σχήμα 27 φαίνονται χαρακτηριστικά παραδείγματα από πολυμερικά υλικά που προτάθηκαν ως βασικά συστατικά φωτοπολυμερικών υλικών θετικού τόνου για τα 193nm. Είναι φανερό ότι πρόκειται κυρίως για συμπολυμερή αποτελούμενα από δύο ή τρία μονομερή. Τα πολυμερή αυτά αναμειγνύονται με φωτοευαισθητοποιητές που παράγουν ισχυρό οξύ (η πιο βασική κατηγορία τέτοιων φωτοευαισθητοποιητών είναι άλατα σουλφωνίου ή ιωδονίου) κατά την έκθεση και λειτουργούν ως υλικά θετικού τόνου με χημεία που, ενδεικτικά για ένα τέτοιου τύπου υλικό, παρουσιάζεται στο Σχήμα 28. Συγκεκριμένα το οξύ καταλύει τη διάσπαση κάποιων υδρόφοβων προστατευτικών ομάδων και οδηγεί στην αποπροστασία όξινων υδροξυλικών ομάδων (δημιουργούνται φαινολικά υδροξύλια ή καρβοξυλικά οξέα). Με τον τρόπο αυτό το πολυμερές γίνεται διαλυτό σε υδατικό διάλυμα βάσης και συνεπώς δίνει θετικού τόνου λιθογραφική συμπεριφορά.



Σχήμα 28: Βασική χημεία υλικών θετικού τόνου που βασίζονται στην αποπροστασία πλευρικών ομάδων (τριτοταγής βουτυλεστέρας).

Σημειώνεται ωστόσο ότι ο ρόλος κάθε ομάδας είναι δύσκολο να πιστοποιηθεί στα συμπολυμερή. Όπως επίσης γίνεται εύκολα αντιληπτό, τέτοια υλικά είναι ιδιαίτερα πολύπλοκα και απαιτείται βελτιστοποίηση τόσο στο πολυμερές, όσο και στο φωτοπολυμερικό υμένιο στο σύνολό του. Και είναι εύκολο να αντιληφθεί κανείς ότι απαιτείται ιδιαίτερα επίπονη προσπάθεια για το φυσικοχημικό χαρακτηρισμό και τη βελτιστοποίηση της λιθογραφικής διεργασίας υλικών αυτής της κατηγορίας. Κατά συνέπεια, ρητίνες, που επιδεικνύουν την κατάλληλη λιθογραφική συμπεριφορά και έχουν ως βάση ομοπολυμερικά υλικά μπορούν να μελετηθούν ευκολότερα και να

χρησιμοποιηθούν ως συστήματα «μοντέλα» για την κατανόηση των πολυπλοκότερων συστημάτων, με στόχο τη βελτιστοποίηση των παραμέτρων τέτοιων υλικών και της διεργασίας τους.

1.3.7.2: Φωτοπολυμερικά υλικά για ακραίο υπεριώδες και ακτίνες Χ.

Στην περιοχή αυτή του φάσματος της ακτινοβολίας φαίνεται πως τα υλικά λιθογραφίας δε θα αποτελούν πρόβλημα, αφού η απορρόφηση πολλών φωτοπολυμερικών υλικών της οπτικής λιθογραφίας κυμαίνεται στα νέα μήκη κύματος σε επιτρεπτά όρια. Έτσι, φωτοπολυμερικά υλικά βασισμένα σε εποξειδωμένα αρωματικά πολυμερή επαναπροτείνονται για λιθογραφία ακραίου υπεριώδους και ακτίνων Χ. Τονίζεται ότι θα προτιμηθούν οι χημικά ενισχυμένες ρητίνες με στόχο να μειωθεί ο απαιτούμενος χρόνος ακτινοβόλησης από την πηγή [127]. Χαρακτηριστικό αντιπρόσωπο αυτών των υλικών αποτελεί η χημικά ενισχυμένη ρητίνη αρνητικού τόνου, που βασίζεται σε πολυμερές εποξειδωμένης νεολάκας, η EPR που συζητήθηκε στην ενότητα 1.3.4.2 (α).

1.3.7.3: Φωτοπολυμερικά υλικά για λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων.

Ένας μεγάλος αριθμός από πολυμερικά υλικά, τα οποία δεν είναι κατάλληλα για οπτική λιθογραφία, εξαιτίας της μικρής τους ευαισθησίας, μπορούν να χρησιμοποιηθούν επιτυχώς για λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων. Χαρακτηριστικός αντιπρόσωπος αυτής της κατηγορίας είναι ο πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) [28], αλλά και η EPR για την εμφάνιση των οποίων όμως χρησιμοποιούνται μίγματα οργανικών εμφανιστών.

Σημειώνεται ότι ο μηχανισμός αντίδρασης αλλαγής διαλυτότητας λόγω της ακτινοβόλησης των υλικών με δέσμη ηλεκτρονίων μπορεί να είναι εντελώς διαφορετικός από τον αντίστοιχο φωτοχημικό μηχανισμό αντίδρασης [2], γεγονός που εξηγεί τις μεγάλες διαφορές ανάμεσα στην ευαισθησία ενός υλικού κατά την έκθεσή του με φως και με δέσμη ηλεκτρονίων.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1: ΧΗΜΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

2.1.1: Διαλύτες

Για την εκτέλεση των πειραμάτων της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω διαλύτες εμπορίου αναλυτικής καθαρότητας.

- Οξεικός εστέρας της 1-μεθόξυ προπανόλης-2 (Propylene Glycol Methyl Ether Acetate, PGMEA, $CH_3COOCH(CH_3)CH_2OCH_3$) της Aldrich Co.
- Μέθυλο ισοβουτυλική κετόνη (Methyl Isobutyl Ketone, MIBK, $(CH_3)_2CHCH_2COCH_3$) της Merck.
- Ισοπροπανόλη (Isopropyl Alcohol, IPA, $CH_3CHOHCH_3$) της Aldrich Co.
- Μεθανόλη (Methanol, CH_3OH) της Aldrich Co (όπως λαμβάνεται από το εμπόριο και αραιωμένη με απιονισμένο νερό σε αναλογίες 1:1 και 1:2).
- Γαλακτικός αιθυλεστέρας (Ethyl-S-lactate, $CH_3CH(OH)COOC_2H_5$) της Aldrich Co.
- Αιθυξυ-αιθανόλη (Ethoxy Ethanol, $CH_3CH_2OCH_2CH_2OH$) της Aldrich Co.
- Υδατικό διάλυμα βάσης AZ Mif 726 (εμπορική ονομασία διαλύματος υδροξειδίου του τετραμεθυλοαμμωνίου, tetramethyl ammonium hydroxide) κανονικότητας 0.26N, όπως λαμβάνεται από το εμπόριο (εταιρία Clariant) και αραιωμένο με απιονισμένο νερό σε διάφορες αναλογίες (1:1, 1:2, 1:3, 1:30 έως και 1:500).

2.1.2: Πολυμερή

- Πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) (poly(methyl methacrylate), PMMA) Elvacite 2041, με μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος MW 350000, της DuPont.
- Πολυ(μεθακρυλικός υδροξυαιθυλεστέρας) (poly(hydroxyethyl methacrylate), PHEMA) με MW 300000, της Aldrich Co.
- Πολυ(μεθακρυλικός υδροξυπροπυλεστέρας) (poly(hydroxypropyl methacrylate), PHPMA) με MW 300000, της Aldrich Co.

  (Τα προηγούμενα υλικά χρησιμοποιήθηκαν χωρίς να υποστούν περαιτέρω επεξεργασία).

- Χρησιμοποιήθηκε το πολυμερές εποξειδωμένης νεολάκας EPIKOTE 164 της Shell. Το πολυμερές αυτό υφίσταται κλασμάτωση (βλ. Παράρτημα Α) [128], οπότε διαχωρίζονται τα μέσου μοριακού βάρους κλάσματά του (EPNOV), για να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές μικρολιθογραφίας.
- Χρησιμοποιήθηκαν πολυμερή παρα-υδροξυστυρενίου (Poly(Hydroxy Styrene), PHS) και μερικώς υδρογονωμένα πολυμερή παρα-υδροξυστυρενίου, που ελήφθησαν από την εταιρία Maruzen. Το πολυμερές N_o 1251M401 ήταν μη υδρογονωμένο, το πολυμερές με στοιχεία PHM-C Lot.9609 ήταν μερικώς υδρογονωμένο (περίπου 9%), ενώ μεγαλύτερος ήταν ο βαθμός υδρογόνωσης του Resin PHM, 4-Vinyl phenol polymer (ή εναλλακτικά του πολυμερούς N_o 1822M401 της Maruzen) (περίπου 14%).

2.1.3: Οργανικά πρόσθετα-Φωτοευαισθητοποιητές

- Ανθρακένιο της Aldrich Co.
- 9-υδροξυμεθυλο ανθρακένιο της Aldrich Co.
- 2-Αμινοανθρακένιο της Aldrich Co.
- Ανθρακενο-9-καρβοξυλικό οξύ της Aldrich Co.
- Αδαμαντάνιο της Aldrich Co.
- Αδαμαντανόλη της Aldrich Co.
- 2-Αδαμαντανόνη της Aldrich Co.
- Καρβοξυλικό οξύ του αδαμαντανίου της Aldrich Co.
- Εξαφθοροαντιμονικό άλας τριφαινυλοσουλφωνίου (SbF_6 Ph_3S) της General Electric.
- Εξαφθοροαντιμονικό 1-(υδρόξυ-3-μεθυλ-φαινυλ) τετρα-υδροθειούχο άλας (MW 593) της Dow Chemical.
- Τροποποιημένα ανθρακένια, τα οποία συντέθηκαν για τους σκοπούς της παρούσας εργασίας και τα οποία θα αναφερθούν αναλυτικά στα αποτελέσματα. Η σύνθεση των νέων αυτών ουσιών έγινε από συνεργαζόμενη ομάδα του Ινστιτούτου Φυσικοχημείας του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος (Καθηγητής κ. Η. Κουλαδούρος, μεταπτυχιακή φοιτήτρια κ. Β. Βιδάλη), ενώ ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός και η αξιολόγησή τους ως προσθέτων σε λιθογραφικά υλικά αποτέλεσε μέρος της παρούσας διατριβής.

Σημειώνεται ότι οι δομές των τροποποιημένων ανθρακενίων δίνονται στον Πίνακα 20, ενώ των υπολοίπων προσθέτων-φωτοευαισθητοποιητών στο Παραρτήμα Γ.

2.1.4: Υποστρώματα

- Δισκία πυριτίου.
- Δισκία χαλαζία.

2.1.5: Παρασκευή διαλυμάτων

Παρασκευάστηκαν διαλύματα πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα, 8% w/w από το πολυμερές σε διαλύτη οξεικό εστέρα της 1-μεθόξυ προπανόλης-2 ή εναλλακτικά σε διαλύτη μέθυλο ισοβουτυλική κετόνη. Για την παρασκευή των διαλυμάτων μετά την ανάμειξη των συστατικών τους απαιτήθηκε ανάδευση για περίπου 24 ώρες με ταυτόχρονη θέρμανση στους 55^{o}C, για να αποφύγουμε ανεπιθύμητες αντιδράσεις.

Παρασκευάστηκαν διαλύματα πολυμεθακρυλικού υδροξυαιθυλεστέρα και πολυμεθακρυλικού υδροξυπροπυλεστέρα με συγκεντρώσεις 10% w/w, σε διαλύτες αιθοξυαιθανόλη και γαλακτικό αιθυλεστέρα. Για την ανάμειξη των συστατικών τους απαιτήθηκε μόνο απλή ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου στους 25^{o}C).

Σε ορισμένα από τα παραπάνω διαλύματα προστέθηκε φωτοευαίσθητη ένωση τριφαινυλοσουλφωνικό εξαφθοροαντιμονικό άλας, σε ποσοστά 13%, 7%, 2% και 1% w/w επί της ποσότητας του πολυμερούς στο διάλυμα, οπότε προέκυψε λιθογραφικό υλικό με συμπεριφορά αρνητικού τόνου.

Σε διαλύματα με βάση τα πολυμερή PMMA και PHEMA προστέθηκαν, σε ποσοστά 5-30% επί της μάζας του πολυμερούς στο διάλυμα, πολυαλυκυκλικοί υδρογονάνθρακες (παράγωγα του αδαμαντανίου, adamantan derivatives) και πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (παράγωγα του ανθρακενίου, anthracene derivatives).

Παρασκευάστηκαν διαλύματα πολυμερούς εποξειδωμένης νεολάκας με περιεκτικότητα 22-30% w/w σε διαλύτη PGMEA, με απλή ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου. Στο διάλυμα προστέθηκε κατά περίπτωση φωτοευαίσθητη ένωση (άλας σουλφωνίου) π.χ. σε ποσοστό 5% w/w επί της ποσότητας του πολυμερούς.

Τέλος, παρασκευάστηκαν διαλύματα όπως στην προηγούμενη περίπτωση, που περιείχαν ως κύριο συστατικό πολυμερές από τη σειρά των PHS ή μίγματά τους με EPNOV σε αναλογίες από 100:0% μέχρι 0:100%.

2.2: ΣΥΣΚΕΥΕΣ-ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

2.2.1: Συστήματα ακτινοβόλησης των υλικών λιθογραφίας.

2.2.1.1: Λυχνία εκκένωσης υδραργύρου-ξένου (Oriel)

Η εν λόγω λυχνία χρησιμοποιείται στην οπτική λιθογραφία σε εργαστηριακό επίπεδο. Παρέχει τη δυνατότητα χρήσης δισκίων μέχρι και 4 ιντσών καθώς και δισκίων ακανόνιστου Σχήματος και διαφορετικού πάχους.

Το όργανο περιλαμβάνει το τροφοδοτικό της λυχνίας, το ρυθμιστή και τον ανιχνευτή της έντασης της ακτινοβολίας, το σύστημα κατόπτρων και το διάφραγμα. Διαθέτει ακόμα σύστημα έκθεσης μαλακής επαφής (soft contact) μάσκας-υποστρώματος. Πρόκειται για μια φορητή μεταλλική ιδιοκατασκευή που αποτελείται από τη βάση έκθεσης πάνω στην οποία τοποθετείται το υπόστρωμα που πρόκειται να εκτεθεί, και μια μηχανική αντλία που δημιουργεί την απαραίτητη υποπίεση για την καλή επαφή μάσκας-υποστρώματος.

Μετά την τοποθέτηση του υποστρώματος, της μάσκας και του κατάλληλου φίλτρου, όπου χρειάζεται (τα ειδικά φίλτρα επιτρέπουν τη διέλευση του συγκεκριμένου μήκους κύματος -ή της περιοχής μηκών κύματος- που χρησιμοποιείται στις εκθέσεις), το υπόστρωμα ακτινοβολείται για χρόνο που προκαθορίζεται μέσω ρυθμιστή ανάλογα με το υλικό που εκτίθεται και την εκάστοτε ισχύ της λυχνίας. Η ισχύς μετράται πριν κάθε ακτινοβόληση και η συνήθης τιμή της είναι περίπου 400W. Η μέτρηση της ισχύος της λυχνίας ανά μονάδα επιφάνειας (ακτινομετρία), πραγματοποιείται με τη βοήθεια ειδικής συσκευής (International Light 1700) που διαθέτει κατάλληλους αισθητήρες και φίλτρα.

Η ενέργεια της ακτινοβολίας προκύπτει αν πολλαπλασιάσουμε τη μετρούμενη ισχύ με το χρόνο έκθεσης, δηλαδή ισχύει η σχέση :

$$E=P\,\Delta t, \qquad (13)$$

Όπου:

E= η ενέργεια της ακτινοβολίας ανά μονάδα επιφάνεια (συνήθης μονάδα $\frac{1mJ}{cm^2}$)

P= η ισχύς ανά μονάδα επιφάνεια (συνήθης μονάδα $\frac{1mW}{cm^2}$)

Δt= ο χρόνος ακτινοβόλησης (σε sec).

2.2.1.2: Σύστημα έκθεσης με δέσμη ηλεκτρονίων, EBPG 3 (Leica)

Πρόκειται για ένα σύστημα διανυσματικής σάρρωσης, δωρεά της εταιρείας Photronics στο Ινστιτούτο Μικροηλεκτρονικής (εγκαταστάθηκε το 1998 και τέθηκε σε λειτουργία το 1999). Χρησιμοποιείται κυρίως για την εκτίμηση της διακριτικής ικανότητας φωτοπολυμερικών υλικών και για εφαρμογές στη νανοτεχνολογία.

Η ηλεκτρονική δέσμη έχει σταθερό Σχήμα (γκαουσιανή δέσμη) και κατευθύνεται στις επιθυμητές περιοχές (διανυσματική σάρρωση). Το μέγεθος του βήματος σάρρωσης (beam step size) κυμαίνεται μεταξύ 0.02 και 1.0μm. Το μέγιστο πεδίο σάρρωσης (scanfield) είναι 1.6×1.6mm στα 20keVκαι 0.8×0.8mm στα 50keV με ακρίβεια ευθυγράμμισης μεταξύ διαδοχικών εκθέσεων (overlay accuracy) 80nm και μέγιστη διαδρομή βηματικών κινήσεων (table movement range) 132mm σε X και Y άξονες.

Το ηλεκτρόδιο παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων αποτελείται από νήμα εξαβοριούχου λανθανίου (LaB_6) ή βολφραμίου (W). Η συχνότητα έκθεσης (writing speed) κυμαίνεται μεταξύ 0.1 και 10MHz. Η διακριτική ικανότητα του οργάνου εξαρτάται από τη διάμετρο της δέσμης που είναι μεταβαλλόμενη με ελάχιστη τιμή τα 25nm στα 50keV. Η ελάχιστη δομή (διακριτική ικανότητα) που μπορεί να αποτυπωθεί στο φωτοπολυμερές είναι μικρότερη των 100nm.

Το όργανο διαθέτει 10 δειγματοφορείς στο χώρο του δείγματος με ακρίβεια μετακίνησης 0.1μm. Ο χρόνος φόρτωσης/εκφόρτωσης του δείγματος είναι μικρότερος των 5 λεπτών. Παρέχεται η δυνατότητα έκθεσης μασκών, δισκίων (Si, GaAs) διαμέτρου μέχρι 5 ίντσες (ακόμα και δισκίων ακανόνιστου Σχήματος και διαφορετικού πάχους).

2.2.1.3: Σύστημα έκθεσης με ακτινοβολία λέιζερ (Exitech Series 8000 193nm Microstepper).

Τέτοιο σύστημα βρίσκεται εγκατεστημένο στο Central Microstructure Laboratory του Rutherford Appleton Laboratory στην Αγγλία, όπως και στο Centre National des Etudes de Telecommunication (C.N.E.T.) στη Γαλλία. Αποτελείται από την πηγή ακτινοβολίας βαθέος υπεριώδους (ArF excimer laser), το σύστημα φακών που συμπιέζουν ομοιογενώς τη δέσμη φωτός και τη στήλη των οπτικών προβολής της μάσκας πάνω στην επιφάνεια του φωτοπολυμερικού υμενίου. Τα καταδιοπτρικά συστήματα έκθεσης λειτουργούν με σάρρωση και βηματισμό. Το αριθμητικό άνοιγμα είνα NA=0.5 και η

μάσκα προβάλλεται υπό σμίκρυνση κατά 10 φορές.Η επιφάνεια του δισκίου που εκτίθεται τελικά είναι 4 mm×mm.

Το σύστημα περιλαμβάνει επίσης βάση γρανίτη όπου τοποθετούνται τα δισκία και συγκρατούνται με τη βοήθεια κενού (η βάση μπορεί να δεχτεί δισκία 6 ή 8 ιντσών), διαγνωστικά συτήματα της δέσμης, τα οποία προσδιορίζουν το ακριβές μήκος κύματος του laser κατά τη διάρκεια της έκθεσης, όπως επίσης και τη σταθερότητά του και άλλες παραμέτρους, ώστε να εξασφαλίζεται η αναπαραγωγισιμότητα της δόσης έκθεσης. Τέλος, διαθέτει ηλεκτρονικό υπολογιστή με κατάλληλο λειτουργικό σύστημα σε Windows, που επιτρέπει απλό χειρισμό και αυτοματοποιημένη λειτουργία του συστήματος του stepper με προκαθορισμένες παραμέτρους (δόση και χρόνος έκθεσης, εστιακή απόσταση, ακριβής θέση του δισκίου που εκτίθεται), οι οποίες καταχωρούνται στη μνήμη του υπολογιστή για κάθε έκθεση.

2.2.2: Συστήματα εγχάραξης

2.2.2.1: Εγχαράκτης πλάσματος (Reactive Ion Etcher, RIE-Nextral Alcatel NE330)

Το εν λόγω σύστημα προορίζεται για εγχάραξη υλικών όπως πυρίτιο, νιτρίδιο και οξείδιο του πυριτίου και φωτοπολυμερή. Η εγχάραξη γίνεται με χρήση αερίου σε χαμηλή πίεση (5-100mTorr) στο οποίο προκαλείται ηλεκτρική εκκένωση πλάσματος με εφαρμογή RF (Radio Frequency) τάσης. Η τάση επιταχύνει τα ιόντα και επιτυγχάνει έντονο βομβαρδισμό, εξασφαλίζοντας εγχάραξη με κατάλληλη ανισοτροπία και εκλεκτικότητα.

Ο θάλαμος διεργασιών έχει εσωτερική διάμετρο 420 mm και είναι κατασκευασμένος από αλουμίνιο. Η κάθοδος (διαμέτρου 330 mm) καλύπτεται από ένα δίσκο χαλαζία, όπου τοποθετούνται τα προς εγχάραξη δείγματα, για να αποφευχθεί οποιαδήποτε ρύπανση από το ατσάλι της καθόδου. Πάνω από την κάθοδο τοποθετείται το ηλεκτρόδιο της ανόδου (διαμέτρου 300 mm), που είναι γειωμένο και σε ρυθμιζόμενη απόσταση από την κάθοδο. Το πλάσμα δημιουργείται μετά την εφαρμογή τάσης RF (13.56 MHz) στην κάθοδο.

Επειδή τα δείγματα θερμαίνονται κατά τη διάρκεια της εγχάραξης, το ηλεκτρόδιο ψύχεται, για να περιοριστεί η αύξηση της θερμοκρασίας. Τα αέρια των διεργασιών τροφοδοτούνται στο θάλαμο μέσα από την άνοδο. Κάτω από το θάλαμο διεργασιών

βρίσκεται το αντλητικό σύστημα που επιτρέπει την εκκένωση των αερίων και των προιόντων των αντιδράσεων, οι οποίες λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της εγχάραξης, συμμετρικά γύρω από την κάθοδο. Η συμμετρική ροή των αερίων στο θάλαμο μέσα από την άνοδο και η συμμετρική άντληση του θαλάμου γύρω από την κάθοδο εξασφαλίζουν την ομοιομορφία της εγχάραξης.

Το αντλητικό σύστημα αποτελείται από μια μηχανική και μια τυρβομοριακή αντλία (turbomolecular pump) που εξασφαλίζει κενό μέχρι 10^{-6} mbar και μεγάλους ρυθμούς άντλησης στις χρησιμοποιούμενες συνθήκες πίεσης. Η πίεση ρυθμίζεται σε επιθυμητές τιμές από το ποτενσιόμετρο πίεσης και διατηρείται σταθερή ανεξάρτητα της ροής των εισαγομένων αερίων με τη βοήθεια ρυθμιστικής βαλβίδας. Για την εισαγωγή των αερίων διατίθενται τρεις ρυθμιστές ροής για τα αέρια SF_6, CHF_3 και O_2.

Στη συχνότητα εναλλασσόμενης τάσης που λειτουργεί ο εγχαράκτης απαιτείται ένα δίκτυο προσαρμογής, για να ελαχιστοποιεί την ανακλώμενη ισχύ προς την πηγή . Το δίκτυο περιλαμβάνει μια σταθερή επαγωγή και δύο μεταβλητούς πυκνωτές. Η μέγιστη ισχύς της γεννήτριας είναι 600W.

2.2.3: Όργανα χαρακτηρισμού δομών

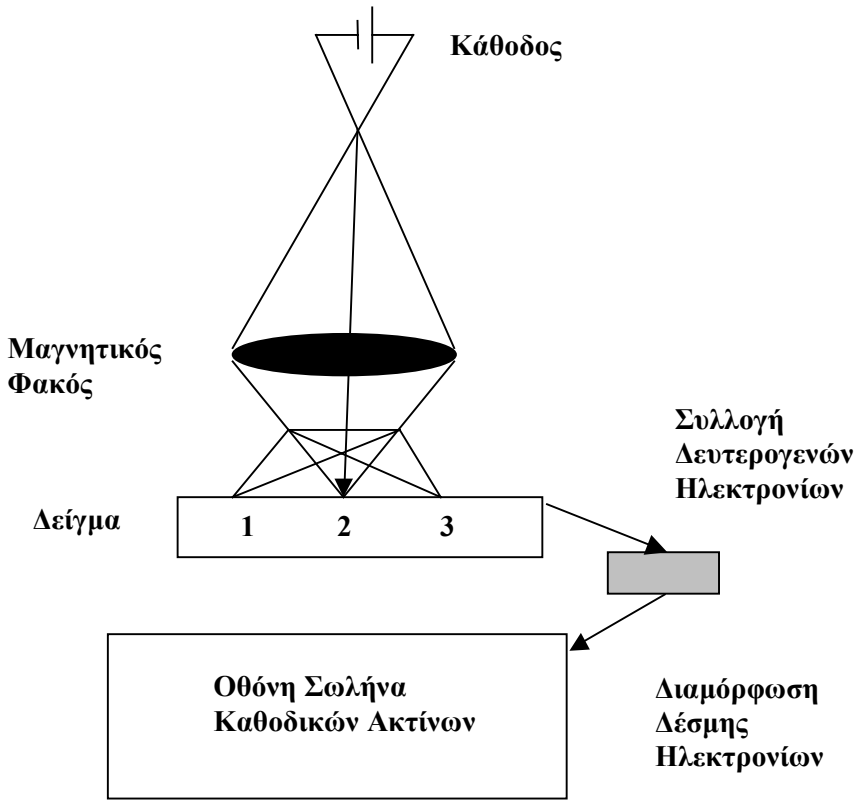
2.2.3.1: Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM)

Στο SEM τα ηλεκτρόνια παράγονται σε θερμαινόμενο νήμα, που έχει διαστάσεις λεπτής ακίδας, επιταχύνονται με τη χρήση κατάλληλου πεδίου, δέχονται την επίδραση ενός μαγνητικού φακού και στη συνέχεια προσπίπτουν στο υπό παρατήρηση αντικείμενο, οπότε προκαλούν την εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων, τα οποία χρησιμοποιούνται για τη διαμόρφωση της εικόνας.

Συγκεκριμένα, με την επίδραση του μαγνητικού φακού μειώνεται η διατομή της δέσμης των ηλεκτρονίων, που εστιάζεται αρχικά σε ένα σημείο του προς παρατήρηση δείγματος και, στη συνέχεια, με την επίδραση κατάλληλων πεδίων, σαρώνει όλο το αντικείμενο από αριστερά προς δεξιά, όπως φαίνεται στο Σχήμα 29, όπου παρουσιάζονται τρία διαδοχικά σημεία της εστιασμένης δέσμης (1,2,3). Όταν η δέσμη φτάσει στο δεξιό άκρο του αντικειμένου επανέρχεται αριστερά, αλλά κατά μία βαθμίδα χαμηλότερα, και συνεχίζεται η σάρωση σε σειρές, όπως ακριβώς συμβαίνει με την πληκρολόγηση ενός κειμένου σε έναν υπολογιστή ή μια γραφομηχανή.

Τα βασικά μέρη που αποτελούν το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι:

Η "κολώνα" της δέσμης των ηλεκτρονίων, όπου παράγεται και εστιάζεται πάνω στο δείγμα η δέσμη των ηλεκτρονίων. Το θερμαινόμενο νήμα (δηλαδή η "πηγή" των ηλεκτρονίων) είναι συνήθως κατασκευασμένο από βολφράμιο, εκτός κι αν απαιτείται μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα, οπότε χρησιμοποιείται εξαβοριούχο λανθάνιο (LaB_6).



Σχήμα 29: Βασικά μέρη και αρχή λειτουργίας του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης.

Ο θάλαμος του δείγματος, στην πόρτα του οποίου βρίσκεται η ειδική βάση στην οποία τοποθετείται το δείγμα. Υπάρχουν τρεις δυνατότητες κίνησης του δείγματος: μετακίνηση στους τρεις άξονες συντεταγμένων (x,y,z), επίπεδη περιστροφή κατά γωνία θ (μέχρι 360^o) και κλίση μέχρι 90^o. Ο έλεγχος των κινήσεων του δείγματος γίνεται από το χειριστήριο, που βρίσκεται ακριβώς έξω από το θάλαμο του δείγματος ή, στα πιο εξελιγμένα μοντέλα SEM, με τη χρήση joysticks ή ειδικού software.

Το αντλητικό σύστημα. Η καλή λειτουργία του μικροσκοπίου εξαρτάται από το βαθμό του υψηλού κενού που επιτυγχάνεται, που ανέρχεται σε 10^{-4}-10^{-6} Torr, ενώ μπορεί να

μειωθεί όταν χρησιμοποιείται νήμα LaB_6. Το κενό επιτυγχάνεται με τη χρήση μιας αντλίας turbo και μιας μηχανικής, που υποστηρίζει την turbo.

Το χειριστήριο, που στα πιο εξελιγμένα μοντέλα SEM έχει αντικατασταθεί από ειδικό software. Από εδώ ρυθμίζονται οι παράμετροι που παίζουν σημαντικό ρόλο στη μέγιστη διακριτική ικανότητα του μικροσκοπίου και, συνεπώς, στην επίτευξη της βέλτιστης εικόνας.

Ολοκληρώνοντας, πρέπει να σημειώσουμε ότι οι μικρογραφίες των δομών, οι οποίες αποτυπώθηκαν πάνω στην επιφάνεια των πολυμερικών υμενίων που αναπτύχθηκαν στα πλαίσια της ερευνητικής προσπάθειας, που παρουσιάζεται στην παρούσα εργασία, είναι από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρρωσης Philips 515 του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών (ΕΚΕΦΕ, Δημόκριτος).

2.2.3.2: Όργανο μέτρησης πάχους των υμενίων, Sloan Dektak IIA (Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών, ΕΚΕΦΕ, «Δημόκριτος»)

Το προφιλόμετρο ακίδας αποτελείται από δύο τμήματα:

Το χώρο του δείγματος, όπου υπάρχουν η ακίδα μέτρησης, τα αισθητήρια όργανα και η κάμερα. Εδώ τοποθετείται το δείγμα με την επιφάνειά του απόλυτα κάθετη στον άξονα της ακίδας. Ο χώρος αυτός είναι προστατευμένος από ρεύματα αέρα για την αποφυγή σφαλμάτων στη μέτρηση του πάχους. Για τη μέτρηση πάχους είναι απαραίτητη η δημιουργία ενός βήματος, οπότε κάθε φορά που η ακίδα συναντάει το βήμα (ή οποιαδήποτε μεταβολή στο επίπεδο της επιφάνειας του δείγματος) προξενείται μια αλλαγή στο σήμα (χωρητικού ή επαγωγικού χαρακτήρα) που είναι ενδεικτική του ύψους του βήματος (ή της όποιας μεταβολής). Ειδικά για τα φωτοπολυμερή η τεχνική που κατά κανόνα εφαρμόζεται είναι η δημιουργία μιας χαραγής πάνω στο υμένιο, οπότε η ακίδα σαρρώνει το υμένιο σε διεύθυνση κάθετη στη χαραγή. Με την τεχνική αυτή και με ακίδα μέσης διαμέτρου κεφαλής (12μm, σφάλμα μέτρησης 1nm) μπορούν να μετρηθούν με ευκολία υμένια ελάχιστου πάχους 10nm).

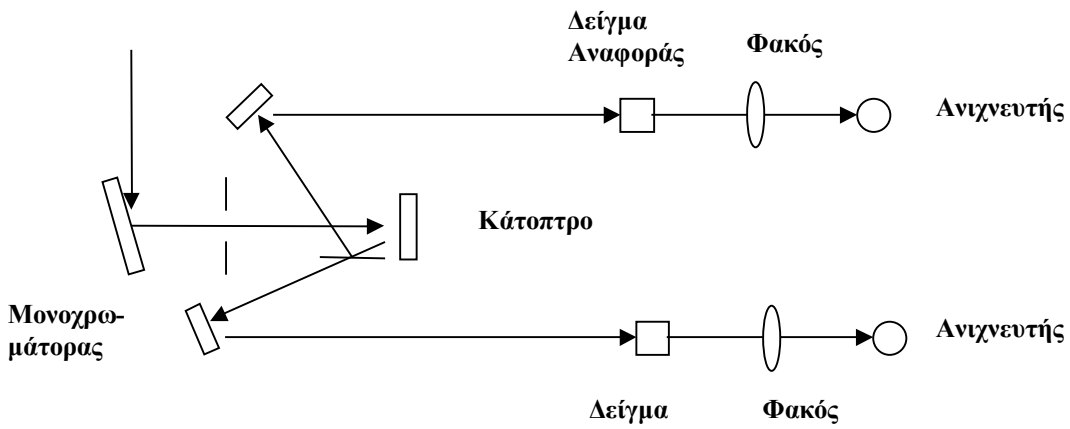
Τον υπολογιστή, μέσω του οποίου επιλέγεται το πρόγραμμα λειτουργίας του οργάνου με τις κατάλληλες παραμέτρους (καθορίζεται το στυλ του βήματος, το μήκος και η ταχύτητα της σάρρωσης, η πίεση της ακίδας) και δίνονται οι εντολές για τη σάρρωση του δείγματος, την ευθυγράμμιση των σημείων αναφοράς των προφίλ πάχους του δείγματος, και τελικά, την εύρεση του πάχους του δείγματος από τη διαφορά ύψους ανάμεσα στο σημείο αναφοράς και στο σημείο που γίνεται η μέτρηση.

2.2.4: Όργανα φυσικοχημικού χαρακτηρισμού

2.2.4.1: Φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) Lambda 40.

Πρόκειται επίσης για φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης με φασματική περιοχή σάρρωσης 170-700nm, το οποίο διαθέτει ένα οπτικό σύστημα, που λειτουργεί αποκλειστικά με τη χρήση κατόπτρων (χωρίς φακούς). Όλα τα οπτικά μέρη του οργάνου καλύπτονται από ένα στρώμα οξειδίου του πυριτίου για μεγαλύτερη αντοχή. Ο μονοχρωμάτορας είναι ένα ολογραφικό κοίλο πλέγμα, το κέντρο του οποίου καλύπτεται από 1053 γραμμές ανά χιλιοστόμετρο. Η φασματική περιοχή λειτουργίας του οργάνου καλύπτεται από λυχνία δευτερίου (που καλύπτει την περιοχή του υπεριώδους) και λυχνία αλογόνου (η οποία εκπέμπει στην περιοχή του ορατού). Με κατάλληλο σύστημα από κάτοπτρα επιτρέπεται κάθε φορά να φτάνει στο μονοχρωμάτορα, και συνεπώς στο δείγμα, μόνο το ένα είδος της ακτινοβολίας. Η αλλαγή στην πηγή της ακτινοβολίας γίνεται αυτόματα, καθώς ο μονοχρωμάτορας περιστρέφεται.

Στο Σχήμα 30 φαίνεται η πορεία της δέσμης της ακτινοβολίας μετά από το πέρασμά της από το μονοχρωμάτορα, όπου παράγεται ένα φάσμα. Ανάλογα με την κλίση του μονοχρωμάτορα, τμήμα του φάσματος ανακλάται προς το κάτοπτρο, όπου και πάλι ανακλάται, και στη συνέχεια το 50% αυτής της ακτινοβολίας φτάνει τελικά στο θάλαμο του δείγματος (όπου, αφού περάσει από το δείγμα ανιχνεύεται από μια φωτοδίοδο) και το υπόλοιπο 50% φτάνει τελικά στο θάλαμο που βρίσκεται το δείγμα αναφοράς.



Σχήμα 30: Οπτική διαδρομή για το φασματοφωτόμετρο ορατού-υπεριώδους (Vis-UV) Lambda 40.

2.2.4.2: Φασματοφωτόμετρο υπερύθρου FTIR, Manga IR Spectrometer 550 Nicolet (Ινστιτούτο Φυσικοχημείας, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος).

Ο συγκεκριμένος τύπος είναι απλής δέσμης με φασματική περιοχή σάρρωσης 4000-400cm^{-1}. Τα κύρια τμήματά του είναι η πηγή ακτινοβολίας, ο ενισχυτής και ο ηλεκτρονικός υπολογιστής με το ιδιαίτερα εξελιγμένο λειτουργικό σύστημα που επιτρέπει τη γρήγορη και εύκολη αποτίμηση του φάσματος. Μερικές από τις παραμέτρους που ρυθμίζονται μέσω του ηλεκτρονικού υπολογιστή είναι η ευθυγράμμιση της φωτεινής δέσμης, το εύρος του φάσματος, η ταχύτητα σάρρωσης, η υψηλή ή χαμηλή ανάλυση (πριν τη λήψη του φάσματος) και η αυτόματη διόρθωση της γραμμής βάσης, η ρύθμιση του 100% της διαπερατότητας, η αυτόματη εύρεση κορυφών (μετά τη λήψη του φάσματος).

2.2.4.3: Φασματόμετρο μάζας, Platform II Micromass ((Ινστιτούτο Φυσικοχημείας, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος).

Πρόκειται για όργανο που διαθέτει ένα μεγάλο πλήθος από λειτουργίες εισόδου, όπως αέρια και υγρή χρωματογραφία (GC και LC), και τεχνικές ιοντισμού, όπως πρόσκρουση ηλεκτρονίων (electron impact, EI), ψεκασμό ηλεκτρονίων (electrospray, ESP) κλπ. Μια σχηματική παράσταση της αρχής λειτουργίας του οργάνου φαίνεται στο Σχήμα 31. Ο έλεγχος του οργάνου γίνεται μέσω του συστήματος δεδομένων MassLynx NT^{TM}, το οποίο χρησιμοποιεί γραφικά σε περιβάλλον Windows NT, και παρέχει τη δυνατότητα στο χρήστη να επεμβαίνει άμεσα, πραγματοποιώντας ρυθμίσεις σε κάθε λειτουργία του φασματομέτρου, του οποίου τα βασικά μέρη είναι τα εξής:

Δύο τυρβομοριακές αντλίες, που δημιουργούν το απαραίτητο υψηλό κενό, η μια στην περιοχή του αναλυτή μαζών και η άλλη στην περιοχή της πηγής.

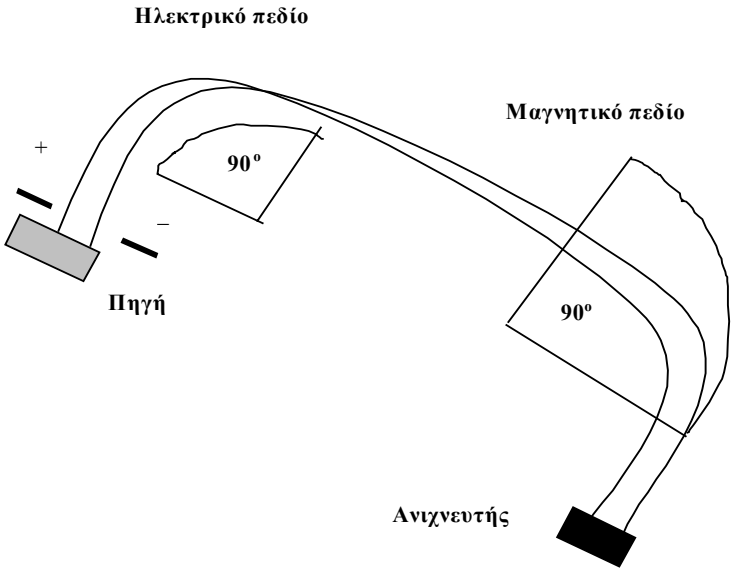
Μηχανικές (περιστροφικές) αντλίες, οι οποίες υποστηρίζουν τη λειτουργία των τυρβομοριακών αντλιών.

Η πηγή, όπου παράγονται τα ιοντισμένα θραύσματα, είτε μέσω συγκρούσεων με τα ηλεκτρόνια, είτε με χημικές μεθόδους ιοντισμού.

Το ηλεκτρόδιο εισόδου των στερεών, όπου τοποθετείται η ειδική κάψουλα, που περιέχει τη στερεή ουσία διαλυμένη σε ιδιαίτερα πτητικό διαλύτη. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνει, τα μόρια της ουσίας εξατμίζονται και διοχετεύονται στο χώρο της πηγής, όπου και ιοντίζονται.

Ο αναλυτής μαζών, που είναι ιδιαίτερα υψηλής απόδοσης και διαθέτει ειδικό φίλτρο για την προστασία του από την εξωτερική μόλυνση. Τα ιόντα που διαπερνούν τον αναλυτή

ανιχνεύονται από ένα σύστημα ανίχνευσης Dynolite^{TM}. Το ρεύμα των ιόντων που συλλέγονται ενισχύεται από φωτοδίοδο, που λειτουργεί με πολύ χαμηλό θόρυβο και κέρδος 10^5.



Σχήμα 31: Σχηματική παράσταση της πορείας των ιοντισμένων θραυσμάτων σε ένα φασματόμετρο μάζας διπλής εστίασης.

2.2.5: Άλλα χρησιμοποιηθέντα όργανα

Εκτός των οργάνων που περιγράφησαν ανωτέρω στα πλαίσια της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκαν επίσης:

Ειδικές θερμαινόμενες πλάκες (hotplate) για θέρμανση των υμενίων πριν και μετά (όταν χρειαζόταν) την έκθεσή τους. Ενίοτε οι θερμάνσεις έγιναν σε ειδικό φούρνο με συνθήκες κενού.

Περιστροφικός επιστρωτής (spin coater), για επίστρωση υμενίων πάνω σε δισκίο από διάλυμα του φωτοπολυμερούς. Στη διάρκεια της επίστρωσης το δισκίο συγκρατειται με υποπίεση (η οποία προκαλείται με τη χρήση μηχανικής αντλίας κενού) πάνω σε αυτοπεριστρεφόμενη κεφαλή ειδικού περιστροφέα. Η όλη διάταξη συμπληρώνεται μ' έναν πίνακα οργάνων ελέγχου λειτουργίας και ένα ποδοστήρα εκκίνησης και τερματισμού ανάγκης.

Διαφορικό Θερμιδόμετρο Σάρωσης (Differential Scanning Calorimeter, DSC). Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι το 910 DSC της εταιρίας Du Pont (Ινστιτούτο Φυσικοχημείας, Δημόκριτος). Η βαθμονόμηση του οργάνου γίνεται με βάση τη θερμοκρασία τήξης πρότυπου δείγματος Ινδίου (T_g: 156,6^{o}C).

2.3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

2.3.1: Τεχνικές λιθογραφίας

2.3.1.1: Τυπική λιθογραφική διαδικασία.

Επίστρωση φωτοπολυμερικών υμενίων με απόχυση κάθε φορά μέρους του διαλύματος του πολυμερούς στο προς επίστρωση δισκίο και περιστροφή του δισκίου μέσω μηχανικού περιστροφέα στις 4000 στροφές ανά λεπτό (rpm), για περίπου 30 sec.

Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ότι οι επιστρώσεις των υμενίων γίνονται πάνω σε δισκία πυριτίου τριών ή τεσσάρων ιντσών κατά περίπτωση. Τέλος, για ορισμένες εφαρμογές (κυρίως για φασματοσκοπία UV) τα υμένια επιστρώνονται σε δισκία χαλαζία (quartz).

Θέρμανση μετά την επίστρωση. Λόγω της συγκεκριμένης τεχνικής που χρησιμοποιείται για την επίστρωση ένα μεγάλο ποσοστό διαλύτη εξατμίζεται στον πολύ μικρό χρόνο που διαρκεί η επίστρωσή του (20-30 sec), με συνέπεια οι πολυμερικές αλυσίδες να μην προλαβαίνουν να διευθετηθούν καλά. Συνέπεια αυτού είναι ότι επιπλέον ελεύθερος όγκος δημιουργείται στο φιλμ. Αυτός ο ελεύθερος όγκος περιορίζεται στη διάρκεια της θέρμανσης που ακολουθεί την επίστρωση (Post aplly Bake ή Prebake, PB). Η θερμοκρασία του PB διαφέρει για τα διαφορετικά φωτοπολυμερικά υμένια και επιλέγεται στο θερμοκρασιακό διάστημα ανάμεσα στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g και τη θερμοκρασία θερμικής αποικοδόμησης T_d του πολυμερούς.

Όλα τα PB έγιναν με τοποθέτηση των υμενίων πάνω σε θερμαινόμενη πλάκα (hotplate) σε θερμοκρασιακό εύρος 70-160^oC και είχαν διάρκεια 1-5min, ανάλογα με το φωτοπολυμερές.

Τα φωτοπολυμερικά υμένια της δεύτερης κατηγορίας (τύπου εποξειδωμένης νεολάκας σε μίγματα ή μη με πολυ-υδροξυστυρένια) μετά την επίστρωσή τους θερμάνθηκαν στους 110^oC για 5 min.

Έκθεση σε φως κατάλληλου μήκους κύματος ή σε δέσμη ηλεκτρονίων. Στις εκθέσεις με φως ενίοτε χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα στενής περιοχής διαπερατότητας γύρω στα 254nm και 248nm. Σε όλες τις περιπτώσεις ακτινοβολήθηκαν καθορισμένες περιοχές των υμενίων, αφού χρησιμοποιήθηκε μάσκα, το σχήμα της οποίας αποτυπώθηκε στα θετικού τόνου υλικά (ενώ το αντίστροφο του σχήματος της μάσκας αποτυπώθηκε στα αρνητικού τόνου υλικά).

Θέρμανση μετά την έκθεση (Post Exposure Bake, PEB), μόνο για τα υλικά χημικής ενίσχυσης, κατά τη διάρκεια της οποίας λαμβάνει χώρα ουσιαστικά η αντίδραση αλλαγής της διαλυτότητας με συμμετοχή του οξέος που έχει παραχθεί κατά την έκθεση των υλικών.

Για τα υμένια με βάση ακρυλικά πολυμερή η θέρμανση μετά την έκθεση έγινε πάνω σε θερμαινόμενη πλάκα, σε θερμοκρασίες από 90-130^{o}C και για χρόνους 2-5min, ανάλογα με το δείγμα.

Για τα υμένια με βάση πολυμερές τύπου νεολάκας ή μίγματά του με PHS τα PEB έγιναν πάνω σε θερμαινόμενη πλάκα επίσης, στους 90-130^{o}C για 1-5 min.

Εμφάνιση (development), μέσω εμβάπτισης των υμενίων σε κατάλληλα επιλεγμένο διάλυμα και για αυστηρά καθορισμένο χρόνο (τυπικοί χρόνοι εμφάνισης 1-4 min).

Για τα υλικά με βάση PMMA ως κατάλληλοι εμφανιστές επιλέχτηκαν μίγματα MIBK:IPA (methyl isobutyl ketone:isopropanol) σε αναλογία από 1:3 έως 3:1.κατά περίπτωση Η εμφάνιση είχε συνήθως διάρκεια 1,5 min και ολοκληρώθηκε με έκπλυση του υμενίου με IPA και στέγνωμα σε ροή αζώτου.

Για τα υμένια θετικού τόνου με βάση PHEMA και PHPMA ως εμφανιστής χρησιμοποιήθηκε ήπιο υδατικό διάλυμα βάσης (AZ Mif 726) ή αραιωμένο με απιονισμένο νερό σε αναλογίες από 1:1 έως 1:30 κατά περίπτωση και για χρόνο περίπου 1,5min. Οι εκπλύσεις έγιναν με απιονισμένο νερό (DI H_2O) και η διαδικασία ολοκληρώθηκε με στέγνωμα σε ροή αζώτου.

Για τα προηγούμενα υλικά που περιείχαν και φωτοευαισθητοποιητή, ως εμφανιστής επιλέχτηκε η μεθανόλη ή μεθανόλη αραιωμένη με απιονισμένο νερό (DI H_2O) σε αναλογία 1:1, στην οποία εμβαπτίσθηκαν για 1min και στη συνέχεια έγινε έκπλυσή τους με νερό και στέγνωμα όπως και προηγουμένως.

Τέλος, η εμφάνιση των υμενίων με βάση EPR και μίγματά της με PHS έγινε με PGMEA για 1,5 min και η έκπλυσή τους με IPA.

2.3.1.2: Καμπύλες αντίθεσης (ή ευαισθησίας) των υλικών.

Στη συνέχεια περιγράφεται τυπικό πείραμα κατασκευής μιας καμπύλης ευαισθησίας (ή καμπύλης αντίθεσης) του υλικού, απ’ όπου υπολογίζονται σημαντικές παράμετροι, όπως η ευαισθησία και η αντίθεσή του.

Μετράμε το πάχος του υλικού που έχει απομείνει σε κάθε περιοχή του υμενίου που ακτινοβολήθηκε και στη συνέχεια το κανονικοποιούμε, διαιρώντας με το αρχικό πάχος του υμενίου. Για κάθε περιοχή του υμενίου υπολογίζουμε τη δόση της ακτινοβολίας

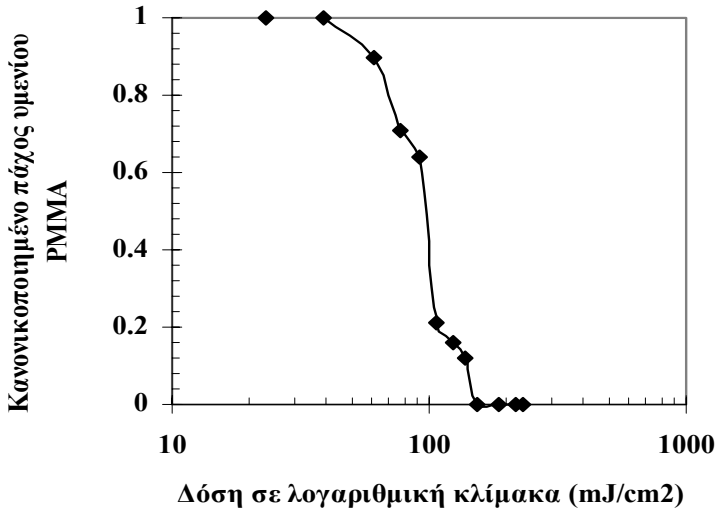
που δέχτηκε σε μονάδες mJ/cm^2, πολλαπλασιάζοντας την ένταση της προσπίπτουσας δέσμης φωτός με το χρόνο ακτινοβόλησης (βλ. εξίσωση 10). Σημειώνεται ότι η ένταση της ακτινοβολίας ορισμένου μήκους κύματος μετράται με τη βοήθεια ειδικού ακτινομέτρου και έχει μονάδες mW/cm^2.

Ως παράδειγμα παρατίθεται η περίπτωση υμενίου πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα που ακτινοβολήθηκε σε προκαθορισμένες περιοχές, μέσω μάσκας, με φως στην περιοχή 200-254nm (χρησιμοποιήθηκε φίλτρο με ευρεία περιοχή διαπερατότητας). Το αρχικό πάχος του υμενίου ήταν 7700 A^o, ενώ η ένταση της ακτινοβολίας που μετρήθηκε ήταν 0.077 mW/cm^2. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον Πίνακα 4, ενώ η καμπύλη αντίθεσης που κατασκευάστηκε από αυτά φαίνεται στο Σχήμα 32. Σημειώνουμε ότι στον άξονα των δόσεων (οριζόντιος άξονας) χρησιμοποιείται λογαριθμική κλίμακα.

Πίνακας 4: Λιθογραφική συμπεριφορά υμενίων πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα.

Χρόνοι έκθεσης (sec)	Εναπομείναν πάχος υμενίου PMMA (A^o).	Δόση ακτινοβολίας (mJ/cm^2)	Κανονικοποιημένο πάχος υμενίου PMMA (A^o).
300	7700	23.1	1
500	6900	38.5	0.9
1000	5500	77	0.71
1200	4900	92.4	0.64
1400	1600	107.8	0.21
1600	1200	123.2	0.16
1800	900	138.6	0.12
2000	0	154	0
2400	0	184.8	0
2800	0	215.6	0
3000	0	231	0

Η ευαισθησία του υλικού καθορίζεται από την τμή της δόσης καθαρισμού, η οποία πρακτικά αντιστοιχεί στο σημείο τομής της καμπύλης με τον οριζόντιο άξονα. Η αντίθεση του υλικού προσδιορίζεται από την κλίση της παραπάνω καμπύλης σε σημείο της κοντά στο σημείο καθαρισμού. Διευκρινίζεται ότι η παραπάνω καμπύλη είναι αντιπροσωπευτική για θετικού τόνου υλικά λιθογραφίας. Αντίστοιχα μπορεί να προκύψουν οι καμπύλες αντίθεσης των αρνητικών υλικών λιθογραφίας.



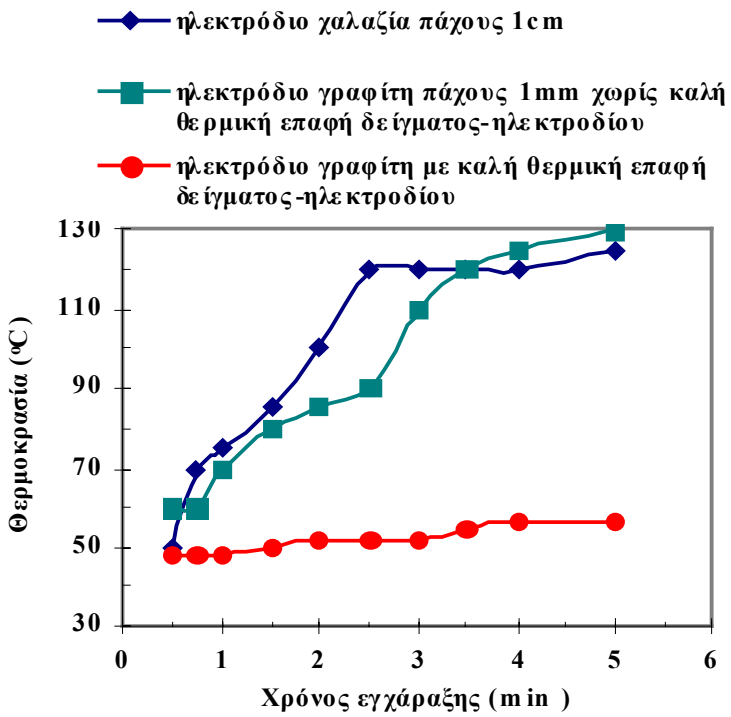
Σχήμα 32: Καμπύλη αντίθεσης του πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα μετά από έκθεσή του με υπεριώδες φως.

2.3.2: Τεχνική εγχάραξης.

Μετά το στάδιο της έκθεσης οι λιθογραφικές διεργασίες συνεχίζονται με την εγχάραξη των υλικών για την αποτύπωση του Σχήματος της μάσκας (ή του αντίστροφου) πάνω στο ημιαγώγιμο υπόστρωμα. Όλες οι εγχαράξεις έγιναν στον εγχαράκτη πλάσματος RIE NE330 του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής με πλάσμα O_2 και SF_6. Τα προς εγχάραξη υμένια επιστρώθηκαν σε δισκία πυριτίου τεσσάρων ιντσών και, αφού μετρήθηκε το αρχικό τους πάχος με τη χρήση προφιλομέτρου, τοποθετήθηκαν (ένα κάθε φορά) στο κέντρο του ηλεκτροδίου χαλαζία του θαλάμου του εγχαράκτη, οπότε ακολούθησε η διαδικασία της εγχάραξής τους. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας η πίεση του θαλάμου καθορίστηκε στα 10mTorr, η ισχύς στα 400W, ενώ η ροή του αερίου ήταν 50sccm, όταν επρόκειτο για O_2 και 25sccm, όταν επρόκειτο αντίστοιχα για SF_6.

Εξαιτίας της ανόδου της θερμοκρασίας του ηλεκτροδίου κατά τη διάρκεια της εγχάραξης, αποφασίστηκε η διακοπή της σε χρόνο 2 min, διότι η θέρμανση του ηλεκτροδίου επηρεάζει το ρυθμό και αποτρέπει την καλή ανισοτροπία στην εγχάραξη. (Ορισμένοι ερευνητές χρησιμοποιούν κρυογενικές θερμοκρασίες με σκοπό την επίτευξη πολύ καλής ανισοτροπίας). Στο Σχήμα 33 μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι στην περίπτωση που το δείγμα τοποθετηθεί πάνω στο ηλεκτρόδιο χαλαζία (όπως ακριβώς στην περίπτωση της εγχάραξης των υλικών που περιγράφονται στη συνέχεια)

μετά από δύο λεπτά η θερμοκρασία του ηλεκτροδίου (άρα και του δείγματος) ξεπερνά τους 100°C.



Σχήμα 33: Αύξηση της θερμοκρασίας σε συνάρτηση με το χρόνο εγχάραξης στον αντιδραστήρα πλάσματος του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής για διαφορετικά υλικά ηλεκτροδίων.

Για το λόγο αυτό αποφασίστηκε να ακολουθηθεί συγκεκριμένη τεχνική προκειμένου να μετρηθούν οι ρυθμοί εγχάραξης των υλικών, η αρχή της οποίας φαίνεται στο Σχήμα 34. Τα υλικά εγχαράσσονταν για χρόνους Δt≤2 min (συνήθως για 2 min), οπότε η διαφορά στο πάχος του υμενίου πριν και μετά την εγχάραξη, αφού διαιρεθεί με τη χρονική διάρκεια της εγχάραξης, παρέχει το ρυθμό με την οποία εγχαράσσεται το φωτοπολυμερικό υμένιο. Δηλαδή ισχύει ότι ο ρυθμός εγχάραξης (Etching Rate, E. R) είναι ίσος με:

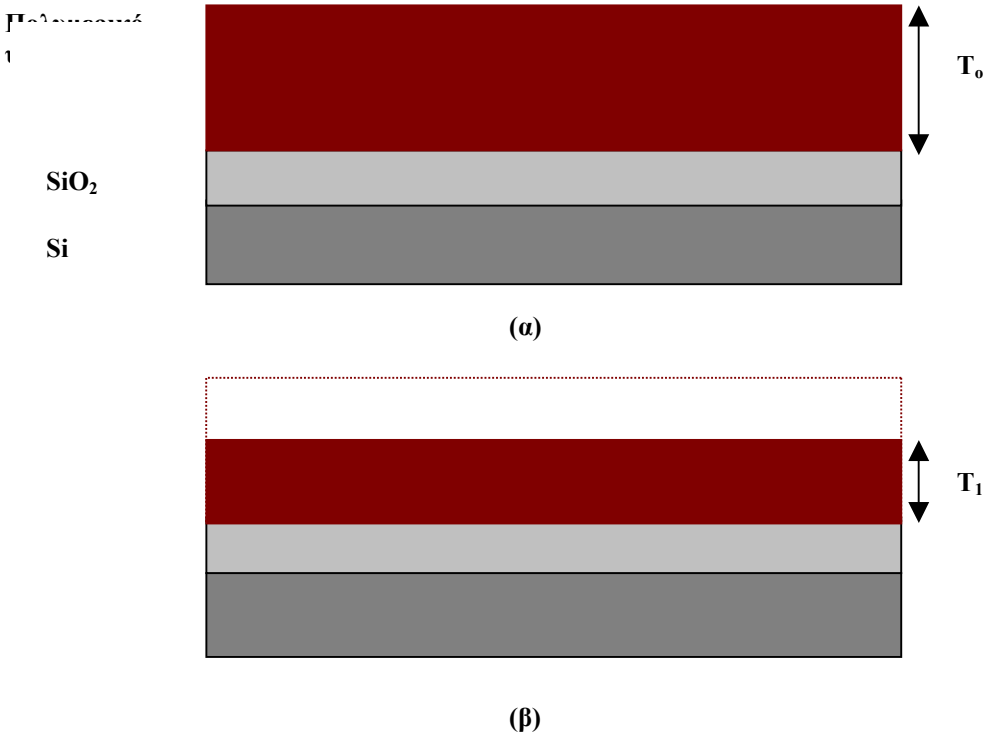
$$\text{E. R} = \frac{T_O - T_1}{\Delta t} \qquad (14)$$

Όπου:

T_o= το πάχος του υμενίου πριν την εγχάραξη (συνήθως σε A°),

T_1= το πάχος του υμενίου μετά την εγχάραξη (επίσης σε A°),

Δt= ο χρόνος εγχάραξης.



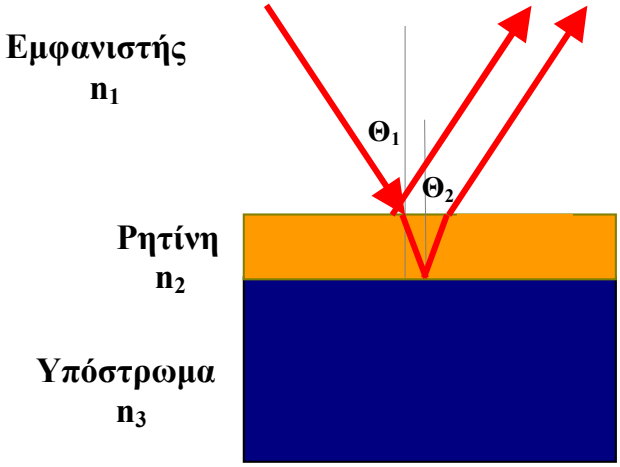
Σχήμα 34: Αρχή μεθόδου μέτρησης του ρυθμού εγχάραξης του πολυμερικού υλικού (α) T_o= πάχος υμενίου πριν την εγχάραξη, (β) T_1= πάχος υμενίου μετά την εγχάραξη.

2.3.3: Τεχνική μέτρησης ρυθμού εμφάνισης.

Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε ειδική συσκευή κατασκευασμένη στο Ινστιτούτο Μικροηλεκτρονικής του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» [129] (η αρχή λειτουργίας της οποίας φαίνεται στο Σχήμα 35) και καταστρώθηκε ένα θεωρητικό μοντέλο βασισμένο στην κλασική ηλεκτρομαγνητική θεωρία

Στην περίπτωση, που ο δείκτης διάθλασης της ρητίνης παραμένει σταθερός καθόλη τη διάρκεια της εμφάνισης, αναμένεται σήμα εξόδου ημιτονοειδές με σταθερή συχνότητα, η οποία δίνεται από σχέση της μορφής:

$$s=n_1^2.\varepsilon_o.\{E_p^2.[a+b+2.\sqrt{(a.b)}.\cos(K_1.z_1)]+E_N^2.[d+e+2.\sqrt{(d.e)}.\cos(K_1.z_1)]\} \quad (15).$$



Σχήμα 35: Αρχή λειτουργίας της συσκευής για την παρακολούθηση του μηχανισμού εμφάνισης (Development Rate Mechanism, DRM) για την περίπτωση ρητίνης με σταθερό δείκτη διάθλασης (χωρίς διόγκωση). Το laser είναι διοδικό και εκπέμει κόκκινο φως (650 nm).

Στην εξίσωση (15) E_p και E_N είναι οι εντάσεις της ηλεκτρικής συνιστώσας του ηλεκτρομαγνητικού κύματος παράλληλα και κάθετα στο επίπεδο διάδοσης αντίστοιχα. Επίσης το z_1 είναι το εναπομείναν πάχος της ρητίνης κάθε χρονική στιγμή. Οι συντελεστές a, b, d, e δίνονται από σχέσεις, που εξάγονται από την εξίσωση του Fresnel:

$$a=[(n_1.\cos\theta_2-n_2.\cos\theta_1)/(n_1.\cos\theta_2+n_2.\cos\theta_1)]^2 \quad (16)$$

$$b=[2n_1.\cos\theta_1/(n_1.\cos\theta_2+n_2.\cos\theta_1)]^2.\{[\ 2n_2.\cos\theta_2/(n_1.\cos\theta_2+n_2.\cos\theta_1)].[(n_2.\cos\theta_3-n_3.\cos\theta_2)/(n_2.\cos\theta_3+n_3.\cos\theta_2)]\}^2 \quad (17)$$

$$d=[(n_1.\cos\theta_1-n_2.\cos\theta_2)/(n_1.\cos\theta_1+n_2.\cos\theta_2)]^2 \quad (18)$$

$$e=[2n_2.\cos\theta_2/(n_1.\cos\theta_1+n_2.\cos\theta_2)]^2.\{[\ 2n_1.\cos\theta_1/(n_1.\cos\theta_1+n_2.\cos\theta_2)].[(n_1.\cos\theta_1-n_2.\cos\theta_2)/(n_1.\cos\theta_1+n_2.\cos\theta_2)]\}^2 \quad (19)$$

Τέλος, ο K_1 είναι συντελεστής που υπολογίζεται από το μήκος κύματος και το δείκτη διάθλασης σύμφωνα με τη σχέση:

$$K_1=(4\pi.n_1.\tan\theta_2.\sin\theta_1)/\lambda \quad (20)$$

Όταν όμως κατά τη διάρκεια της εμφάνισης η ρητίνη διογκώνεται (swelling) το σήμα εξόδου δεν είναι ημιτονοειδές με σταθερή συχνότητα αλλά είναι πολυπλοκότερο επειδή ταυτόχρονα με την αλλαγή πάχους λόγω διάλυσης έχουμε αλλαγή πάχους λόγω διόγκωσης και αλλαγή του δείκτη διάθλασης.

Στην περίπτωση λοιπόν αυτή βρέθηκε ότι η εξίσωση (15) πρέπει να τροποποιηθεί, προκειμένου να δώσει σήμα εξόδου που δεν είναι ημιτονοειδές και να συμφωνεί με τα πειραματικά μας αποτελέσματα. Αυτό επιτυγχάνεται αν το θεωρητικό μοντέλο, που εφαρμόζουμε προσδιορίζει τη συχνότητα του σήματος εξόδου από την ημιεμπειρική εξίσωση (21) (οι παράμετροι a, b, d, e, E_p και E_N παραμένουν ίδιες, ενώ z_1 και z_2 είναι τα πάχη του διογκωμένου και μη διογκωμένου υμενίου αντίστοιχα:

$s=so+n_1^2.\varepsilon_o$ $\{[a+b.\cos(2.f_t.K_1.z_1)+c.\cos(2.f_t.K_1.z_1+2.K_2.z_2)+2.\sqrt{(a.b)}.\cos(f_t.K_1.z_1)$
$+2.\sqrt{(a.c)}.\cos(f_t.K_1.z_1+K_2.z_2)+ 2.\sqrt{(b.c)}.\cos(f_t.K_1.z_1+K_2.z_2)].E_p^2\}+$
$\{[d+e.\cos(2.f_t.K_1.z_1)+f.\cos(2.f_t.K_1.z_1+2.K_2.z_2)+ 2.\sqrt{(d.e)}.\cos(f_t.K_1.z_1)+$
$2.\sqrt{(d.f)}.\cos(f_t.K_1.z_1+K_2.z_2)+ 2.\sqrt{(e.f)}.\cos(2.f_t.K_1.z_1+K_2.z_2)].E_N^2\}$ (21)

Οι νέες παράμετροι, που εμφανίζονται στην εξίσωση (16) είναι:

$c=[2n_2.\cos\theta_2/(n_1.\cos\theta_2+n_2.\cos\theta_1)]^2.[2n_3.\cos\theta_3/(n_2.\cos\theta_3+n_3.\cos\theta_2)]^2.$
$[(n_3.\cos\theta_4-n_4.\cos\theta_3)/(n_3.\cos\theta_4+n_4.\cos\theta_3)]^2.[2n_2.\cos\theta_2/(n_3.\cos\theta_2+n_2.\cos\theta_3)]^2.$
$[2n_1.\cos\theta_1/(n_1.\cos\theta_2+n_2.\cos\theta_1)]^2$ (22)

$f=[2n_2.\cos\theta_2/(n_1.\cos\theta_1+n_2.\cos\theta_2)]^2.[2n_3.\cos\theta_3/(n_2.\cos\theta_2+n_3.\cos\theta_3)]^2.$
$[(n_3.\cos\theta_3-n_4.\cos\theta_4)/(n_3.\cos\theta_3+n_4.\cos\theta_4)]^2.[2n_2.\cos\theta_2/(n_2.\cos\theta_2+n_3.\cos\theta_3)]^2.$
$[2n_1.\cos\theta_1/(n_1.\cos\theta_1+n_2.\cos\theta_2)]^2$ (23)

Τέλος, ο συντελεστής K_2 δίνεται από τη σχέση:

$K_2=(4\pi.n_1.\tan\theta_3.\sin\theta_2)/\lambda$ (24)

2.3.4: Τεχνικές χαρακτηρισμού δομών.

2.3.4.1: Τεχνική παρατήρησης δειγμάτων στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης.

Το υπό παρατήρηση δείγμα συνήθως τοποθετείται υπό γωνία 30-60^o και όχι κάθετα στη δέσμη των ηλεκτρονίων, επειδή έτσι αυξάνεται η πιθανότητα εκπομπής δευτερογενών ηλεκτρονίων, που χρησιμοποιούνται για τη διαμόρφωση εικόνας. Η πιθανότητα να εξέλθουν δευτερογενή ηλεκτρόνια από το δείγμα μειώνεται εκθετικά, καθώς το σημείο παραγωγής τους μετακινείται από την επιφάνεια προς το βάθος του δείγματος. Πρακτικά τα δευτερογενή ηλεκτρόνια αναδύονται από επιφανειακό στρώμα πάχους 5-50A^o. Τα εκπεμπόμενα δευτερογενή ηλεκτρόνια συλλέγονται σε μια μεγάλη στερεά γωνία, σχεδόν ημισφαιρική. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι εκείνα που διαμορφώνουν τελικά την ένταση μιας άλλης δέσμης, που σαρώνει την οθόνη του σωλήνα καθοδικών ακτίνων του μικροσκοπίου σάρωσης και παρουσιάζει μια εικόνα,

όπως η οθόνη της τηλεόρασης. Η δέσμη που σαρώνει το αντικείμενο βρίσκεται σε συγχρονισμό με τη δέσμη που σαρώνει την οθόνη του σωλήνα των καθοδικών ακτίνων.
Πρέπει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση των φωτοπολυμερικών υμενίων (και γενικά των μη αγώγιμων υλικών) πριν την παρατήρηση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρρωσης χρειάζεται συχνά να γίνει επιμετάλλωση π.χ. επιχρύσωση των δειγμάτων, για να αποφευχθεί η φόρτισή τους. Η επιμετάλλωση των δειγμάτων γίνεται με εναπόθεση λεπτού στρώματος χρυσού με ιοντοβολή και κονιορτοποίηση του στόχου (sputtering).
Η μέθοδος βασίζεται στην εξαναγκασμένη απόσπαση ατόμων από την επιφάνεια του στερεού στόχου, εξαιτίας του βομβαρδισμού τους με ιόντα ενέργειας 10-40KeV. Τα άτομα διαφεύγουν από την επιφάνεια προς την αέρια φάση και προσπίπτουν στο υπόστρωμα, όπου και συμπυκνώνονται, σχηματίζοντας λεπτά υμένια. Η συνήθης διάταξη που χρησιμοποιείται στα συστήματα εναπόθεσης με ιοντοβολή είναι η διάταξη διόδου, όπου ο στόχος αποτελεί την κάθοδο, που βάλλεται από ιόντα της εκκένωσης του πλάσματος Ar, που συντηρείται μεταξύ ανόδου και καθόδου.

2.3.4.2: Τεχνική μέτρησης πάχους υμενίων.
Οι μετρήσεις γίνονται με χρήση του προφιλομέτρου ακίδας. Πραγματοποιούνται ρυθμίσεις τόσο στο χώρο του δείγματος, όσο και στον υπολογιστή του οργάνου.
Οι ρυθμίσεις στο χώρο του δείγματος σχετίζονται με την τοποθέτηση του δείγματος, τη ρύθμιση της κλίσης της έδρας και τέλος με την επιλογή της ακίδας. Όσο πιο λεπτή είναι η κεφαλή της ακίδας τόσο πιο ακριβής είναι η μέτρηση.
Οι ρυθμίσεις που κάνει ο χειριστής στον υπολογιστή γίνονται τόσο πριν όσο και μετά τη μέτρηση. Ρυθμίζονται το μήκος του προφίλ, η ταχύτητα σάρωσης και τέλος η δύναμη της ακίδας. Για καλύτερη παρατήρηση ευθυγραμμίζεται το προφίλ και μεγενθύνεται η περιοχή του φάσματος που ενδιαφέρει. Τέλος, υπολογίζεται η διαφορά ύψους ως προς ένα σημείο που θεωρείται σημείο αναφοράς.

2.3.5: Τεχνικές φυσικοχημικού χαρακτηρισμού.

2.3.5.1: Φασματοφωτομετρία ορατού-υπεριώδους.
Τα φωτοπολυμερικά υλικά των οποίων το φάσμα απορρόφησης πρόκειται να καταγραφεί χρησιμοποιούνται είτε με τη μορφή διαλύματος, είτε σε στερεά κατάσταση, ως υμένια επιστρωμένα πάνω σε ειδικό υπόβαθρο χαλαζία. Στην πρώτη περίπτωση το διάλυμα τοποθετείται σε ειδική κυψελίδα (συνήθως με παράθυρα χαλαζία αν πρόκειται

να ληφθεί το φάσμα υπεριώδους), της οποίας το φάσμα λαμβάνεται αρχικά και αφαιρείται μετά τη λήψη του φάσματος της γεμάτης με το διάλυμα κυψελίδας (η κυψελίδα τοποθετείται με την επιφάνειά της κάθετα στη δέσμη του οργάνου). Έτσι, η διαφορά των δύο φασμάτων αντιστοιχεί στο φάσμα του φωτοπολυμερικού υλικού. Η διαδικασία μπορεί να επαναλαμβάνεται κάθε φορά που μεταβάλλεται μία παράμετρος του διαλύματος (π.χ. η σχετική συγκέντρωση του καθενός, όταν πρόκειται για διάλυμα με περισσότερα από ένα συστατικά), οπότε καταγράφεται κάθε φορά ένα νέο φάσμα και συγκρίνεται με τα προηγούμενα.

Παρόμοια διαδικασία ακολουθείται, όταν το υλικά έχει επιστρωθεί σε δισκίο χαλαζία (που είναι περατό στην υπεριώδη ακτινοβολία). Αρχικά καταγράφεται το φάσμα του υποβάθρου (που επίσης τοποθετείται κάθετα στη δέσμη του φασματοφωτομέτρου), το οποίο στη συνέχεια αφαιρείται από κάθε νέο φάσμα που λαμβάνεται και ως αποτέλεσμα της αφαίρεσης προκύπτει το φάσμα του φωτοπολυμερικού υμενίου.

Η λήψη των φασμάτων μπορεί να συνεχιστεί σε κάθε βήμα της λιθογραφικής διεργασίας, κάτι που συνεπάγεται την άμεση παρακολούθηση των αλλαγών που συντελούνται στα υμένια των υλικών, λόγω των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά τα βήματα των λιθογραφικών διεργασιών. Η λήψη των φασμάτων με τον τρόπο αυτό χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή στην τοποθέτηση των δισκίων με την ίδια κλίση ως προς τη φωτεινή δέσμη (πάντα κάθετα σ' αυτήν) για την αποφυγή διαφορετικής ανάκλασης σε κάθε σάρρωση. Ακόμα η δέσμη πρέπει να διέρχεται κατά το δυνατό από το ίδιο σημείο του δισκίου, ειδικά όταν πρόκειται για φάσματα δειγμάτων στα οποία παρακολουθείται κάποια αντίδραση. Διαφορετικά σημεία πάνω στο ίδιο δισκίο συχνά παρουσιάζουν διαφορετικό πάχος, με αποτέλεσμα να καταγράφεται διαφορετική τιμή απορρόφησης.

2.3.5.2: Φασματοφωτομετρία υπερύθρου.

Με τη χρήση της υπέρυθρης φασματοσκοπίας παρατηρήσαμε κυρίως τις μεταβολές στις χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης των φωτοπολυμερικών υλικών μετά από συγκεκριμένο στάδιο της λιθογραφικής διεργασίας. Τέτοιες μεταβολές πιστοποιούν την αλλαγή στη χημική δομή της ένωσης, λόγω πραγματοποίησης χημικής αντίδρασης κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου.

Για τη λήψη φασμάτων υπερύθρου χρησιμοποιούνται δισκία πυριτίου 4 ιντσών, πάνω στα οποία επιστρώνονται τα υμένια των φωτοπολυμερικών υλικών. Τα δισκία τοποθετούνται κάθετα στη φωτεινή δέσμη. Ο μηδενισμός του οργάνου γίνεται με

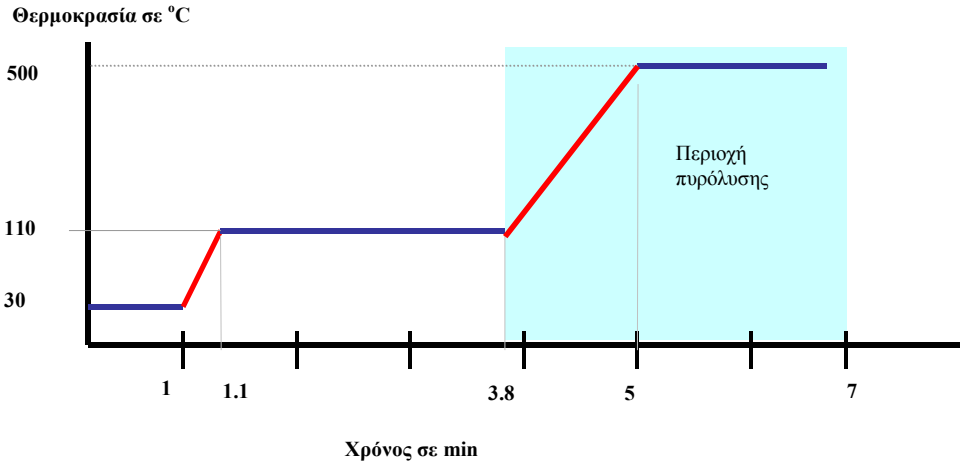
καθαρά δισκία πυριτίου, επίσης 4’’, τα οποία χρησιμοποιούνται ως δείγματα αναφοράς. Πριν από κάθε φάσμα φωτοπολυμερούς λαμβάνεται το φάσμα ενός καθαρού δισκίου πυριτίου μαζί με τα συστατικά του αέρα, υγρασία, CO_2 (φάσμα υποβάθρου, background) και αφαιρείται κάθε φορά. Σε ένα τέτοιο φάσμα εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης των συστατικών του αέρα (στα 2350 και στα 700-600cm^{-1}, λόγω της ασύμμετρης δόνησης τάσης και των δονήσεων κάμψης αντίστοιχα του CO_2 και στα 3700cm^{-1}, εξαιτίας της δόνησης τάσης του H_2O), καθώς και η χαρακτηριστική κορυφή απορρόφησης του δεσμού Si-O-Si στα 1115-1065cm^{-1} (εξαιτίας των δονήσεων τάσης του δεσμού), που υπάρχει στο επιφανειακό στρώμα οξειδίου του πυριτίου, το οποίο σχηματίζεται αυτόματα σε κάθε δισκίο μόλις αυτό έρθει σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα.

2.3.5.3: Φασματοσκοπία μάζας.

Πριν από τη λήψη των φασμάτων μάζας των υλικών προηγήθηκε η προετοιμασία τους, που περιελάμβανε επίστρωσή τους σε υμένια πάχους 1.8 μm περίπου και θέρμανση στην κατάλληλη για καθένα από αυτά θερμοκρασία.

Προκειμένου να καταγραφεί ένα φάσμα μάζας του υλικού, λαμβάνεται σκόνη από αυτό με απόξεση ενός λεπτού υμενίου στο οποίο είχε επιστρωθεί αρχικά το υλικό. Στη συνέχεια το δείγμα (αφού διαλυθεί σε κατάλληλο διαλύτη με χαμηλό σημείο ζέσης) τοποθετείται σε ειδική κάψουλα, οπότε αρχίζει η διαδικασία ανόδου της θερμοκρασίας, με ρυθμό που παρουσιάζεται στο Σχήμα 36.

Κατά τη διάρκεια της ανόδου της θερμοκρασίας πραγματοποιείται εξαγωγή από το δείγμα αρχικά των πτητικών και αργότερα των μη πτητικών προιόντων, τα οποία ιοντίζονται (αφού χάσουν ένα ηλεκτρόνιο, οπότε μετατρέπονται σε μοριακά ιόντα, molecular ions) και ανιχνεύονται. Πολλά όμως από αυτά τα μοριακά ιόντα διασπώνται πριν ανιχνευτούν (σε χρόνους από 10^{-10} έως 10^{-3} sec) σε ένα θετικά φορτισμένο θραύσμα (το οποίο με τη σειρά του θα δώσει ένα μικρότερο φορτισμένο θραύσμα) και μία ρίζα. Κατά αυτόν τον τρόπο σχηματίζεται ένα σύνολο από φορτισμένα σωμάτια, καθένα από τα οποία αντιστοιχεί σε ορισμένη κορυφή του φάσματος μάζας (η ένταση της οποίας εξαρτάται από το ποσοστό σχηματισμού του συγκεκριμένου θραύσματος). Η σημαντικότερη ίσως από τις κορυφές είναι αυτή που αντιστοιχεί στο αρχικό μοριακό ιόν, αφού μας δίνει πληροφορίες για το μοριακό βάρος της ουσίας, που μελετάμε. Πρόκειται για την κορυφή που αντιστοιχεί στη μεγαλύτερη τιμή μάζας (mass number).



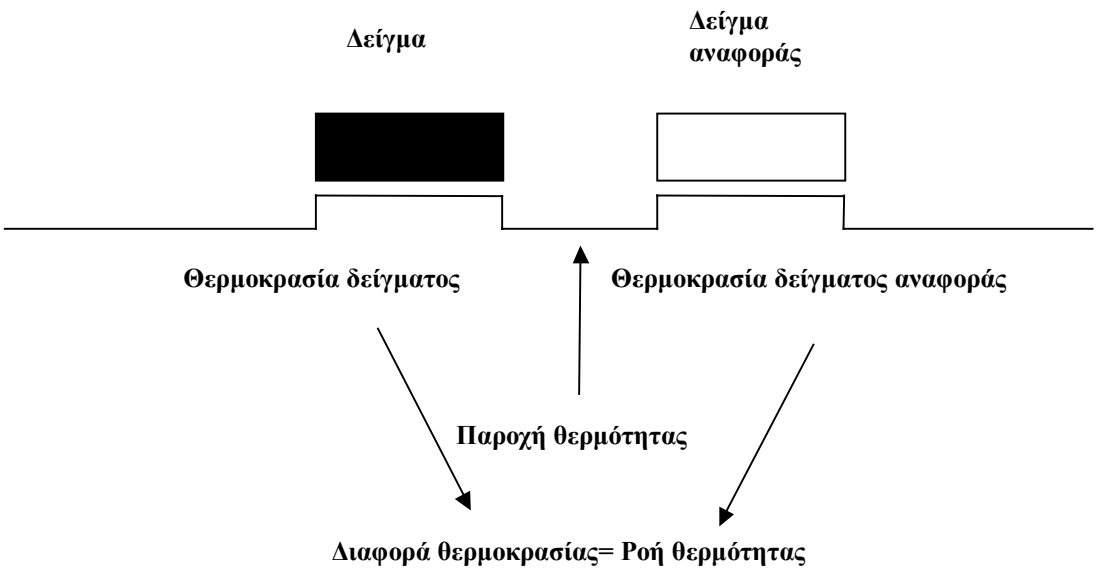
Σχήμα 36: Τυπικό διάγραμμα που δείχνει την αύξηση της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια λήψης των φασμάτων μάζας. Το δείγμα παραμένει στους 30 °C για1 min, ακολουθεί άνοδος με ρυθμό 500 °C/min έως τους 110 °C, όπου παραμένει επί 3 min, κατόπιν άνοδος με ρυθμό 300 °C/min έως τους 500 °C, όπου παραμένει επί 2 min.

2.3.5.4: Μέθοδοι θερμικής ανάλυσης/Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC).

Μία από τις ευρύτερα χρησιμοποιούμενες τεχνικές της θερμικής ανάλυσης είναι η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC), που καταγράφει τη ροή θερμότητας σε σχέση με τις αλλαγές που συμβαίνουν στο δείγμα, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στο Σχήμα 37.

Παρέχονται έτσι ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες για τις αλλαγές φάσης και τις ενδόθερμες και εξώθερμες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο υλικό του δείγματος.

Ιδιαίτερα ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης T_g είναι εύκολος για τα πολυμερή που δεν παρουσιάζουν ενδόθερμες ή εξώθερμες αντιδράσεις στην περιοχή του T_g, κάτι που όμως δεν ισχύει συχνά για τα φωτοπολυμερικά συστήματα δύο ή περισσότερων συστατικών, στα οποία λαμβάνουν χώρα θερμικές αντιδράσεις διάσπασης της πολυμερικής αλυσίδας ή του φωτοευαισθητοποιητή, καθώς και σχηματισμού σταυροδεσμών ανάμεσα στις αλυσίδες, που καλύπτουν τη βηματική αλλαγή στην περιοχή αυτή. Η προετοιμασία των δειγμάτων πριν τη λήψη του θερμογραφήματος των υλικών περιλαμβάνει την επίστρωση από το διάλυμα των φωτοπολυμερών σε υμένια πάχους 1.8μm και θέρμανση σε κατάλληλη θερμοκρασία πάνω σε ειδικά θερμαινόμενη πλάκα. Κατόπιν λαμβάνεται με απόξυση από το δισκίο πυριτίου η σκόνη του φωτοπολυμερούς και τοποθετείται στις ειδικές κάψουλες από Al του οργάνου.



Σχήμα 37: Σχηματική παράσταση του τρόπου με τον οποίο το διαφορικό θερμιδόμετρο σάρωσης καταγράφει τη ροή θερμότητας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.

Για τα πειράματα επιλέχτηκε ένας μέσος ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας 100^{o}C/min. Ας σημειωθεί ότι μεγαλύτεροι ρυθμοί αύξησης της θερμοκρασίας δίνουν μεν μεγαλύτερα σήματα αλλά μετατοπισμένα σε υψηλότερες θερμοκρασίες στο θερμογράφημα. Η μάζα του δείγματος και ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας είναι παράμετροι, που πρέπει να παραμένουν σταθερές, όταν πρόκειται να συγκριθούν τα θερμογραφήματα των υλικών. Για καλύτερη αναλογία σήματος προς θόρυβο σε όλα τα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν δείγματα μάζας 3-8mg.

2.3.6: Αξιολόγηση των λιθογραφικών αποτελεσμάτων.

Η λιθογραφική αξιολόγηση των υλικών έγινε με την κατασκευή των καμπυλών αντίθεσης από τα πειράματα οπτικής λιθογραφίας και λιθογραφίας δέσμης ηλεκτρονίων. Η υψηλή διακριτική ικανότητα μελετήθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης δέσμης ηλεκτρονίων.

Οι φυσικοχημικές αλλαγές των υλικών παρακολουθήθηκαν με φασματοσκοπία υπεριώδους/υπερύθρου/μάζας και μεθόδους διαφορικής θερμιδομετρίας και αποκάλυψαν τους μηχανισμούς αντίδράσεων που ειφέρουν αλλαγή διαλυτότητας των υλικών που ακτινοβολήθησαν.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1: ΜΙΚΡΟΛΙΘΟΓΡΑΦΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΘΕΤΙΚΟΥ ΤΟΝΟΥ ΜΕ ΒΑΣΗ ΥΔΡΟΞΥ-ΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΑ ΑΚΡΥΛΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

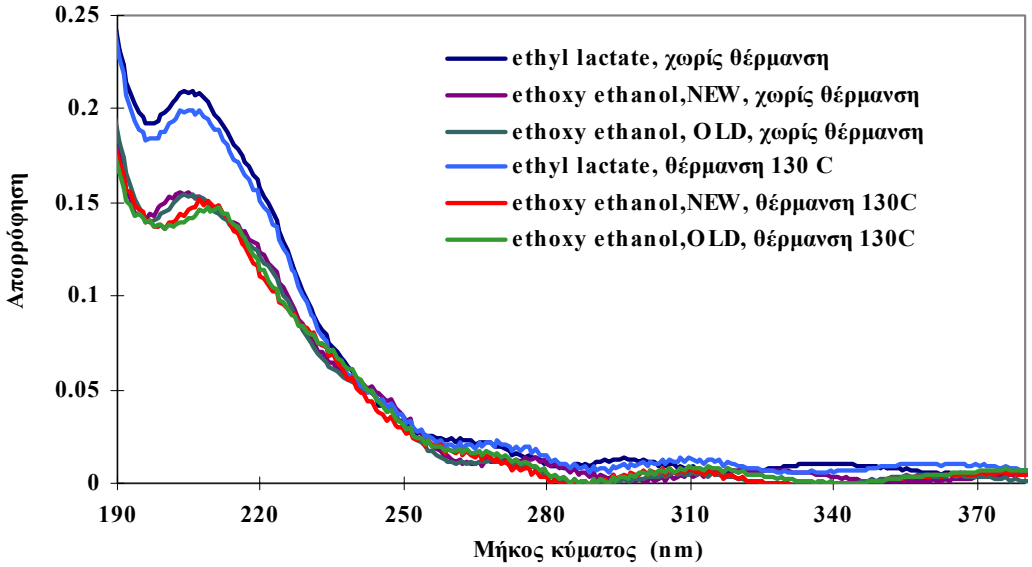
3.1.1: Πρώτα πειραματικά αποτελέσματα αξιολόγησης ρητίνης θετικού τόνου με δυνατότητα υδατικής εμφάνισης

Όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή της διατριβής ρητίνες με βάση ακρυλικά πολυμερή άρχισαν να χρησιμοποιούνται πολύ νωρίς στη λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων. Ειδικά ο πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) (PMMA), που χρησιμοποιήθηκε ευρέως για ρητίνες θετικού τόνου που βρήκαν εφαρμογή κυρίως στην κατασκευή μασκών [12,13].

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής διερευνήθηκε η πιθανή λιθογραφική συμπεριφορά πολυμερικών υλικών με βάση τον πολυ(μεθακρυλικό 2-υδροξυαιθυλεστέρα) (PHEMA), ως χαρακτηριστικό αντιπρόσωπο της σειράς των πολυμεθακρυλικών υδροξυαλκυλεστέρων [130-136]. Παρασκευάστηκε λιθογραφικό υλικό με βάση τον πολυμεθακρυλικό 2-υδροξυαιθυλεστέρα. Στο Σχήμα 38 φαίνονται τα χαρακτηριστικά φάσματα απορρόφησης UV υμενίων με βάση PHEMA πάχους 0.5μm που παρασκευάστηκαν με διαλύματα του μεθακρυλικού υδροξυαιθυλεστέρα σε γαλακτικό αιθυλεστέρα (ethyl lactate) και αιθοξυ-αιθανόλη (ethoxy ethanol) αντίστοιχα, πριν και μετά τη θέρμανση των υμενίων στους 130^{o}C για 5min. Στον Πίνακα 5 καταγράφονται οι απορροφήσεις του αρχικού υλικού σε μήκη κύματος 248 και 193nm αντίστοιχα, απ' όπου καθίσταται σαφές ότι η απορρόφηση υμενίων πάχους 500nm είναι η επιθυμητή στην περιοχή που μας ενδιαφέρει, αφού και στα δύο μήκη κύματος έχει τιμές μικρότερες από 0.45, που επιτρέπουν ομοιόμορφη έκθεση των υμενίων σε όλο το πάχος τους, όπως αναφέρθηκε στο θεωρητικό μέρος (ενότητα 1.3.1).

Πίνακας 5: Απορρόφηση υμενίων πολυμεθακρυλικού υδροδυαιθυλεστέρα πάχους 0.5μm σε διαφορετικούς διαλύτες και μήκη κύματος στο βαθύ υπεριώδες.

Μήκος κύματος	Διαλύτης: Ethyl lactate	Διαλύτης: Ethoxy ethanol
248nm	0.04	0.04
193nm	0.20	0.15



Σχήμα 38: Φάσματα απορρόφησης UV του μεθακρυλικού υδροξυαιθυλεστέρα σε διαλύτη ethyl lactate και ethoxy ethanol αντίστοιχα, πριν και μετά τη θέρμανση των υμενίων στους 130^{o}C για 5min. Ο όρος NEW αναφέρεται σε φάσμα υλικού το διάλυμα του οποίου παρασκευάστηκε πρόσφατα, ενώ με τον όρο OLD αναφερόμαστε σε φάσματα υμενίων που επιστρώθηκαν χρησιμοποιώντας διαλύματα αρκετών ημερών.

3.1.1.1: Επιλογή διαλύτη-Σταθερότητα διαλυμάτων.

Διαπιστώθηκε ότι τα υμένια που επιστρώθηκαν με διάλυμα του πολυμερούς σε αιθοξυαιθανόλη παρουσίαζαν ανεπιθύμητες μεταβολές κατά τη θέρμανσή τους.

Από τη διάλυση των περιοχών που ακτινοβολήθηκαν βρέθηκε ότι το υλικό παρουσιάζει θετικού τόνου λιθογραφική συμπεριφορά. Παρατηρήθηκε όμως ότι, όταν ως διαλύτης χρησιμοποιήτο η αιθοξυαιθανόλη παρέμενε υπόλειμμα του υλικού στις περιοχές που είχαν φωτιστεί. Το πρόβλημα εντεινόταν με τη "γήρανση" των διαλυμάτων, δηλαδή με την πάροδο του χρόνου από την ημερομηνία παρασκευής τους.

Απ' ό,τι παρατηρούμε στο Σχήμα 38 τα φάσματα απορρόφησης των υμενίων του πολυ(μεθακρυλικού υδροξυαιθυλεστέρα), που παρασκευάστηκαν με διάλυμα όπου ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε η αιθοξυαιθανόλη παρουσιάζουν αλλαγή μετά τη θέρμανση. Η αλλαγή πιστοποιείται από τη μετατόπιση προς μεγαλύτερα μήκη κύματος της χαρακτηριστικής κορυφής του φάσματος (που αρχικά εντοπίζεται σε μήκος κύματος 205 nm περίπου) μετά τη θέρμανση του υμενίου. Αυτό θα μπορούσε να σημαίνει ότι κατά τη διάρκεια της θέρμανσης, λαμβάνει χώρα χημική αντίδραση που ευνοείται από τα υπολείμματα του διαλύτη στο υμένιο, όταν αυτός είναι η αιθοξυ-αιθανόλη.

(Υπενθυμίζουμε ότι κατά της διάρκεια της επίστρωσης του υμενίου με τη βοήθεια μηχανικού περιστροφέα απομακρύνεται το μεγαλύτερο μέρος, όχι όμως και το σύνολο της ποσότητας του διαλύτη).

Για τους παραπάνω λόγους αποφασίστηκε να αποκλειστεί η αιθοξυ-αιθανόλη ως διαλύτης του πολυ(μεθακρυλικού υδροξυαιθυλεστέρα) και να αναζητηθεί άλλος. Ως καλύτερη επιλογή θεωρήθηκε ο γαλακτικός αιθυλεστέρας, αφού τα υμένια που επιστρώθηκαν με διαλύματα της PHEMA σε αυτόν το διαλύτη δεν παρουσίασαν κανένα από τα προβλήματα που περιγράφτηκαν ανωτέρω. Επιπλέον, ο διαλύτης αυτός είναι αποδεκτός στη λιθογραφία γιατί είναι μη τοξικός. Όπως εύκολα διαπιστώνεται από το Σχήμα 38 το φάσμα των υμενίων που επιστρώθηκαν με διαλύματα σε γαλακτικό αιθυλεστέρα δεν παρουσιάζει μετατόπιση στις κορυφές μετά τη θέρμανση, που να αποτελεί ένδειξη πραγματοποίησης χημικής αντίδρασης στη διάρκεια της θέρμανσης. (Διευκρινίζεται ότι η μικρή ομοιόμορφη μείωση στην ένταση όλων των κορυφών του φάσματος οφείλεται στην απομάκρυνση του διαλύτη από το υμένιο κατά τη θέρμανση).

Αφού έγινε η τελική επιλογή του διαλύτη έπρεπε να γίνει εκτενής σειρά πειραμάτων, για να διερευνηθεί η δυνατότητα λιθογραφικής συμπεριφοράς του υλικού και άλλων υλικών, μελών επίσης της σειράς των υδροξυ-αλκυλεστέρων.

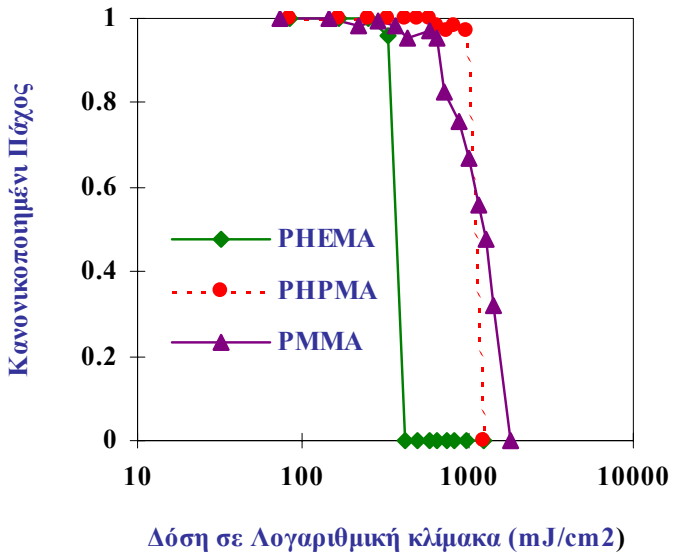
Στο Σχήμα 39 φαίνονται οι καμπύλες αντίθεσης ρητινών με βάση πολυ(μεθακρυλικό υδροξυαιθυλεστέρα) (PHEMA) και μεθακρυλικό υδροξυπροπυλεστέρα (PHPMA) που ελήφθησαν μετά από την έκθεσή τους σε βαθύ υπεριώδες φως. Στο ίδιο Σχήμα γίνεται σύγκριση με την καμπύλη αντίθεσης ρητίνης με βάση το PMMA, μετά από έκθεσή της υπό τις ίδιες συνθήκες. Από το Σχήμα γίνεται φανερή η μεγάλη βελτίωση στην ευαισθησία και την αντίθεση της πρώτης από τις ρητίνες σε σχέση με το PMMA.

Εκτός από την υψηλότερη ευαισθησία και αντίθεση σε σχέση με το PMMA, η ρητίνη με βάση τη PHEMA παρουσιάζει επιπρόσθετα και το πλεονέκτημα της υδατικής εμφάνισης, εξαιτίας της παρουσίας της υδροξυλομάδας στο μόριό της.

Συγκεκριμένα, τα υμένια των ρητινών PHEMA και PHPMA εμφανίστηκαν σε υδατικό διάλυμα βάσης AZMIF726 (εμπορική ονομασία για διαλύματα υδροξειδίου του τετραμέθυλοαμμωνίου, tetramethyl ammonium hydroxide) κανονικότητας 0,26N αραιωμένο με H_2O σε αναλογία 1:1, ενώ η έκπλυσή τους έγινε με απιονισμένο νερό.

Όπως ορίστηκε στο θεωρητικό μέρος η ευαισθησία αντιστοιχεί στην ελάχιστη δόση που απαιτείται προκειμένου να απομακρυνθεί κατά την εμφάνιση σχεδόν όλο το πάχος του υμενίου της ρητίνης, δηλαδή η ελάχιστη δόση πλήρους διαλυτοποίησης του υλικού (για θετικού τόνου φωτοπολυμερικά υλικά), ενώ η αντίθεση αντιπροσωπεύει ουσιαστικά

την κλίση της καμπύλης ευαισθησίας (βλ. εξισώσεις 9). Στον Πίνακα 6 καταγράφονται τα στοιχεία ευαισθησίας και αντίθεσης των ρητινών με βάση τα πολυμερή, οι καμπύλες αντίθεσης των οποίων παρουσιάζονται στο Σχήμα 39.



Σχήμα 39: Καμπύλες αντίθεσης ρητινών θετικού τόνου με βάση phema, phpma και pmma για έκθεση σε βαθύ υπεριώδες.

Πίνακας 6: Τιμές ευαισθησίας και αντίθεσης κατά την broadband UV έκθεση ρητινών με βάση πολυ(μεθακρυλικό υδροξυαιθυλεστέρα) και υδροξυπροπυλεστέρα και πολυμεθακρυλικό μεθυλεστέρα αντίστοιχα.

Είδος ρητίνης	Ευαισθησία (mJ/cm^2)	Αντίθεση
PHEMA	<300	≈4.5
PHPMA	≤1200	≈3
PMMA	≥1800	≈1

3.1.2: Θερμικός χαρακτηρισμός λεπτών υμενίων φωτοπολυμερικού υλικού με βάση PHEMA.

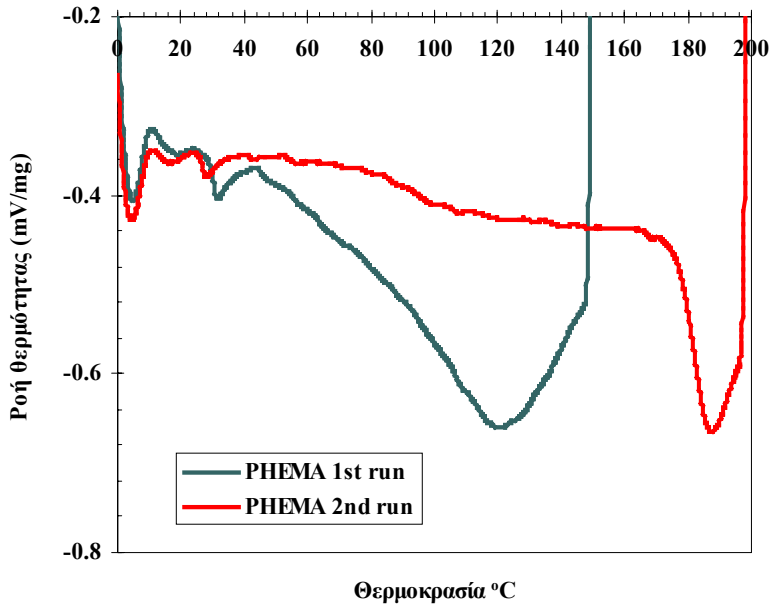
Η θερμική συμπεριφορά των πολυμεθακρυλικών αλκυλ-εστέρων έχει μελετηθεί ακόμα και από τη δεκαετία του 1960 με την εφαρμογή διαφορετικών μεθόδων [137-139]. Στις δεκαετίες 1980-90 νέες μέθοδοι εφαρμόστηκαν, προκειμένου να εξαχθούν οι θερμικές

παράμετροι των υλικών αυτών, όπως η φωτονιακή φασματοσκοπία συσχετισμού (PCS)[140-141] και η θερμιδομετρία [142,143].

Ειδικά για την περίπτωση του πολυ(μεθακρυλικού υδροξυαιθυλεστέρα) αναφέρεται η ύπαρξη ασθενούς T_g στη θερμοκρασιακή περιοχή 100-110^oC [144-147].

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας μελετήθηκε το εύρος των θερμικών αντιδράσεων και το T_g του πολυμερούς με την εφαρμογή της μεθόδου της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC).

Στο θερμογράφημα του Σχήματος 40 οι καμπύλες που προκύπτουν σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, δηλώνουν τις αντιδράσεις που γίνονται στο δείγμα της PHEMA.

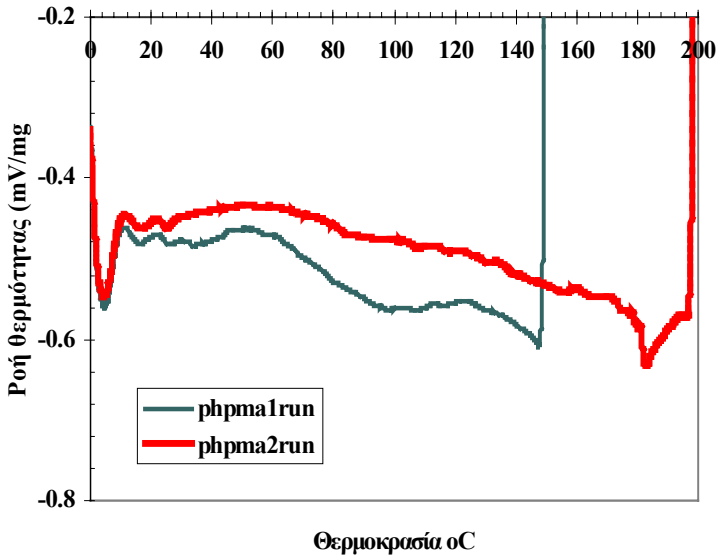


Σχήμα 40: Θερμογράφημα DSC για τον πολυ(μεθακρυλικό υδροξυαιθυλεστέρα).

Σε σχέση με τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του δείγματος (T_g) ο προσδιορισμός είναι ιδιαίτερα δύσκολος, αφού φαίνεται στο δείγμα να λαμβάνει χώρα ενδόθερμη μεταβολή, που καλύπτει τη χαρακτηριστική περιοχή της καμπύλης στην πρώτη θέρμανση (1^{st} run), που θα μπορούσε να δηλώσει την ύπαρξη του T_g (100-110^oC). Η ενδόθερμη αυτή μεταβολή, που η έναρξή της προσδιορίζεται λίγο πριν τους 100^oC και η λήξη της λίγο μετά τους 140^oC , θα μπορούσε να αποδοθεί σε μία ευρεία μετάπτωση πρώτης τάξης (πχ τήξη) ή ακόμα και σε χαλάρωση των παγιδευμένων τάσεων μεταξύ των αλυσίδων του υλικού.

Στη δεύτερη θέρμανση (2nd run) όμως παρατηρείται με σαφήνεια ένδειξη ύπαρξης T_g[1] (αν και ασθενούς) στο θερμογράφημα της ρητίνης στο διάστημα από περίπου 80°C (και λίγο νωρίτερα) μέχρι τους 100 °C. Σημειώνεται επίσης ότι η ρητίνη, φαίνεται να παρουσιάζει θερμική σταθερότητα μέχρι τους 180°C, οπότε και ξεκινά η αποικοδόμησή της. Με βάση τα πειραματικά μας αποτελέσματα και όσα αναφέρθηκαν στο θεωρητικό μέρος της διατριβής (ενότ. 1.3.3) [64-71] συμπεραίνουμε ότι το κατάλληλο θερμοκρασιακό εύρος της θερμικής κατεργασίας του υλικού πριν την έκθεσή του, είναι: $100^oC<T_{PB}<180^oC$.

Στο Σχήμα 41 φαίνεται το θερμογράφημα φωτοπολυμερικού υλικού με βάση τον πολυ(μεθακρυλικό υδροξυπροπυλεστέρα).



Σχήμα 41: Θερμογράφημα DSC για τον πολυ(μεθακρυλικό υδροξυπροπυλεστέρα).

Είναι φανερή η ομοιότητα στη θερμική συμπεριφορά των δύο υλικών, αφού και σ' αυτήν την περίπτωση παρατηρείται ενδόθερμη μεταβολή κατά την πρώτη θέρμανση στη θερμοκρασιακή περιοχή 90-110°C, ενώ στη δεύτερη θέρμανση φαίνεται ότι η υαλώδης μετάπτωση λαμβάνει χώρα στη θερμοκρασιακή περιοχή με εύρος 70-90°C (θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης). (Με προσεχτική παρατήρηση διαπιστώνουμε ότι η υαλώδης μετάπτωση φαίνεται και από την πρώτη θέρμανση). Η αποικοδόμηση του

[1] Πρέπει να σημειωθεί ότι η ακριβής μορφή της καμπύλης εξαρτάται από τη «θερμική ιστορία» του πολυμερούς, δηλαδή από τη θερμική κατεργασία που έχει προηγηθεί, πριν ληφθεί το θερμογράφημα. Γενικά στην πρώτη θέρμανση (1st run) ενσωματώνονται χαρακτηριστικά, που αντανακλούν στην άγνωστη «θερμική ιστορία» του πολυμερούς. Το T_g είναι πιο αξιόπιστο στη δεύτερη θέρμανση (2nd run).

πολυμερούς ξεκινά και σ' αυτή την περίπτωση στους 180^{o}C. Συνεπώς, για ρητίνες με βάση τον πολυ(μεθακρυλικό υδροξυπροπυλεστέρα) ισχύει: 90^{o}C<T_{PB}<180^{o}C.

Όπως επίσης αναφέρθηκε στο θεωρητικό μέρος είναι σημαντικό κατά την εγχάραξη των πολυμερών η θερμοκρασία του υλικού να μην ξεπερνά τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, για να μην παραμορφώνονται οι δομές. Λαμβάνοντας υπόψη ότι με την πάροδο του χρόνου της εγχάραξης η θερμοκρασία του ηλεκτροδίου, άρα και της ρητίνης, αυξάνεται καθίσταται σαφές ότι απαιτείται απόλυτος έλεγχος της θερμοκρασίας του ηλεκτροδίου ή διακοπή της εγχάραξης σε σύντομο χρόνο (το δεύτερο ακολουθήθηκε στις μετρήσεις των ρυθμών εγχάραξης όλων των ακρυλικών πολυμερών).

3.1.3: Χημεία λιθογραφικής διεργασίας φωτοπολυμερικών υλικών με βάση πολυ(μεθακρυλικό υδροξυαιθυλεστέρα).

Η γνώση του είδους της χημείας αλλαγής διαλυτότητας κάθε υλικού δίνει τη δυνατότητα βελτιστοποίησης τόσο του υλικού όσο και των λιθογραφικών διεργασιών, αφού συνδέεται άμεσα με τη λιθογραφική του απόδοση. Στα πλαίσια της διατριβής αυτής η μελέτη έγινε με την εφαρμογή μεθόδων φασματοσκοπίας μάζας, υπεριώδους και υπερύθρου.

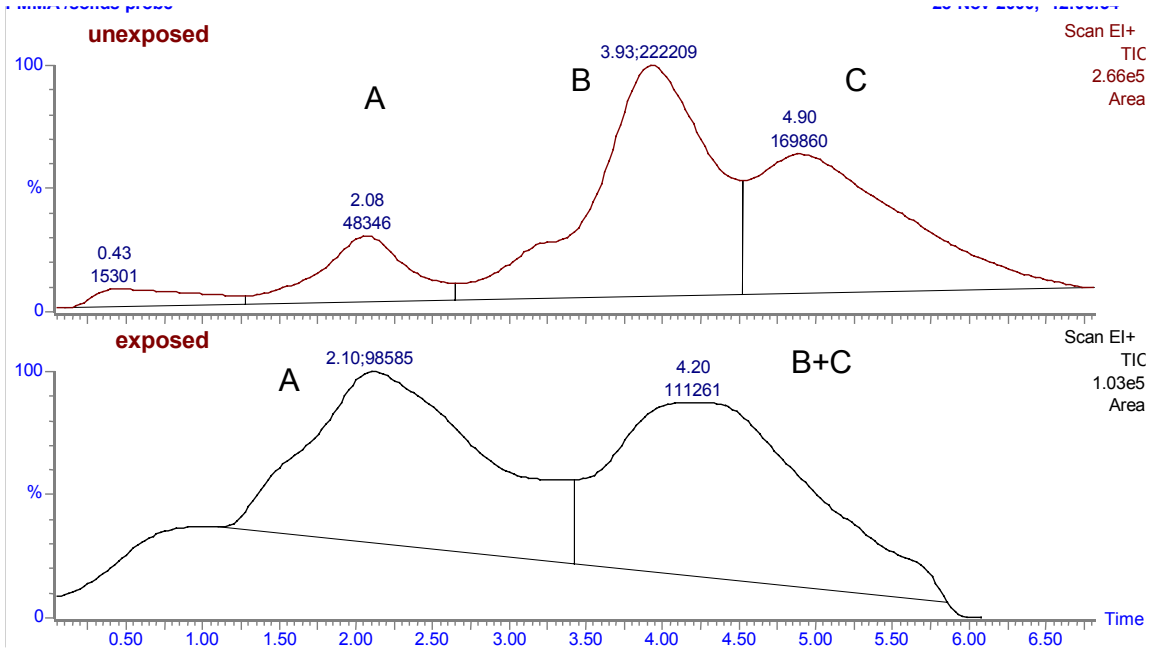
3.1.3.1: Φασματοσκοπία Μάζας, MS.

3.1.3.1 (α): Μελέτη PMMA.

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε στην εργασία αυτή για τη μελέτη των μηχανισμών αντίδρασης κατά την έκθεση των φωτοπολυμερικών υλικών είναι, απ' όσο γνωρίζουμε, πρωτότυπη. Συγκεκριμένα, καταγράφησαν φάσματα μάζας υλικών που είχαν ακτινοβοληθεί και μη ακτινοβοληθέντων και έγινε σύγκριση μεταξύ τους.

Καταρχήν, για να ελεγχθεί η αξιοπιστία της μεθοδολογίας έγινε καταγραφή σειράς πυρογραφημάτων και φασμάτων μάζας σε δείγματα υλικού με βάση PMMA (πείραμα ελέγχου), του οποίου είναι γνωστή η χημική συμπεριφορά σε λιθογραφικές διαδικασίες. Λαμβάνονται αρχικά τα πυρογραφήματα του υλικού χρησιμοποιώντας το φασματόμετρο μάζας. Στο Σχήμα 42 παρουσιάζονται τα πυρογραφήματα για δύο δείγματα ρητίνης με βάση PMMA, εκ των οποίων το ένα έχει εκτεθεί σε κατάλληλη δόση ακτινοβολίας (τουλάχιστον πενταπλάσια από τη λιθογραφικά χρησιμοποιούμενη δόση), ενώ το άλλο έχει υποστεί μόνο τη θέρμανση μετά την επίστρωση, PB.

Στα πυρογραφήματα και των δύο δειγμάτων (εκτεθημένου και μη) διακρίνονται με σαφήνεια τρεις κύριες ομάδες κορυφών, οι A, B και C (διευκρινίζεται ότι η πρώτη σε σειρά εμφάνισης και μικρότερη σε ένταση κορυφή, η οποία δε σημειώνεται με ιδιαίτερο σύμβολο, θεωρείται άνευ σημασίας και οφείλεται στο όργανο). Η πρώτη από τις τρεις κορυφές αντιστοιχεί σε πτητικά προϊόντα, δηλαδή σε θραύσματα που προϋπήρχαν εγκλωβισμένα στο εσωτερικό του υμενίου και με την έναρξη της ανόδου της θερμοκρασίας, απεγκλωβίστηκαν, ιοντίστηκαν στο εσωτερικό του θαλάμου και ανιχνεύτηκαν. Οι άλλες δύο κορυφές αποτελούνται από προϊόντα της πυρόλυσης του πολυμερούς, που λαμβάνει χώρα in situ στο θάλαμο, καθώς η θερμοκρασία αυξάνει σημαντικά. Σημειώνουμε ότι στη ρητίνη που έχει εκτεθεί αμέσως πριν τη λήψη του πυρογραφήματος οι κορυφές B και C έχουν αλληλεπικαλυφθεί. Αυτό όμως που έχει σημασία να παρατηρήσουμε είναι ότι ο λόγος των ολοκληρωμάτων της κορυφής των πτητικών προϊόντων (A), προς το άθροισμα των αντίστοιχων ολοκληρωμάτων των κορυφών των μη πτητικών προϊόντων (B+C) είναι πολύ μεγαλύτερος στο εκτεθημένο υλικό, όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στον Πίνακα 7.



Σχήμα 42: Πυρογραφήματα φωτοπολυμερικού υλικού με βάση πολυ(μεθακρυλικό μεθυλεστέρα) (α) μη εκτεθημένο υλικό και (β) εκτεθημένο σε κατάλληλη δόση ακτινοβολίας υλικό.

Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι στο υλικό, που έχει ήδη εκτεθεί σε κατάλληλη δόση ακτινοβολίας, ανιχνεύονται πτητικά προϊόντα σε πολυ μεγαλύτερο ποσοστό σε σχέση με το μη εκτεθημένο υλικό. Αυτό εξηγείται μόνο αν δεχτούμε ότι τα προϊόντα αυτά προϋπήρχαν στο εσωτερικό του υμενίου και συνεπώς δημιουργήθηκαν κατά τη διάρκεια της έκθεσης, που προηγήθηκε. Καταλήγουμε λοιπόν στο συμπέρασμα ότι κατά την έκθεση του υλικού έλαβε χώρα αντίδραση σχάσης, που παρήγαγε τα πτητικά προϊόντα, γεγονός που βρίσκεται σε συμφωνία με τη θετικού τόνου λιθογραφική συμπεριφορά του.

Πίνακας 7: Πτητικά προς μη πτητικά προϊόντα από τα πυρογραφήματα ρητίνης με βάση πολυ(μεθακρυλικό μεθυλεστέρα).

Ρητίνη PMMA	Κορυφή A (ολοκλήρωμα)	Κορυφές B+C (ολοκλήρωμα)	A/B+C
Μη εκτεθημένη	98346	222209+169860	0.12
Εκτεθημένη	98585	111261	0.89

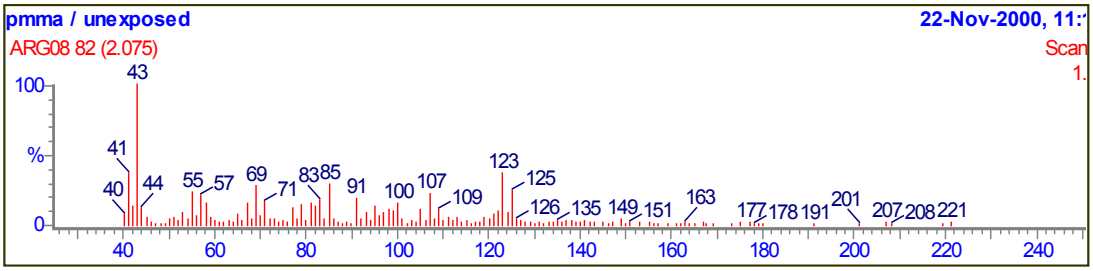
Έγινε καταγραφή εκτενούς σειράς φασμάτων μάζας των δειγμάτων, τόσο στην περιοχή της κορυφής A (πτητικά προϊόντα), όσο και στην περιοχή των κορυφών B και C (μη πτητικά προϊόντα). Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 43 για μη εκτεθημένη ρητίνη και στο Σχήμα 44 για το εκτεθημένο υλικό. Στο Σχήμα 43 (β), που αντιστοιχεί στα μη πτητικά προϊόντα του μη εκτεθημένου υλικού, αναγνωρίζεται [148] το χαρακτηριστικό φάσμα μάζας του 2-μεθυλεστέρα του προπενοϊκού οξέος (2-propenoic acid, 2-methyl-methylester), με κυρίαρχες κορυφές, που αντιστοιχούν σε λόγους m/z: 41, 69, 100. Πρόκειται ουσιαστικά για το μονομερές του υλικού μας με μοριακό τύπο $CH_2=C(CH_3)-CO-O-CH_3$ ($C_5H_8O_2$) και MB =100, το οποίο παράγεται μέσω πυρόλυσης που λαμβάνει χώρα στο εσωτερικό του θαλάμου κατά τη διάρκεια της λήψης του φάσματος (στα 3.925 min από την έναρξη του πειράματος, οπότε και καταγράφηκε το φάσμα, η πυρόλυση έχει ήδη ξεκινήσει).

Στο σημείο αυτό κρίνεται σκόπιμο να εξηγηθεί ότι στο χαρακτηριστικό φάσμα μάζας ενός μεθυλεστέρα (πρόκειται για τη χαρακτηριστική σειρά στην οποία ανήκει το μόριο που αναμέναμε να ανιχνεύσουμε) μοριακού βάρους M εμφανίζονται χαρακτηριστικές κορυφές, που αντιστοιχούν σε ιοντισμένα θραύσματα με μάζες που παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.

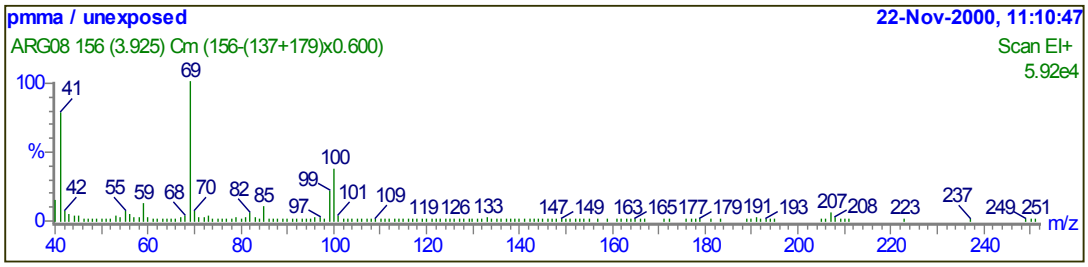
Πίνακας 8: Χαρακτηριστικές κορυφές των φασμάτων μάζας των μη αρωματικών εστέρων (R_1-COO-R_2) γενικά και του PMMA ειδικότερα.

Κορυφή στο φάσμα μάζας ενός μεθυλεστέρα	Ερμηνεία	Κορυφή στο φάσμα μάζας του PMMA.
M^+	Μοριακό ιόν	100
M^+-1	Απόσπαση H	99
M^+-15	Απόσπαση CH_3	85
M^+-18	Απόσπαση H_2O	82
M^+-31	Απόσπαση OCH_3	69
m_{COOR2}	$^{+\bullet}COOR_2$ (εδώ $^{+\bullet}C(=O)OCH_3$)	59
M^+-m_{COOR2}	Απόσπαση $COOR_2$	41

Όλες οι πιο πάνω κορυφές ανιχνεύτηκαν με μεγάλη ακρίβεια στο φάσμα μάζας του Σχήματος 43 (β), που αντιστοιχεί στο μόριο του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα.



(α)



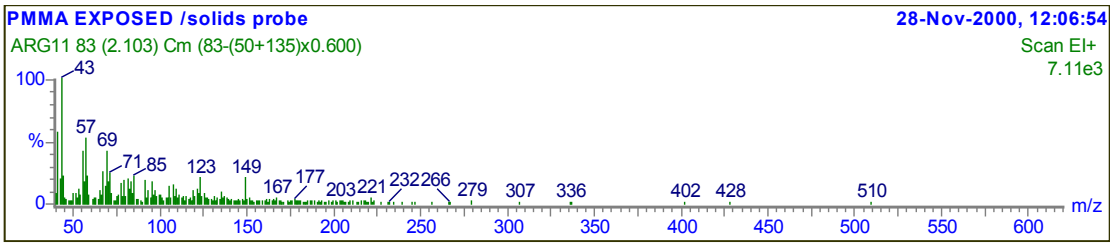
(β)

Σχήμα 43: Φάσματα μάζας μη εκτεθημένου φωτοπολυμερικού υλικού με βάση πολυ(μεθακρυλικό μεθυλεστέρα), (α) περιοχή πτητικών προϊόντων και (β) προϊόντα πυρόλυσης.

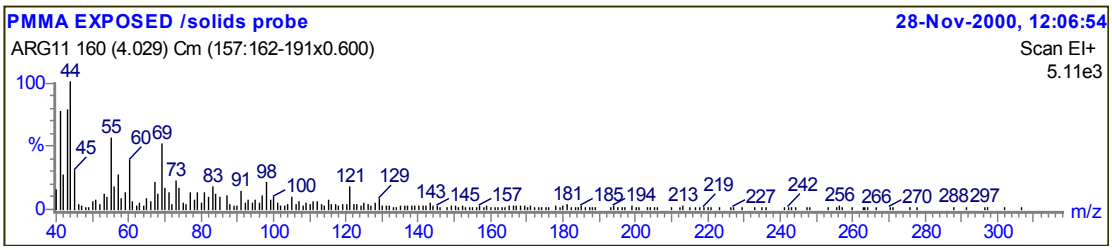
Στο Σχήμα 43 (α), που αντιστοιχεί σε πτητικά προϊόντα που εξάγονται από το υμένιο (το φάσμα καταγράφηκε 2.075 min μετά την έναρξη του πειράματος, δηλαδή σε θερμοκρασία 110^{o}C) εμφανίζονται διαφορετικές κορυφές μικρής έντασης (ορισμένες

από αυτές είναι άνευ σημασίας, αφού αποδίδονται στην ύπαρξη κάποιου πλαστικοποιητή, όπως οι 149, 71, 57,55). Μικρή μόνο ένδειξη έχουμε για την παρουσία του μορίου του μονομερούς, αφού οι χαρακτηριστικές κορυφές στο φάσμα μάζας του εδώ εμφανίζονται ιδιαίτερα εξασθενημένες (πάντως πρέπει να επισημάνουμε πως θεωρείται αναμενόμενη η παρουσία του μονομερούς στο πολυμερές, αφού μικρά ποσοστά αυτού παραμένουν μετά το πέρας του πολυμερισμού).

Ιδιαίτερα σημαντικά είναι τα συμπεράσματα, που εξάγονται από το Σχήμα 44, όπου παριστάνονται τα φάσματα μάζας εκτεθημένης ρητίνης PMMA. Ένα πλήθος από κορυφές καταγράφεται στο φάσμα μάζας του Σχήματος 44 (α), που αντιστοιχούν σε πτητικές (το φάσμα καταγράφηκε 2.103 min μετά την έναρξη της διαδικασίας) υδρογονοανθρακικές δομές (οι ομάδες κορυφών που εμφανίζονται στο φάσμα απέχουν μεταξύ τους κατά 14, που είναι η χαρακτηριστική μάζα ενός μεθυλενίου CH_2), μεταξύ των οποίων αναγνωρίζονται οι κορυφές του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (μόριο μονομερούς). Υπενθυμίζουμε ότι κορυφές, όπως η 149, ανήκουν σε πλαστικοποιητή και είναι χωρίς ενδιαφέρον.



(α)



(β)

Σχήμα 44: Φάσματα μάζας εκτεθημένου φωτοπολυμερικού υλικού με βάση πολυ(μεθακρυλικό μεθυλεστέρα), (α) περιοχή πτητικών προϊόντων και (β) προϊόντα πυρόλυσης.

Εκείνο που πρέπει να τονιστεί όμως είναι ότι σ' αυτό το φάσμα μάζας εμφανίζονται ιόντα που αντιστοιχούν σε θραύσματα που προϋπήρχαν στο εσωτερικό του υμενίου και που αποτελούν προϊόντα φωτοχημικής αντίδρασης, που έλαβε χώρα στη διάρκεια της

έκθεσης. Ως ένα από αυτά τα προϊόντα αναγνωρίστηκε με τη μέθοδο που εφαρμόστηκε ο μεθακρυλικός μεθυλεστέρας, κάτι που βρίσκεται σε απόλυτη συμφωνία με την προτεινόμενη αντίδραση σχάσης του PMMA [150], όταν ακτινοβολείται με φως στο βαθύ υπεριώδες.

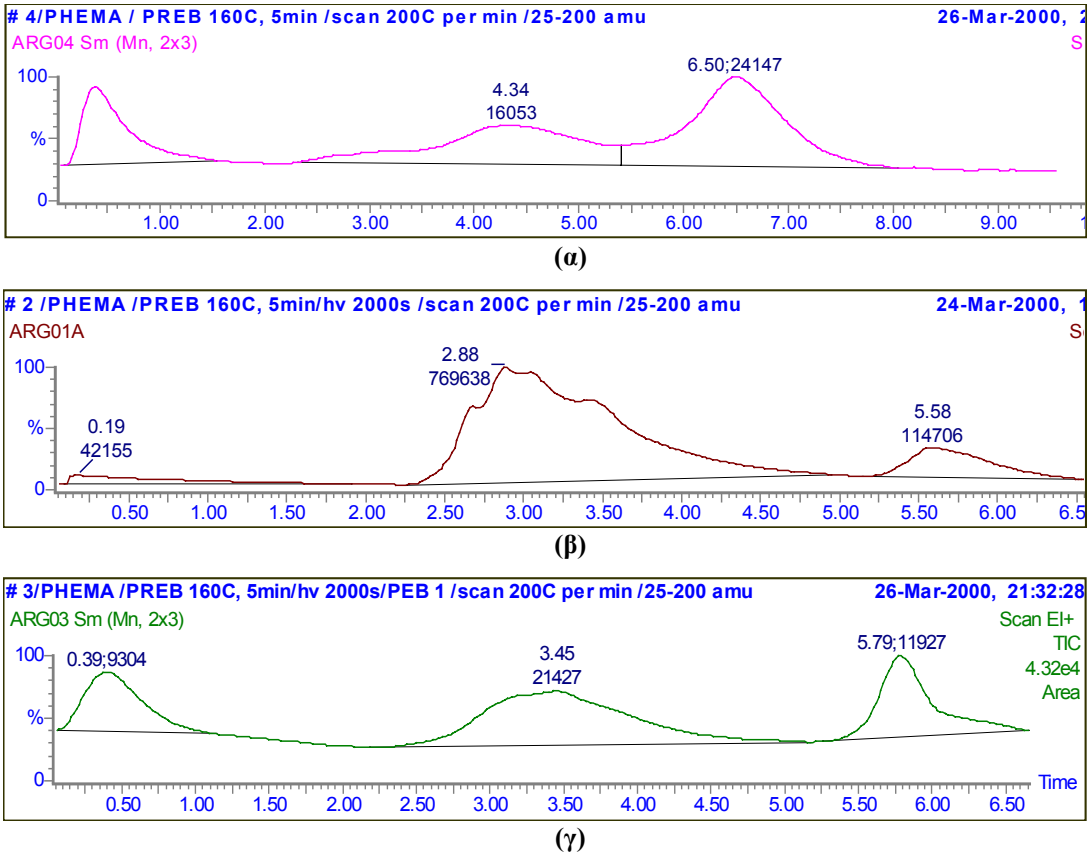
Πρέπει να τονιστεί όμως ότι η κύρια αντίδραση θραυσματοποίησης του υλικού μπορεί να συνοδεύεται και από άλλες με μικρότερη κβαντική απόδοση (προτείνονται συνολικά τέσσερις αντιδράσεις για το PMMA), καθεμιά από τις οποίες παράγει προϊόντα που μπορούν να ανιχνευτούν. Αναφέρεται για παράδειγμα ο σχηματισμός της CO_2, που αντιστοιχεί σε μάζα 44 και είναι μία από τις κορυφές, που επίσης καταγράφονται στο φάσμα μάζας του Σχήματος 44 (β). Το CO_2 παράγεται με αντίδρασης κατάτμησης των οξυνογούχων ριζών (που δημιουργήθηκαν κατά την ακτινοβόληση) σύμφωνα με την εξίσωση [152]: $-CH_2-C(CH_3)(C(=O)-O^{\bullet})- \rightarrow -CH_2-C^{\bullet}(CH_3)- + O=C=O$.

3.1.3.1 (β): Μελέτη PHEMA.

Αφού ελέγχθηκε η αξιοπιστία της μεθόδου, με την εξαγωγή της γνωστής ήδη φωτοχημικής συμπεριφοράς του PMMA, ακολούθησε η εφαρμογή της σε ρητίνη με βάση τον πολυ(μεθακρυλικό υδροξυαιθυλεστέρα). Και αυτή τη φορά χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικά δείγματα, δηλαδή μη εκτεθημένα και εκτεθημένα σε διαφορετικές δόσεις ακτινοβολίας υλικά. Τα πυρογραφήματα, που ελήφθησαν παρουσιάζονται στο Σχήμα 45, όπου φαίνονται τα πυρογραφήματα του υλικού (α) αμέσως μετά τη θέρμανση, (β) μετά από θέρμανση και έκθεση σε UV (έκθεση με φως από τη λάμπα Hg-Xe χωρίς φίλτρο –broaband- για 2000sec, που αντιστοιχεί σε δόση ακτινοβολίας τουλάχιστον 5 φορές μεγαλύτερη από τη λιθογραφικά χρησιμοποιούμενη) και (γ) μετά από έκθεση και θέρμανση (στους 160^{o}C για 1min). Διακρίνονται και στα τρία πυρογραφήματα οι κορυφές των πτητικών και των μη πτητικών προϊόντων, με σαφή την αύξηση της πρώτης σε σχέση με τη δεύτερη στο (β) (λόγω των πτητικών θραυσμάτων που παρήχθησαν από την αντίδραση, που προηγήθηκε, αφού και σ' αυτήν την περίπτωση το υλικό επιδεικνύει θετικού τόνου λιθογραφική συμπεριφορά, όπως ακριβώς και το PMMA).

Ενδιαφέρον παρουσιάζει το πυρογράφημα (γ), όπου διαπιστώνεται μεγάλη μείωση του ολοκληρώματος της επιφάνειας κάτω από την περιοχή των πτητικών προϊόντων σε σχέση με την αντίστοιχη των μη πτητικών. Η συμπεριφορά αυτή ερμηνεύεται από το γεγονός ότι κατά τη διάρκεια της θέρμανσης, που ακολουθεί την έκθεση, ένα μεγάλο

μέρος των πτητικών προϊόντων, που παρήχθησαν κατά την έκθεση αλλά παρέμεναν εγκλωβισμένα στο εσωτερικό του υμενίου (ίσως λόγω του μεγέθους τους), απεγκλωβίζονται, με συνέπεια το ποσοστό τους που παραμένει στο υμένιο (και ανιχνεύεται κατά τη λήψη των φασμάτων μάζας) να μειώνεται. Στον Πίνακα 9 παρουσιάζεται ο λόγος των ολοκληρωμάτων της κορυφής των πτητικών ιοντισμένων προϊόντων (A), προς το άθροισμα των αντίστοιχων ολοκληρωμάτων των κορυφών των ιοντισμένων μη πτητικών προϊόντων (B+C) και για τα τρία πυρογραφήματα, όπου διαπιστώνονται αριθμητικά οι σχέσεις των κορυφών, που αναφέρθηκαν ανωτέρω.



Σχήμα 45: Πυρογραφήματα του πολυ(μεθακρυλικού υδροξυαιθυλεστέρα) (α) πριν την έκθεση σε φως, (β) μετά την έκθεση και (γ) μετά την έκθεση και τη θέρμανση.

Αν η φωτοχημική συμπεριφορά του πολυ(μεθακρυλικού υδροξυαιθυλεστέρα) στο UV είναι παρόμοια με εκείνη του PMMA ως βασικό προϊόν της αντίδρασης του υλικού αναμένεται μόριο μεγάλου μοριακού βάρους (ουσιαστικά πρόκειται για το μονομερές), δηλαδή (κατ' αντιστοιχία με την περίπτωση του PMMA) ο μεθακρυλικός 2-υδροξυαιθυλεστέρας $CH_2=C(CH_3)$-CO-O-CH_2CH_2OH (2-υδροξυαιθυλεστέρας του 2-μεθυλο-προπενοϊκού οξέος, 2-metrylpropenoic acid 2-hydrohyethyl-ester), με MB=130.

Πίνακας 9: Πτητικά προς μη πτητικά ιοντισμένα προϊόντα από τα πυρογραφήματα ρητίνης με βάση πολυ(μεθακρυλικό υδροξυαιθυλεστέρα).

Ρητίνη PHEMA	Κορυφή Α (ολοκλήρωμα)	Κορυφές Β+C (ολοκλήρωμα)	A/B+C
Μη εκτεθημένη	16053	24147	0.66
Εκτεθημένη	769638	114706	6.71
Εκτεθημένη+Θέρμανση	21427	11927	1.80

Σύμφωνα λοιπόν με όσα αναφέρθηκαν διεξοδικά προηγουμένως για τα φάσματα μάζας των μη αρωματικών εστέρων (που δεν περιέχουν ετεροάτομα στο μόριό τους) στο φάσμα μάζας του παραπάνω μορίου αναμένεται η εμφάνιση κορυφών που αντιστοιχούν στους λόγους m/z που παρουσιάζονται στον Πίνακα 10.

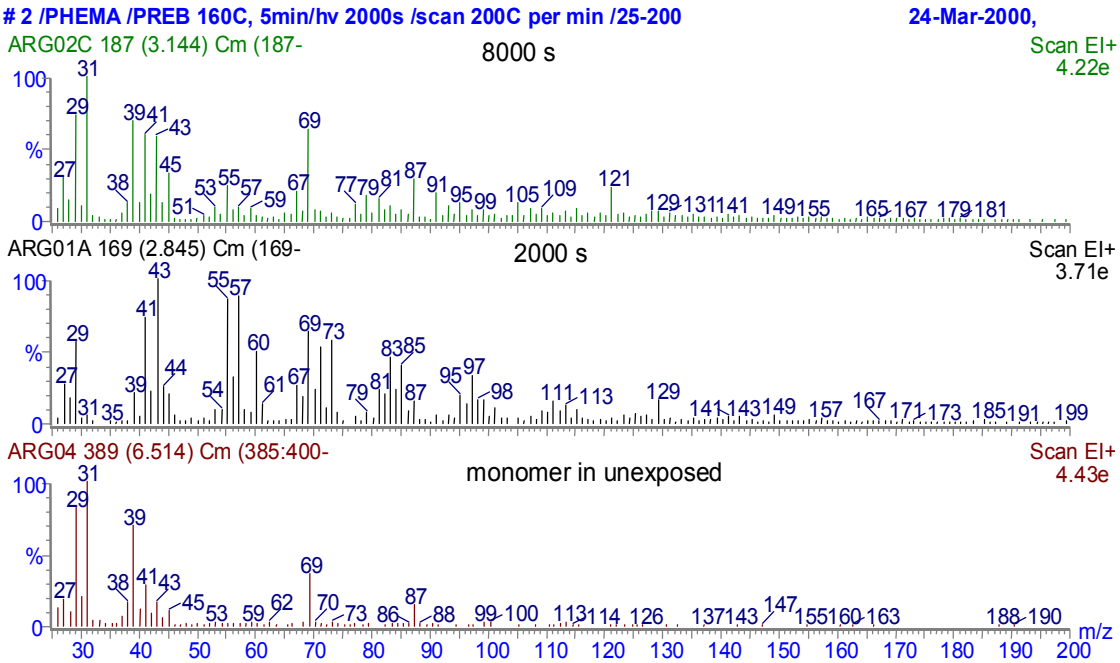
Πίνακας 10: Χαρακτηριστικές κορυφές των φασμάτων μάζας των μη αρωματικών εστέρων (R_1-COO-R_2) γενικά και της PHEMA ειδικότερα.

Κορυφή στο φάσμα μάζας ενός μεθυλεστέρα	Ερμηνεία	Κορυφή στο φάσμα μάζας της PHEMA.
M^+	Μοριακό ιόν	130
M^+-1	Απόσπαση Η	129
M^+-15	Απόσπαση CH_3	115
M^+-18	Απόσπαση H_2O	112
M^+-31	Απόσπαση OCH_3	99
$m^+_{COO\,R2}$	$^{\bullet+}COOR_2$ (εδώ $^{\bullet+}COOCH_2\,CH_2OH$)	89
	Ιόν $CH_2=C(CH_3)C(=O)O^{\bullet+}$)	85
	Ιόν $CH_2=C(CH_3)C^{\bullet+}=O$)	69
	$^{\bullet+}CH_2\,CH_2OH$	45
M^+-$m_{COO\,R2}{}^+$	Απόσπαση $COOR_2$	41
	Ιοντισμένες ρίζες $^{\bullet+}OCH_3$)	31

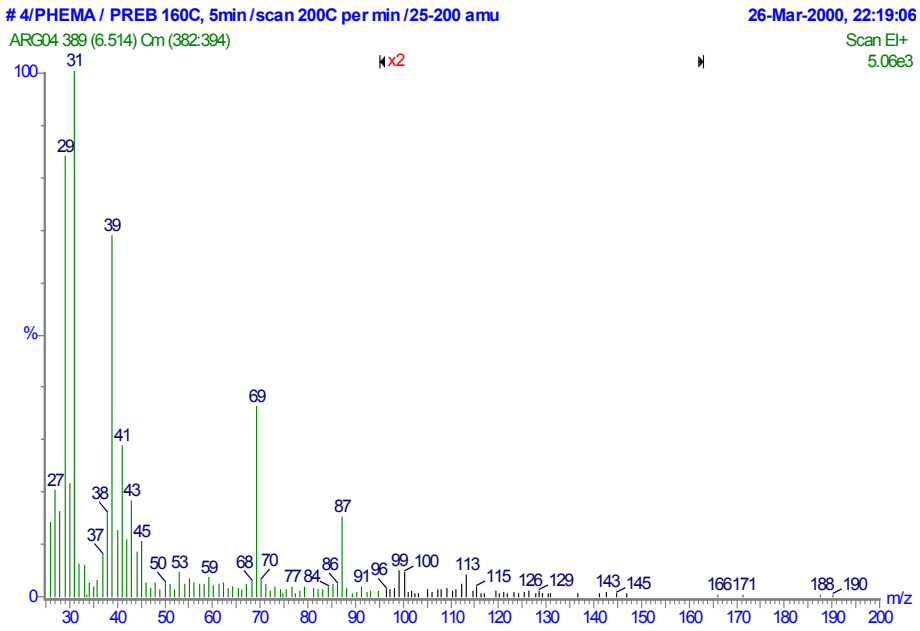
Οι κορυφές αυτές (που αποτελούν το χαρακτηριστικό φάσμα μάζας του μεθακρυλικού υδροξυαιθυλεστέρα) πρέπει να εμφανιστούν σε φάσμα μάζας της εκτεθημένης ρητίνης, που καταγράφηκε στην περιοχή των πτητικών θραυσμάτων (άρα το μόριο αποτελεί προϊόν αντίδρασης), ενώ για το μη εκτεθημένο υλικό μπορεί να διακαιολογηθεί η παρουσία τους μόνο σε φάσμα μάζας, που καταγράφηκε στα μη πτητικά προϊόντα (άρα αποτελεί προϊόν πυρόλυσης) (βλ. Σχήμα 46). Το τελευταίο σε σειρά τοποθέτησης

φάσμα αντιστοιχεί στο μη εκτεθημένο υλικό και ειδικά στα προϊόντα της πυρόλησής του στο θάλαμο (χρόνος λήψης 6.514min μετά την έναρξη της διαδικασίας). Αναγνωρίζονται σε αυτό οι πιο χαρακτηριστικές κορυφές του μορίου του μονομερούς, δηλαδή αυτές, που αντιστοιχούν σε μάζες 31, 69, 99, 115, αλλά απουσιάζει η κορυφή του μοριακού ιόντος (130, καθώς και η 130-1=129 που τη συνοδεύει και αναμένεται να είναι μεγαλύτερης έντασης, λόγω της εύκολης απόσπασης Η), που όπως έχει αναφερθεί υποδηλώνει και το μοριακό βάρος της ουσίας που αναζητούμε να προσδιορίσουμε.

Η αναγνώριση της κορυφής του μοριακού ιόντος σ' ένα φάσμα μάζας δεν είναι εύκολη, διότι είναι συνήθως πολύ μικρής έντασης, ειδικά όταν πρόκειται για μεγάλου μεγέθους μόρια, οπότε ευνοείται η σχάση τους σε άλλα μικρότερα. Προκειμένου να εντοπιστεί η συγκεκριμένη κορυφή επαναλαμβάνουμε τη λήψη του φάσματος, μειώνοντας την ενέργεια της ιοντίζουσας δέσμης των ηλεκτρονίων (low signal) [149], όπως φαίνεται στο Σχήμα 47, όπου έχει επαναληφθεί η λήψη φάσματος μάζας του μη εκτεθημένου υλικού στην περιοχή πυρόλησης (χρόνος λήψης 6.514min από την έναρξη του πειράματος). Σε ένα τέτοιο φάσμα αναμένεται λιγότερα μοριακά ιόντα να σχάζονται πριν ανιχνευτούν, οπότε παρατηρείται μικρή αύξηση της κορυφής του μοριακού ιόντος σε σχέση με τις υπόλοιπες.



Σχήμα 46: Φάσματα μάζας του πολυ(μεθακρυλικού υδροξυαιθυλεστέρα) για μη εκτεθημένο και εκτεθημένο σε διαφορετικές δόσεις αντινοβολίας υλικό (έκθεση για 2000sec αντιστοιχούν σε δόση ακτινοβολίας πενταπλάσια από τη λιθογραφικά χρήσιμη, ενώ έκθεση για 8000sec ισοδυναμεί με το εικοσαπλάσιο της λιθογραφικά χρησιμοποιούμενης).



Σχήμα 47: Φάσματα μάζας του πολυ(μεθακρυλικού υδροξυαιθυλεστέρα) σε χαμηλή ενέργεια δέσμης ηλεκτρονίων (PHEMA /PREBAKE 160 ^{o}C).

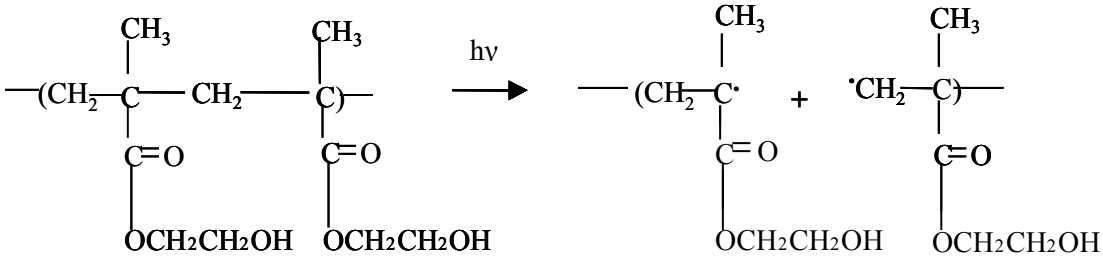
Όπως ήταν αναμενόμενο, στο φάσμα μάζας του Σχήματος 47 εμφανίζεται η κορυφή του μοριακού ιόντος του μεθακρυλικού υδροξυαιθυλεστέρα σε μάζα 130, καθώς και η κορυφή 129 (130-1), που τη συνοδεύει, και η οποία είναι μεγαλύτερης έντασης από την πρώτη, λόγω της εύκολης απόσπασης Η από το μοριακό ιόν. Επιστρέφοντας στα φάσματα μάζας του Σχήματος 46 παρατηρούμε τη χαρακτηριστική εμφάνιση των κορυφών του μορίου, που περιμένουμε να ανιχνεύσουμε, τόσο στο δεύτερο κατά σειρά εμφάνισης φάσμα, όσο κυρίως στο πρώτο, που αντιστοιχεί σε υλικό που έχει εκτεθεί σε τετραπλάσια δόση ακτινοβολίας σε σχέση με το προηγούμενο (οπότε περιμένουμε, λόγω της μεγαλύτερης κβαντικής απόδοσης της αντίδρασης να έχει παραχθεί το μόριο σε μεγαλύτερο ποσοστό). Και στα δύο φάσματα διακρίνονται οι κορυφές του μοριακού ιόντος 130 και κυρίως 129, ενώ εκείνο που έχει ιδιαίτερη σημασία να τονιστεί είναι η σημαντική διαφορά μεταξύ τους, που εντοπίζεται στην εμφάνιση στο φάσμα του υλικού με τη μικρότερη δόση ενός πλήθους από κορυφές (55, 57, 70), που δεν υπάρχουν στο φάσμα των δύο άλλων υλικών και συνεπώς δεν αποδίδονται στο μονομερές.

Οι κορυφές αυτές φαίνεται να αντιστοιχούν σε θραύσματα που παράγονται φωτοχημικά σε άλλες δευτερεύουσες αντιδράσεις, που συνοδεύουν την κύρια (κάτι τέτοιο έχει προταθεί και για το PMMA, όπου αναφέρονται συνολικά τέσσερις αντιδράσεις [150]),

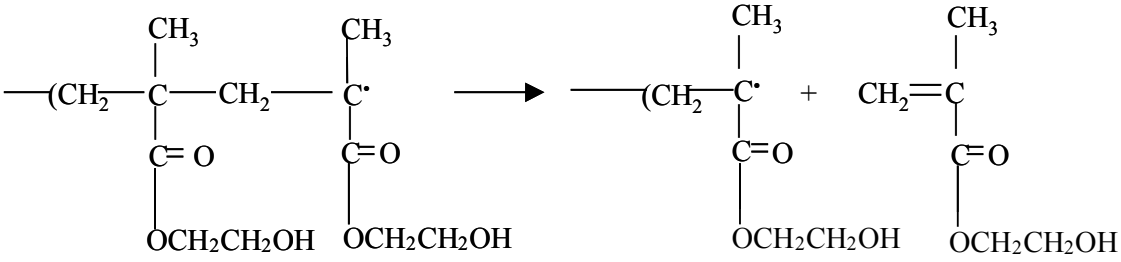
και οι οποίες σε μεγαλύτερες δόσεις ακτινοβολίας δε φαίνεται να έχουν ικανή απόδοση, ώστε να καταγράφονται τα προϊόντα τους στο φάσμα μάζας του υλικού.

Με βάση όλα τα προηγούμενα αποτελέσματα προτείνεται τελικά αντίδραση σχάσης (θετικού τόνου) για υλικά με βάση PHEMA κατά την έκθεσή τους με υπεριώδες φως παρόμοιου τύπου με εκείνη του PMMA, η οποία φαίνεται στο Σχήμα 48. Σύμφωνα με την αντίδραση μετά την απορρόφηση φωτονίου από το καρβονύλιο ακολουθεί μέσω α-cleavage σπάσιμο δεσμού της κύριας αλυσίδας σε τυχαίες θέσεις (Random main chain scission) και στη συνέχεια αντίδραση αποπολυμερισμού (Unzipping of radical chain).

Σημειώνεται πως, όπως ήδη αναφέρθηκε, η αντίδραση αποτελεί τον κύριο μηχανισμό της φωτοχημικής διάσπασης της ρητίνης, όταν ακτινοβολείται με φως, συνοδεύεται όμως και από άλλες δευτερεύουσες αντιδράσεις με μικρότερη κβανική απόδοση, κατά τις οποίες παράγονται μικρότερα θραύσματα, σημαντικότερα από τα οποία (όταν η έκθεση γίνεται σε ατμοσφαιρικές συνθήκες και όχι υπό κενό) είναι το μεθάνιο CH_4, το υδρογόνο H_2, το μονοξείδιο CO [151] και το διοξείδιο του άνθρακα CO_2 [152].



(Α) Σπάσιμο αλυσίδας σε τυχαίες θέσεις.



(Β) Αντίδραση αποπολυμερισμού.

Σχήμα 48: Μηχανισμός φωτοχημικής αντίδρασης κατά την έκθεση υλικού με βάση πολυ(μεθακρυλικό υδροξυαιθυλεστέρα).

3.1.3.2: Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού, UV-Vis.

3.1.3.2: (α): Επίδραση της δόσης έκθεσης.

Το είδος της φωτοχημικής αντίδρασης, που προτάθηκε για τον πολυ(μεθακρυλικό υδροξυαιθυλεστέρα0 υποστηρίχτηκε και επιβεβαιώθηκε με τη λήψη σειράς φασμάτων UV υμενίων του υλικού αυτού πριν και μετά την έκθεσή τους με φως.

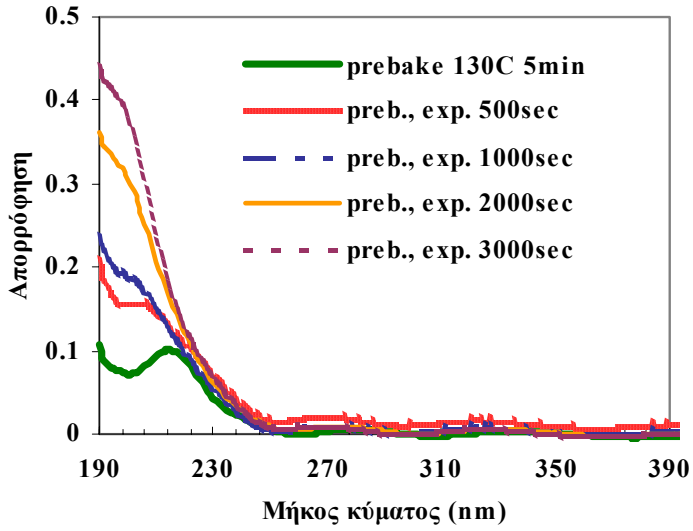
Πρέπει να τονιστεί ότι η φασματοσκοπία υπεριώδους προσφέρει το πλεονέκτημα της εύκολης αναγνώρισης ορισμένων χαρακτηριστικών ομάδων ή δεσμών μέσα σε ένα εξαιρετικά πολύπλοκο μόριο.Τις περισσότερες φορές το μεγαλύτερο μέρος του μορίου είναι διαπερατό σ' αυτή τη φασματική περιοχή, με συνέπεια το φάσμα που λαμβάνεται να είναι πανομοιότυπο με αυτό μιας απλούστερης δομής, που περιέχεται στο αρχικό μόριο [153-154].

Στη συγκεκριμένη περίπτωση αναμένουμε να ανιχνευτεί στο φάσμα του υλικού μετά την έκθεσή του, το μόριο μεθακρυλικός 2-υδροξυαιθυλεστέρας $CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_2OH$, που έχει επιπλέον σε σχέση με το αρχικό υλικό ένα διπλό δεσμό σε συζυγία με το καρβονύλιο. Αυτό σημαίνει ότι αναμένεται να εντοπιστούν διαφορές στο φάσμα του υλικού πριν και μετά την έκθεση (το οποίο παρουσιάζεται στο Σχήμα 49), που σχετίζονται με την απορρόφηση στο βαθύ υπεριώδες ενός διπλού δεσμού σε συζυγία με καρβονύλιο.

Στο φάσμα του υλικού πριν την έκθεση εμφανίζεται ασθενής κορυφή στα 214nm ($\varepsilon=50$[1]), η οποία οφείλεται σε $n\rightarrow\pi^*$ απαγορευμένη μετάβαση του καρβονυλίου της εστερομάδας του μορίου του πολυμερούς. Η κορυφή αυτή εμφανίζεται στα 205nm στα φάσματα των πρώτων μελών της σειράς των κορεσμένων εστέρων, αλλά η αύξηση των ατόμων άνθρακα της αλυσίδας τους προκαλεί βαθυχρωμική μετατόπιση της κορυφής, δηλαδή μετατόπιση σε μεγαλύτερα μήκη κύματος.

Στο φάσμα μετά την έκθεση παρατηρείται εμφάνιση κορυφής σε μήκος κύματος 200nm, η οποία οφείλεται στο προιόν μόριο (α-ακόρεστος εστέρας, αφού ο διπλός δεσμός του βρίσκεται σε συζυγία με την καρβονυλική ομάδα) της αντίδρασης που προτάθηκε στο Σχήμα 48.

[1] Πρόκειται για το συντελεστή μοριακής απόσβεσης, που συνδέεται με την οπτική απορρόφηση του μορίου μέσω της σχέσης $A=\varepsilon.C.l$, που σημαίνει πως έχει μονάδα $mol^{-1}cm^{-1}$. Όσο πιο μεγάλη είναι η τιμή του ε τόσο πιο μεγάλη είναι η πιθανότητα να συμβεί μια ηλεκτρονική διέγερση, δηλαδή τόσο πιο μεγάλη είναι η ένταση της απορρόφησης ακτινοβολίας.



Σχήμα 49: Φάσματα απορρόφησης UV του πολυμεθακρυλικού υδροξυαιθυλεστέρα πριν και μετά την έκθεσή του με φως σε διάφορες δόσεις ακτινοβολίας.

Είναι γνωστό ότι η παρουσία διπλού δεσμού σ' ένα οργανικό μόριο έχει ως συνέπεια την εμφάνιση ισχυρής κορυφής απορρόφησης (ε=10000) στο φάσμα του μορίου σε μήκος κύματος περίπου 190nm, που οφείλεται σε μετάβαση π→π*. Όταν όμως η ένωση περιέχει ταυτόχρονα και υποκαταστάτες που διαθέτουν μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων (π.χ. καρβονυλικές ομάδες –C=O), όπως συμβαίνει στην περίπτωση των α,β ακόρεστων εστέρων παρατηρείται βαθυχρωμική μετατόπιση της κορυφής αυτής, που οφείλεται στην επέκταση της συζυγίας του διπλού δεσμού λόγω του συντονισμού που προκαλείται από την παρουσία του υποκαταστάτη [169]. Λόγω του φαινομένου συντονισμού το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων παύει να είναι εντοπισμένο στο άτομο Ο του καρβονυλίου και κυκλοφορεί μέσω του διπλού δεσμού σε ολόκληρο το συζυγιακό σύστημα κατά το σχήμα:

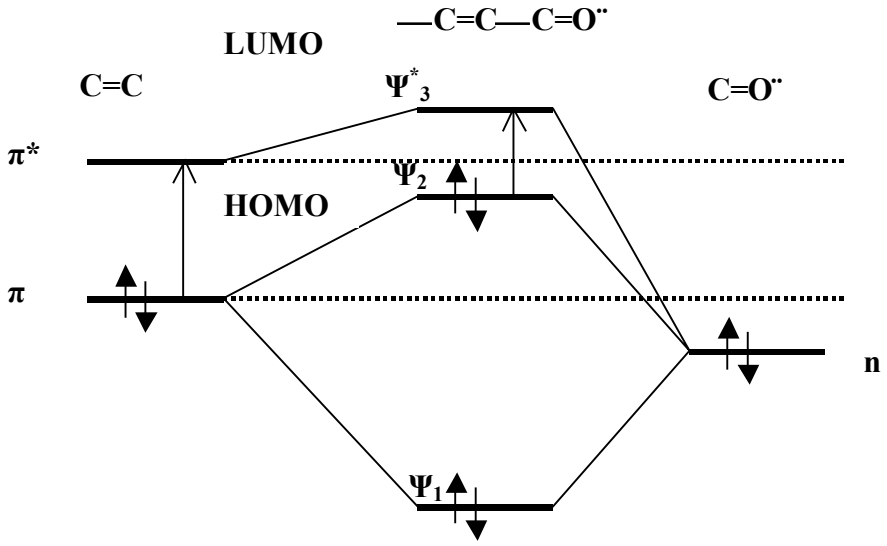
$$[—HC=CH— C=O^{\cdot\cdot} \rightarrow —HC^{-}—CH=C=O^{+}]$$

Αποτέλεσμα του συντονισμού είναι το μονήρες ζεύγος των ηλεκτρονίων να αποτελεί μέρος των π μοριακών τροχιακών και να αυξάνει τα π μοριακά τροχιακά κατά ένα μοριακό τροχιακό, όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στο Σχήμα 50.

Στο νέο σύστημα η διέγερση από το HOMO (Ψ_2) στο LUMO (Ψ_3^*)μοριακό τροχιακό έχει μικρότερη ενέργεια από την π→π* διέγερση που θα είχε το σύστημα χωρίς

υποκαταστάτη, κάτι που ισοδυναμεί με μετατόπισή της σε μεγαλύτερα μήκη κύματος στο φάσμα απορρόφησης του μορίου.

Εφόσον το πιθανότερο προϊόν της αντίδρασης που επιφέρει αλλαγή διαλυτότητας του πολυ(μεθακρυλικού 2-υδροξυαιθυλεστέρα) κατά την έκθεσή με φως είναι ένας ακόρεστος εστέρας, που περιέχει το διπλό δεσμό σε συζυγία με το καρβονύλιο, δικαιολογείται η μετατόπιση της κορυφής, που οφείλεται σε π→π* μετάπτωση του διπλού δεσμού, σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, οπότε εμφανίζεται στα 200nm περίπου και όχι στα 190nm.



Σχήμα 50: Ενεργειακές σχέσεις και νέα μοριακά τροχιακά από την αλληλεπίδραση των π ηλεκτρονίων του διπλού δεσμού με το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων της αυξόχρωμης ομάδας υποκαταστατών –C=O.

Παρατηρούμε επίσης στο Σχήμα 49 ότι όσο οι χρόνοι έκθεσης αυξάνουν, δηλαδή όσο αυξάνει η δόση με την οποία ακτινοβολείται το υλικό, παρατηρείται σημαντική (σχεδόν γραμμική) αύξηση στην ένταση της κορυφής, γεγονός που ερμηνεύεται από την πρόοδο της αντίδρασης, που παράγει το μόριο του οποίου η χαρακτηριστική κορυφή ανιχνεύεται.

Στο σημείο αυτό κρίνεται σκόπιμο να διευκρινιστεί ότι τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας υπεριώδους τείνουν να αποκλείσουν την περίπτωση η έκθεση με φως υμενίων πολυ(μεθακρυλικού υδροξυαιθυλεστέρα) να έχει ως συνέπεια σπάσιμο της πλευρικής αλυσίδας του πολυμερούς και δημιουργία πολυ(μεθακρυλικού οξέος), όπως

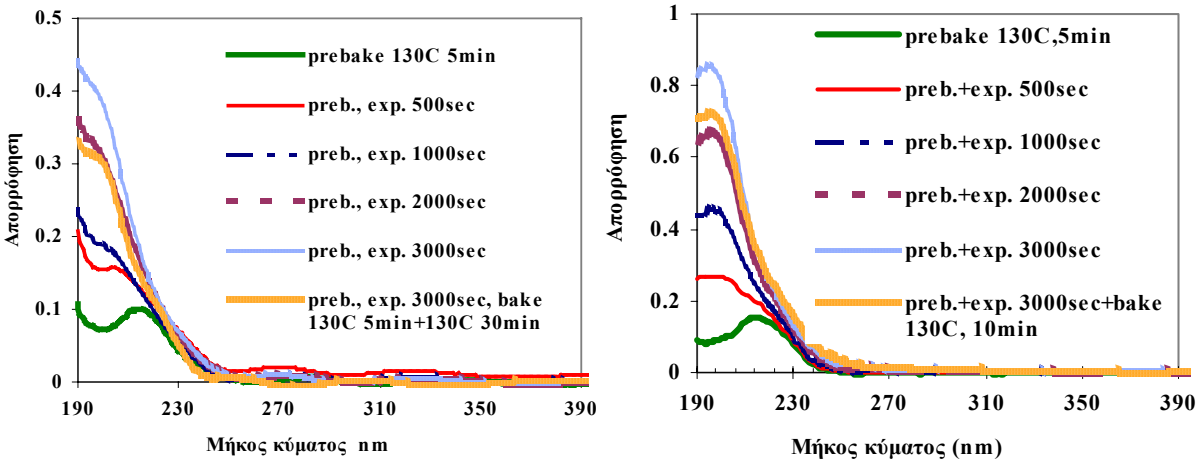
έχει αναφερθεί [155] για τη χημική αλλαγή που συντελείται, όταν το υλικό ακτινοβολείται με δέσμη ηλεκτρονίων.

Είναι γνωστό ότι στο φάσμα των κορεσμένων οργανικών οξέων εμφανίζεται μια ασθενής κορυφή απορρόφησης (ε=50-70) σε μήκος κύματος 200-210nm (η κορυφή μετατοπίζεται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος όσο αυξάνει σε μέγεθος η ανθρακική αλυσίδα), εξαιτίας της $n \rightarrow \pi^*$ απαγορευμένης μετάβασης του καρβονυλίου της καρβοξυλομάδας. Συνεπώς, για το μεθακρυλικό οξύ (CH2C(CH3)COOH) αναμένεται η εμφάνιση ασθενούς κορυφής (ε=50-70), η οποία πρέπει να είναι απολύτως συγκρίσιμη σε ένταση με αυτήν του αρχικού μορίου του πολυμερικού υλικού (ε=50) και ελάχιστα μετατοπισμένη σε μικρότερα μήκη κύματος σε σχέση με την τελευταία, εξαιτίας της μικρότερης ανθρακικής αλυσίδας του μεθακρυλικού οξέος (σε σύγκριση με την αλυσίδα του μορίου του πολυμερούς).

Εκείνο όμως που παρατηρεί κανείς στο Σχήμα 49 είναι η μεγάλη διαφορά στην ένταση της κορυφής που εμφανίζεται στο εκτεθημένο υλικό, η οποία επίσης είναι σαφώς διαχωρισμένη και ως προς τη θέση της παρουσιάζοντας εμφανή μετατόπιση σε μικρότερα μήκη κύματος σε σχέση με την αντίστοιχη κορυφή του με ακτινοβολημένου υλικού.

Τέτοιες σημαντικές διαφορές δεν μπορούν να δικαιολογηθούν με τη δημιουργία πολυ(μεθακρυλικού οξέος) ως προϊόντος της φωτοχημικής αντίδρασης, ενώ αντίθετα αιτιολογούνται πλήρως αν το μόριο που παράγεται είναι ο μεθακρυλικός υδροξυαιθυλεστέρας.

Προκειμένου να διαπιστωθεί αν υπάρχει παρόμοια συμπεριφορά μεταξύ του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) και του πολυ(μεθακρυλικού υδροξυαιθυλεστέρα) κατά την έκθεσή τους με βαθύ υπεριώδες φως ελήφθησαν φάσματα απορρόφησης και των δύο υλικών κάτω από ίδιες συνθήκες [156]. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 51. Γίνεται φανερό πως και στις δύο περιπτώσεις η έκθεση με υπεριώδες φως επιφέρει το ίδιο ακριβώς αποτέλεσμα, υπό την έννοια ότι δημιουργούνται προϊόντα με πανομοιότυπο φάσμα στην περιοχή του φωτός που εξετάζουμε. (Σημειώνουμε ότι οι μεγαλύτερες τιμές απορρόφησης στην περίπτωση του PMMA οφείλονται στο μεγαλύτερο πάχος του αντίστοιχου υμενίου. Για την ακρίβεια το πάχος του υμενίου PMMA ήταν διπλάσιο από το πάχος του υμενίου της PHEMA).



(α) (β)

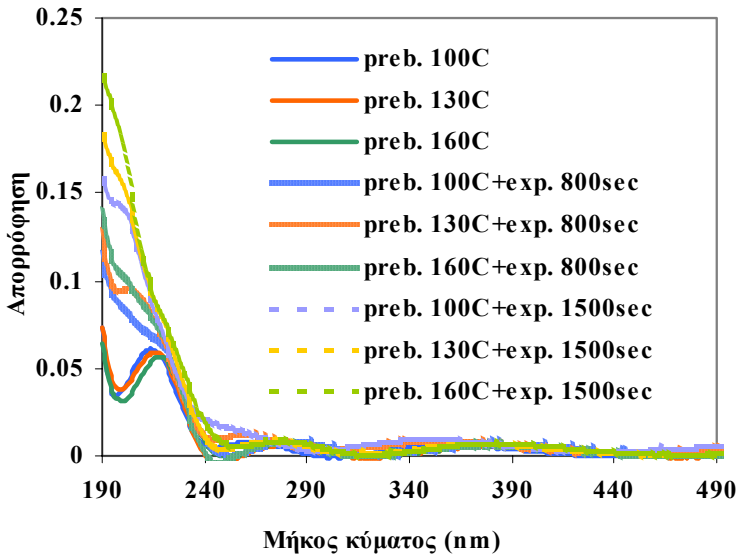
Σχήμα 51: Φάσματα υπεριώδους πριν και μετά την έκθεση σε διάφορες δόσεις ακτινοβολίας των (α) πολυ(μεθακρυλικού υδροξυαιθυλεστέρα), και (β) πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα).

Τα μόρια, που προτάθηκαν ως τα πιθανά προϊόντα των δύο αντιδράσεων είναι δικαιολογημένο να παρουσιάζουν τέτοιου είδους συμπεριφορά, αφού και στις δύο περιπτώσεις το κυρίαρχο φαινόμενο είναι η απορρόφηση του διπλού δεσμού, που βρίσκεται σε συζυγία με την καρβονυλομάδα. Το τμήμα του μορίου κατά το οποίο διαφέρουν είναι περατό στην περιοχή φωτός, που εξετάζουμε, με συνέπεια –και σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν παραπάνω να μη διαφοροποιεί το φάσμα UV του ενός μορίου από το άλλο.

Στο σημείο αυτό κρίνεται σκόπιμο να παρατηρήσουμε επίσης ότι και στις δύο περιπτώσεις το αποτέλεσμα της θέρμανσης των υλικών μετά από ορισμένο στάδιο έκθεσης είναι η ελάττωση της έντασης της χαρακτηριστικής κορυφής, που εξετάζουμε. Και στις δύο περιπτώσεις το φαινόμενο αιτολογείται από το γεγονός ότι η θέρμανση των υμενίων στους 130^{o}C έχει ως συνέπεια τον απεγκλωβισμό του προιόντος της φωτοχημικής αντίδρασης που, αν και πτητικό, δε διαφεύγει από το υμένιο κατά τη στιγμή της δημιουργίας του, λόγω του μεγέθους του. Η θέρμανση συμβάλλει στον απεγκλωβισμό μέρους του παραγόμενου μόριου και κατά συνέπεια οδηγεί στη μείωση της χαρακτηριστικής κορυφής του στο φάσμα απορρόφησης.

3.1.3.2: (β): Επίδρασης της θερμοκρασίας πριν την έκθεση.

Στα πλαίσια της διερεύνησης της φωτοχημικής συμπεριφοράς υλικού με βάση πολυ(μεθακρυλικό υδροξυαιθυλεστέρα) κρίθηκε σκόπιμη η μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας θέρμανσης των υμενίων του υλικού μετά την επίστρωσή τους. Οπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς στο Σχήμα 52, όπου καταγράφονται τα φάσματα απορρόφησης τριών υμενίων με βάση PHEMA, που θερμάνθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες, φαίνεται πως, όσο αυξάνει η θερμοκρασία του prebake αυξάνει και η ένταση της κορυφής, που εμφανίζεται στο φάσμα των υλικών μετά την έκθεση. Μάλιστα, η αύξηση αυτή γίνεται εντονότερη σε μεγαλύτερες δόσεις ακτινοβολίας (για παράδειγμα, ενώ αρχικά και τα τρία φάσματα ουσιαστικά συμπίπτουν, σε χρόνο έκθεσης 1500 sec είναι σαφής η μεταξύ τους διαφοροποίηση). Απ' ό,τι φαίνεται δηλαδή, όσο μεγαλώνει η θερμοκρασία της θέρμανσης που προηγείται της έκθεσης του υλικού, αυξάνει για ορισμένη δόση ακτινοβολίας η απόδοση της αντίδρασης σχάσης της κύριας αλυσίδας, που συντελείται στη διάρκεια της έκθεσης. Αυτό ισοδυναμεί με επίτευξη καλύτερης λιθογραφικής συμπεριφοράς του υλικού (μεγαλύτερη ευαισθησία), κάτι που βρίσκεται σε συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα, που παρουσιάζονται αναλυτικά στη συνέχεια του κεφαλαίου.

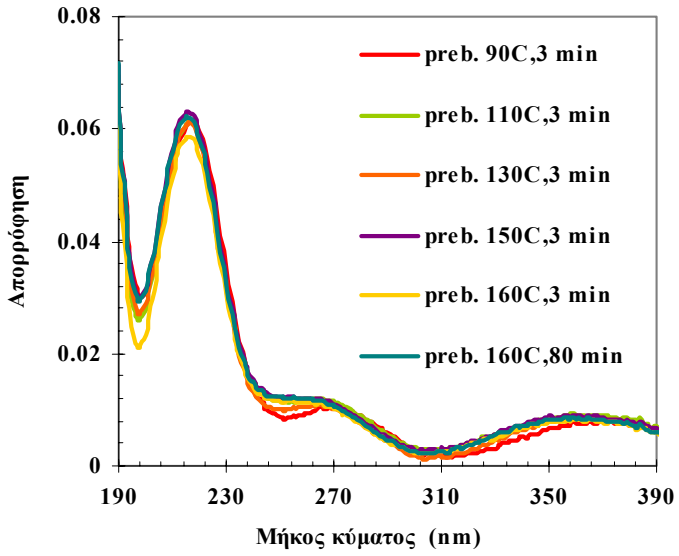


Σχήμα 52: Μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας θέρμανσης πριν την έκθεση στα φάσματα απορρόφησης μετά από κάθε λιθογραφικό στάδιο.

Ολοκληρώνοντας τη μελέτη με χρήση φασματοσκοπίας υπεριώδους της συμπεριφοράς του πολυ(μεθακρυλικού υδροξυαιθυλεστέρα), αξίζει να αναφέρουμε ότι πρόκειται για

υλικό με εξαιρετική αντοχή στις θερμικές διεργασίες (κάτι που αποτελεί βασικό ζητούμενο για το σύνολο των ρητινών μικρολιθογραφίας, που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων).

Στο Σχήμα 53 διακρίνονται τα φάσματα απορρόφησης του υλικού μετά από θέρμανση σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Είναι φανερό πως τα φάσματα παρουσιάζουν ελάχιστες έως μηδενικές διαφορές μεταξύ τους, κάτι που υποδεικνύει ότι δε λαμβάνει χώρα αντίδραση σε θερμοκρασία έως 160^{o}C ή σε χρόνο θέρμανσης έως 80min.

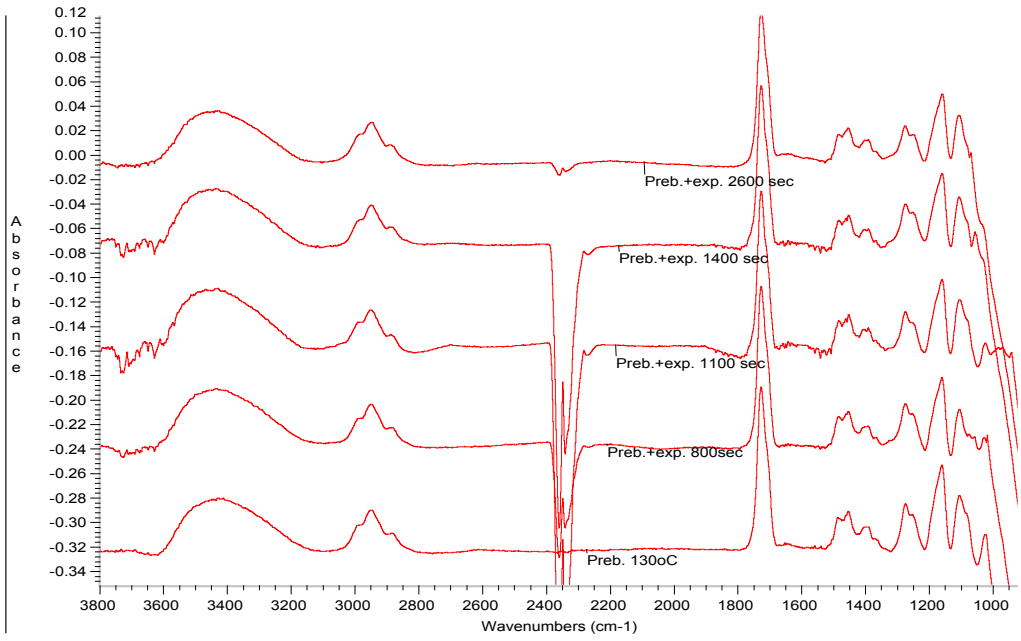


Σχήμα 53: Φάσματα απορρόφησης του πολυ(μεθακρυλικού υδροξυαιθυλεστέρα) μετά από διάφορες θερμοκρασίες θέρμανσης μετά την επίστρωση.

Σημειώνεται ότι οι μικρές διαφορές μεταξύ των φασμάτων του Σχήματος 53 (π.χ. στις περιοχές μηκών κύματος 190-200 nm, 240-260 nm και 310-350 nm οφείλονται σε διαφορές του πάχους του αρχικού υμενίου το οποίο μικραίνει όσο αυξάνει η θερμοκρασία θέρμανσης, με συνέπεια να έχουμε κάθε φορά μικρή αλλαγή στο δείκτη διάθλασης, το μιγαδικό μέρος του οποίου συνδέεται με το συντελεστή απορρόφησης του υλικού (περισσότερα για το θέμα στην ενότητα 3.4.2).

3.1.3.3: Φασματοσκοπία Υπερύθρου, FT-IR.

Όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις, ελήφθησαν φάσματα υπερύθρου του πολυ(μεθακρυλικού υδροξυαιθυλεστέρα) πριν και μετά την έκθεσή του με φως στο βαθύ υπεριώδες, με στόχο να γίνει η μεταξύ τους σύγκριση, που θα αποκαλύψει διαφορές ώστε να επιβεβαιώσουμε τα συμπεράσματα στα οποία καταλήξαμε για το είδος της χημικής αλλαγής, που λαμβάνει χώρα κατά την έκθεση του υλικού. Πρέπει να σημειωθεί ότι αυτό που αναμένουμε είναι η ανίχνευση στα φάσματα του υλικού μετά την έκθεση της χαρακτηριστικής κορυφής απορρόφησης του διπλού δεσμού, όταν είναι συζευγμένος με καρβονυλομάδα, όπως συμβαίνει στον ακόρεστο εστέρα, που προτάθηκε ως κύριο προϊόν της αντίδρασης σχάσης του υλικού. Τέτοια κορυφή εμφανίζεται στην περιοχή με κυματαριθμούς 1637-1610 cm^{-1} και 1050-1150 cm^{-1} [157]. Επίσης αναμένεται η εμφάνιση κορυφής στην περιοχή 1250-1300cm^{-1} εξαιτίας της δόνησης τάσης του καρβονυλίου που στον ακόρεστο εστέρα βρίσκεται σε συζυγία με διπλό δεσμό. Στο Σχήμα 54 παρουσιάζονται τα φάσματα υπερύθρου υμενίου πολυ(μεθακρυλικού υδροξυαιθυλεστέρα), πριν και μετά την έκθεσή του με φως σε διάφορες δόσεις ακτινοβολίας.



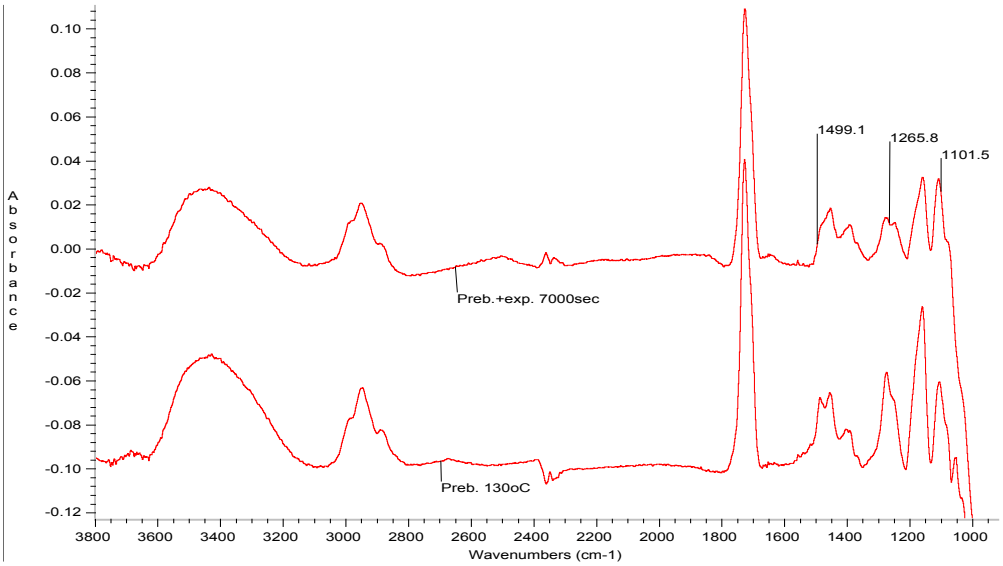
Σχήμα 54: Φάσματα απορρόφησης υπερύθρου του πολυ(μεθακρυλικού υδροξυαιθυλεστέρα), πριν και μετά την έκθεσή του με φως, για διάφορες δόσεις ακτινοβολίας.

Στο φάσμα του υλικού πριν την έκθεση αναγνωρίζονται οι κυριότερες κορυφές του μορίου του πολυμερούς, όπως: ευρεία κορυφή σε κυματαριθμό 3450cm^{-1}, η οποία οφείλεται σε δόνηση τάσης του δεσμού O-H, κορυφές στην περιοχή 2850-3000cm^{-1}, που οφείλονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών C-H, κορυφή στα 1725cm^{-1}, που οφείλεται σε δόνηση τάσης του δεσμού C=O, κορυφές στα 1373 και 1355cm^{-1}, λόγω της κάμψης των δεσμών C-H, κορυφή στα 1208cm^{-1}, λόγω της κάμψης του δεσμού O-H, κορυφή στα 1172cm^{-1}, λόγω της τάσης και κάμψης των δεσμών C-CO-C [157].

Όπως όμως μπορεί να παρατηρήσει κανείς, στα φάσματα του Σχήματος 54 το φάσμα του υλικού που ελήφθη αμέσως μετά τη θέρμανσή του δεν εμφανίζει ποιοτική διαφορά με τα φάσματα μετά από έκθεση σε αυξανόμενες δόσεις ακτινοβολίας (από το διπλάσιο μέχρι το πενταπλάσιο περίπου της λιθογραφικά χρήσιμης δόσης). Μικρή μόνο μείωση παρατηρείται στις εντάσεις όλων των κορυφών του φάσματος μετά από κάθε έκθεση, κάτι που οφείλεται στη θετικού τύπου χημεία αλλαγής διαλυτότητας, δηλαδή στη σχάση και απομάκρυνση τμημάτων της πολυμερικής αλυσίδας κατά την έκθεση.

Φαίνεται πάντως πως πρόκειται για αντίδραση με μικρή απόδοση, με συνέπεια τα προϊόντα της να παράγονται σε μικρό βαθμό και να μην είναι εύκολα ανιχνεύσιμες οι χαρακτηριστικές κορυφές τους στο φάσμα υπερύθρου.

Κρίθηκε λοιπόν σκόπιμη η επανάληψη της λήψης φασμάτων υπό τις ίδιες συνθήκες (συγκέντρωση αρχικού διαλύματος, θέρμανση υμενίου, κλπ) με διαφορά στη δόση της ακτινοβολίας έκθεσης, ώστε να αυξηθεί η απόδοση της αντίδρασης, άρα και το ποσοστό των παραγομένων ουσιών. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 55. Είναι εμφανής η ποιοτική και ποσοτική διαφορά των δύο φασμάτων, που απεικονίζονται σ' αυτό. Η ελάττωση των εντάσεων όλων των κορυφών στο φάσμα μετά την έκθεση εδώ παρατηρείται εντονότερα, λόγω του μεγαλύτερου βαθμού στον οποίο πραγματοποιείται η αντίδραση θραυσματοποίησης του υλικού κατά τη διάρκεια της ακτινοβόλησής του. Παράλληλα όμως παρατηρείται η εμφάνιση μετά την έκθεση ασθενών μεν αλλά παρατηρήσιμων κορυφών στους κυματαριθμούς 1265.8 cm^{-1} και 1101.5 cm^{-1} αντίστοιχα, οι οποίες αποδίδονται σε δόνηση τάσης του καρβονυλίου συζυγμένου με διπλό δεσμό η πρώτη και του διπλού δεσμού συζευγμένου με καρβονύλιο η δεύτερη [157]. Κατά συνέπεια, η εμφάνιση των πιο πάνω κορυφών στο φάσμα του εκτεθημένου υλικού συνηγορεί υπέρ της παρουσίας ποσότητας ακόρεστου εστέρα στο εσωτερικό του υμενίου και έρχεται σε συμφωνία με την αντίδραση που θεωρήθηκε ότι λαμβάνει χώρα κατά την έκθεση του πολυ(μεθακρυλικού υδροξυαιθυλεστέρα) σε βαθύ υπεριώδες φως (Σχήμα 48).



Σχήμα 55: Φάσματα υπερύθρου ρητίνης με βάση PHEMA πριν και μετά την έκθεσή της με φως (δόση ακτινοβολίας μεγαλύτερη από το δεκαπλάσιο της λιθογραφικά χρησιμοποιούμενης).

Ολοκληρώνοντας, πρέπει να σημειώσουμε ότι η δραματική μείωση της κορυφής στα 1499,1 cm^{-1} μετά την έκθεση δε δικαιολογείται με την αποδοχή μιας ισόποσης μείωσης στις εντάσεις όλων των κορυφών του φάσματος (όπως εξηγήθηκε προηγουμένως) και οφείλεται πιθανότητα στην απομάκρυνση μεθυλομάδων από το υλικό, που σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [150] αναμένεται παράλληλα με τη βασική αντίδραση σχάσης και για το PMMA. Αξίζει να σημειώσουμε ότι και τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας υπερύθρου φαίνεται να αποκλείουν την περίπτωση μετά την έκθεση του πολυμερικού υλικού να δημιουργείται πολυ(μεθακρυλικό οξύ). Είναι γνωστό πως στο φάσμα υπερύθρου των καρβοξυλικών οξέων εμφανίζεται οπωσδήποτε χαρακτηριστική οξεία κορυφή σε κυματαριθμούς 2500-3000cm^{-1}, που οφείλεται σε δόνηση τάσης του –OH της καρβοξυλομάδας. Αντίθετα, το αλκοολικό υδροξύλιο παρουσιάζει ευρεία κορυφή σε κυματαριθμούς 3300-3600cm^{-1}, όπως χαρακτηριστικά φαίνεται σε όλα τα φάσματα των Σχημάτων 54 και 55. Η δημιουργία οξέος κατά τη διάρκεια της φωτοχημικής αντίδρασης θα ισοδυναμούσε με την εμφάνιση στα φάσματα του υλικού μετά την έκθεση κορυφής του καρβοξυλικού υδροξυλίου, που έπρεπε να βρίσκεται δεξιά

(δηλαδή σε μικρότερο κυματαριθμό) της αρχικής κορυφής του αλκοολικού υδροξυλίου. Κάτι τέτοιο όμως δε διαπιστώθηκε σε κανένα από τα φάσματα που ελήφθησαν σε εκτεθημένα υλικά, αποτελώντας μία ακόμα ισχυρή ένδειξη ότι δεν παράγεται οξύ αλλά ακόρεστος εστέρας κατά την έκθεση του υλικού.

3.1.3.4: Λιθογραφικές επιπτώσεις φυσικοχημικών μηχανισμών απευθείας διάσπασης ακρυλικών πολυμερών.

Στο σημείο αυτό, ολοκληρώνοντας τη μελέτη της φωτοχημικής συμπεριφοράς της ρητίνης PHEMA, κρίνεται απαραίτητο να τονιστεί ότι θεωρείται μέγιστης σημασίας για κάθε ρητίνη η γνώση των μηχανισμών της φωτοχημικής αντίδρασης, που συντελείται με την έκθεση. Ένας λόγος είναι διότι παράγονται πιθανώς πτητικά οργανικά μόρια που εγκαταλείπουν το υμένιο (κυρίως για τα θετικού τόνου υλικά) και επικάθονται στους φακούς και σε άλλα λειτουργικά μέρη του συστήματος έκθεσης, μειώνοντας την απόδοσή τους, αφού προκαλούν τη λεγόμενη οπτική μόλυνση αυτών (optical contamination) [158-160]. Επομένως, ακόμα και σε υλικά χημικής ενίσχυσης, όπου η αλλαγή διαλυτότητας καθορίζεται από τις οξεοκαταλυόμενες αντιδράσεις, έχει σημασία να γνωρίζουμε και τις φωτοχημικές αλλαγές, που οφείλονται σε απευθείας σπάσιμο δεσμών (outgassing) του πολυμερούς.

Η παρατήρηση αυτή λοιπόν είχε ως συνέπεια οι σχεδιαστές νέων φωτοπολυμερικών υλικών να καλούνται να εκτιμήσουν από την αρχή την ικανότητα ή μη των υλικών αυτών να «εκπέμπουν» τα ανεπιθύμητα πτητικά προιόντα κατά την έκθεση, με όλα τα δυσάρεστα επακόλουθα που προαναφέρθηκαν. Τα οργανικά πτητικά μόρια παράγονται εξαιτίας της θραυσματοποίησης του φωτοπολυμερούς, που προκαλείται από την απορρόφηση ενέργειας με την έκθεση (με την μορφή φωτονίων ή ηλεκτρονίων). Η αλλαγή διαλυτότητας σε φωτοπολυμερικά υλικά θετικού τόνου προκαλείται μέσω σχάσης της κύριας (main chain scission) ή της πλευρικής αλυσίδας του πολυμερούς (side chain scission) ή μέσω αποπροστασίας κάποιας πλευρικής ομάδας (blocking group deprotection). Οι δύο πρώτοι μηχανισμοί πραγματοποιούνται με την απευθείας απορρόφηση φωτονίου, ενώ ο τελευταίος προκύπτει συνήθως μέσω χημικής αντίδρασης προκαλούμενης από οξύ που παράγεται φωτοχημικά. Καθώς οδεύουμε σε μικρότερα μήκη κύματος και η ενέργεια των φωτονίων αυξάνει, θα αυξάνει αντίστοιχα η κβαντική απόδοση των φωτοχημικών αντιδράσεων, που πιθανόν παράγουν ανεπιθύμητα πτητικά προιόντα. Και τα προβλήματα της οπτικής μόλυνσης των

συστημάτων έκθεσης θα αυξάνονται, καθιστώντας επιτακτικότερη την ανάγκη να προβλεφθούν και να αποφευχθούν με την εκ των προτέρων μελέτη της φωτοχημικής συμπεριφοράς των υλικών από τους σχεδιαστές τους.

Το είδος της φωτοχημικής συμπεριφοράς για τα υλικά με βάση ακρυλικά πολυμερή στην περιοχή του βαθέος υπεριώδους εξαρτάται από τη φωτοχημεία του καρβονυλίου και είναι γνωστό [150] ότι στην περίπτωση του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) (PMMA) η απορρόφηση φωτός οδηγεί τελικά, μέσω α-cleavage, σε σπάσιμο της κύριας αλυσίδας του πολυμερούς οπότε και λαμβάνεται θετικού τόνου λιθογραφική συμπεριφορά. Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζουν και τα φωτοπολυμερικά υλικά με βάση τον πολυ(μεθακρυλικό υδροξυαιθυλεστέρα) (PHEMA), όπως διαπιστώθηκε από τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας εργασίας. Εχει επίσης αναφερθεί [161] ότι και στην περίπτωση που υμένια με βάση PHEMA εκτίθενται με ακτίνες Χ, παρατηρήθηκε χημική αλλαγή, που οφειλόταν σε σπάσιμο της κύριας αλυσίδας, ενώ η μελέτη της αποσύνθεσης του πολυμερούς με έκθεσή του με ακτινοβολία 193nm (photo ablation) έδωσε ενδείξεις ότι λαμβάνει χώρα χημική αλλαγή παρόμοιου τύπου με αυτή του PMMA [162,163]. Ωστόσο, πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι έχει αναφερθεί [155] και η περίπτωση κατά την οποία η έκθεση υμενίων μεθακρυλικού υδροξυαιθυλεστέρα με δέσμη ηλεκτρονίων έχει ως συνέπεια σπάσιμο της πλευρικής αλυσίδας του πολυμερούς και δημιουργία πολυ(μεθακρυλικού οξέος), κάτι που δεν βρίσκεται σε άμεση συμφωνία με τα παραπάνω. Όπως όμως αναφέρθηκε στο θεωρητικό μέρος (ενότητα 1.3.6.3) ο μηχανισμός αντίδρασης που επιφέρει αλλαγή διαλυτότητας λόγω της ακτινοβόλησης των υλικών με δέσμη ηλεκτρονίων μπορεί να είναι διαφορετικός από τον αντίστοιχο φωτοχημικό μηχανισμό αντίδρασης [127].

3.1.4: Μικρολιθογραφικά αποτελέσματα.

Προκειμένου να παρασκευαστεί ρητίνη με βάση τον πολυ(μεθακρυλικό υδροξυαιθυλεστέρα), από την οποία μπορούσαν να κατασκευαστούν δομές υψηλής διακριτικής ικανότητας (high resolution lines) έπρεπε να βελτιστοποιηθεί στο μέγιστο δυνατό η λιθογραφική διεργασία του υλικού (process study), να ελεγχθούν παράμετροί του, όπως ο μηχανισμός εμφάνισης (dissolution mechanism) και να αυξηθεί κατά το δυνατό η φτωχή αντίσταση του πολυμερούς κατά την εγχάραξή του με πλάσμα αερίων (plasma etch resistance).

3.1.4.1: Μελέτη επίδρασης παραμέτρων της λιθογραφικής διεργασίας (process study).

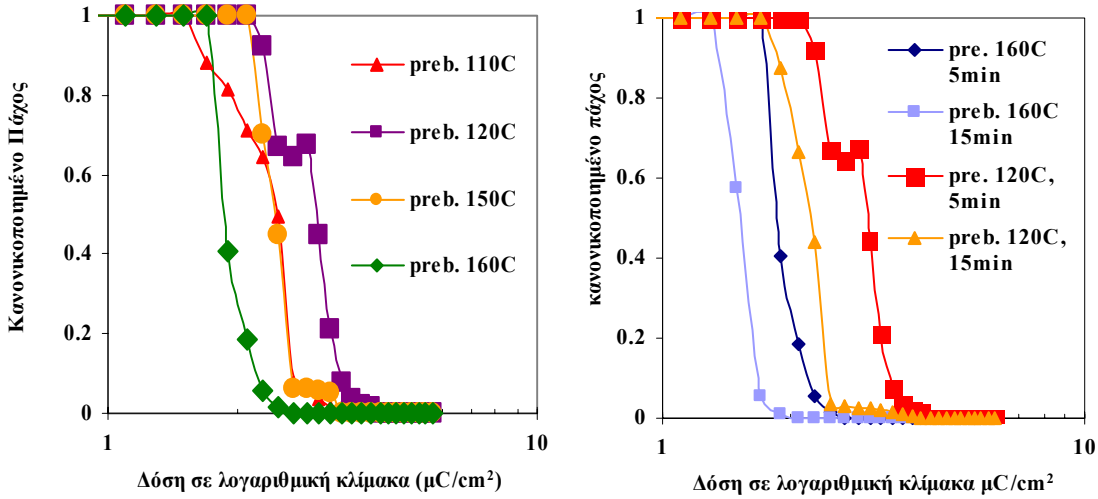
3.1.4.1 (α): Επίδραση της θέρμανσης πριν από την έκθεση.

Εκτός από ρητίνη θετικού τόνου για οπτική λιθογραφία, η PHEMA αποτελεί υποσχόμενο υλικό λιθογραφίας με δέσμη ηλεκτρονίων. Πρόκειται για μη χημικά ενισχυμένη ρητίνη με ευαισθησία 1-3μC/cm^2 στα 30Kev, δύο τάξεις μεγέθους μικρότερη από την αντίστοιχη του PMMA (100μC/cm^2) και επιπλέον, όπως ήδη αναφέρθηκε, μετά την έκθεση γίνεται διαλυτή σε υδατικούς, φιλικούς στο περιβάλλον εμφανιστές.

Στο Σχήμα 56 φαίνονται οι καμπύλες αντίθεσης ρητίνης PHEMA μετά από έκθεσή της με δέσμη ηλεκτρονίων για (α) διαφορετικές θερμοκρασίες και (β) διαφορετικούς χρόνους θέρμανσης πριν την έκθεση.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Σχήματος 56 (α), όταν η θερμική διεργασία που προηγείται της έκθεσης του υλικού γίνεται σε όλο και μεγαλύτερη θερμοκρασία, βελτιώνεται σημαντικά η αντίθεση της ρητίνης και επηρεάζεται σημαντικά η ευαισθησία της.

Στο Σχήμα 56 (β) διαπιστώνεται και πάλι η επίδραση της υψηλότερης θερμοκρασίας του prebake στην επίτευξη καλύτερης αντίθεσης από το υλικό. Παράλληλα, γίνεται φανερό ότι όσο αυξάνει και ο χρόνος θέρμανσης επιτυγχάνεται καλύτερη λιθογραφική συμπεριφορά από τη ρητίνη, κάτι που συμφωνεί με τα αντίστοιχα αποτελέσματα της θερμικής διεργασίας για τη ρητίνη PMMA (η οποία θερμαίνεται συνήθως στους 160^{o}C για περίπου μία ώρα).



(α) (β)

Σχήμα 56: Καμπύλες αντίθεσης του πολυ(μεθακρυλικού υδροξυαιθυλεστέρα) σε λιθογραφία ηλεκτρονικής δέσμης (α) για διαφορετικές θερμοκρασίες και (β) διαφορετικούς χρόνους θέρμανσης των υμενίων της ρητίνης πριν την έκθεση.

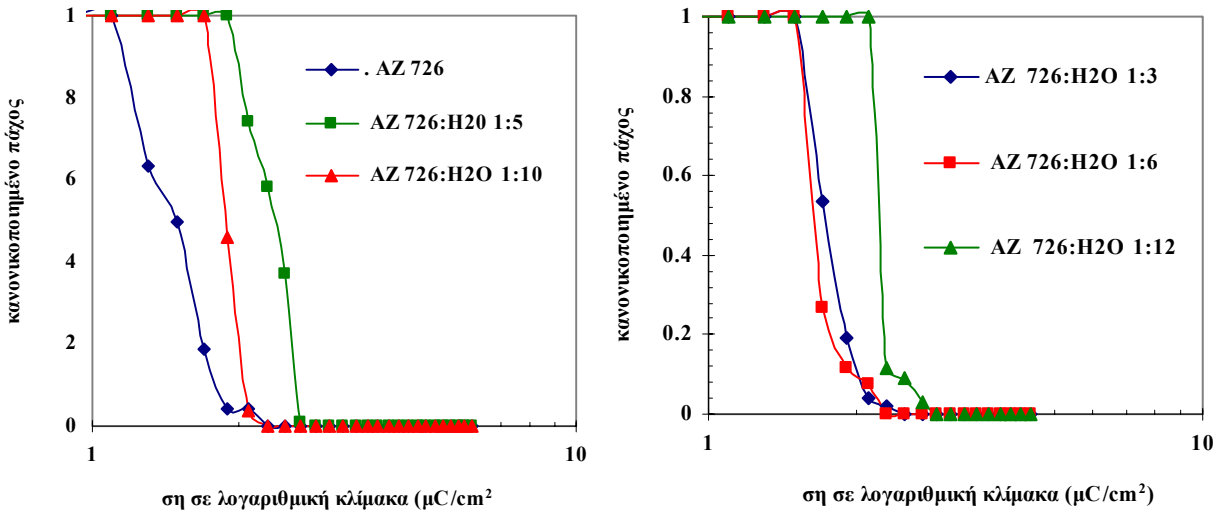
Προκειμένου να ερμηνευτεί η επίδραση των συνθηκών του prebake στη λιθογραφική συμπεριφορά του υλικού πρέπει να αναφερθεί ότι κατά την επίστρωση των υμενίων του υλικού με περιστροφή δεν απομακρύνεται εντελώς ο διαλύτης, γεγονός που σημαίνει ότι στο εσωτερικό των υμενίων παραμένουν μικρές ποσότητες από αυτόν, που δημιουργούν περιοχές ελεύθερου όγκου. Αυτές οι περιοχές επιδρούν αρνητικά στη λιθογραφική συμπεριφορά της ρητίνης. Η υψηλότερη θερμοκρασία και ο μεγαλύτερος χρόνος της θερμικής διεργασίας πριν την έκθεση μειώνουν κατά το δυνατόν τον ελεύθερο όγκο στο εσωτερικό του υλικού, συμβάλλοντας στην καλύτερη διευθέτηση των αλυσίδων του και αυτό οδηγεί σε αύξηση της ευαισθησίας του υλικού.

3.1.4.1 (β): Επίδραση των συνθηκών εμφάνισης.

Αφού ελέγχθησαν οι συνθήκες θέρμανσης πριν από την έκθεση και αποφασίστηκε ότι για καλύτερα λιθογραφικά αποτελέσματα έπρεπε να υιοθετηθεί υψηλή θερμοκρασία και ικανοποιητικός χρόνος ψησίματος[1], ακολούθησε σειρά πειραμάτων, στα οποία

[1] Επειδή μια από τις βασικές επιταγές των σύγχρονων εργαστηρίων λιθογραφίας είναι η ελαχιστοποίηση της διάρκειας καθενός από τα βήματα της διεργασίας, αποφασίστηκε πως ο χρόνος του prebake δεν πρέπει να ξεπερνά τα 5min.

μελετήθηκε η επίδραση του εμφανιστή, όταν οι υπόλοιπες παράμετροι της λιθογραφικής διεργασίας διατηρούνται αμετάβλητες. Μέρος των αποτελεσμάτων παριστάνεται στο Σχήμα 57. Η αρχική παρατήρηση ήταν ότι κάθε προσπάθεια για επίτευξη δομών υψηλής διακριτικής ικανότητας αποτύγχανε, αφού το διάλυμα του εμφανιστή που χρησιμοποιήθηκε (ευρέως χρησιμοποιούμενο στα εργαστήρια λιθογραφίας υδατικό διάλυμα βάσης κανονικότητας 0.26N με στοιχεία AZ Mif 726, όπως το παρέχει η παρασκευάστρα εταιρία) προσέβαλε όλο το υμένιο, δηλαδή και το μέρος, που δεν είχε εκτεθεί σε ακτινοβολία με αποτέλεσμα να έχουμε έντονο πρόβλημα διόγκωσης (swelling), παρά το γεγονός ότι χρησιμοποιείται υδατικός και όχι οργανικός εμφανιστής (βλ. ενότ. 1.3.6.3). Κρίθηκε λοιπόν σκόπιμη η μελέτη του μηχανισμού της εμφάνισης του υλικού, αφού διαπιστώθηκε η κρισιμότητα των παραμέτρων που σχετίζονται μ' αυτή στην επίτευξη υψηλής διακριτικής ικανότητας [164].



Σχήμα 57: Καμπύλες αντίθεσης του μεθακρυλικού υδροξυαιθυλεστέρα για διαφορετικές συγκεντρώσεις του εμφανιστή (υδατικό διάλυμα βάσης).

Τα λιθογραφικά αποτελέσματα αυτής της μελέτης απεικονίζονται, όπως ήδη αναφέρθηκε, στο Σχήμα 57. Σε μια πρώτη προσπάθεια διαπιστώθηκε (σχ. 57 (α)) ότι, όταν η κανονικότητα του διαλύματος του εμφανιστή μειώνεται στο 0.026N με αραίωσή του με απιονισμένο νερό σε αναλογία 1:10, λαμβάνεται καμπύλη ευαισθησίας με εξαιρετικά βελτιωμένη την αντίθεση της ρητίνης. Παράλληλα η αναμενόμενη, λόγω του αραιωμένου εμφανιστή, μείωση στην ευαισθησία είναι μικρή.

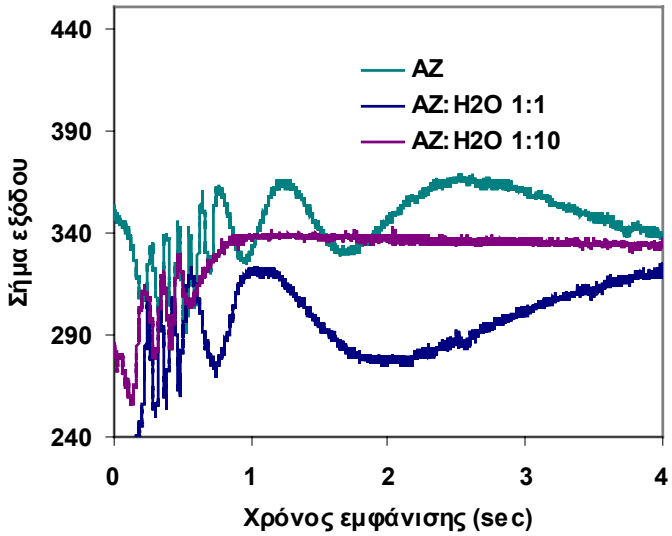
Την ίδια στιγμή πειράματα για κατασκευή μικροδομών έδωσαν αισθητά βελτιωμένα αποτελέσματα, αφού το πρόβλημα της διόγκωσης του υλικού στον αραιωμένο εμφανιστή φάνηκε να αμβλύνεται, ενώ συγχρόνως η διακριτική ικανότητα της ρητίνης βελτιώθηκε (γραμμές με μικρότερες διαστάσεις, που παρουσιάζονται σε επόμενη ενότητα).

Στο Σχήμα 57 (β) παρατηρούμε ότι μικρές αραιώσεις (1:3 και 1:6) του εμφανιστή δεν επιφέρουν το προσδοκώμενο αποτέλεσμα, αφού ελάχιστα μεταβάλλουν την καμπύλη αντίθεσης του υλικού. Αντίθετα, μεγαλύτερες αραιώσεις (1:12) βελτιώνουν σημαντικά την αντίθεση της ρητίνης, χωρίς ταυτόχρονα η μείωση στην ευαισθησία της να είναι αντίστοιχου μεγέθους με την αύξηση στην αντίθεσή της. (Σημειώνεται ότι ακόμα και, όταν το αρχικό διάλυμα του εμφανιστή αραιωθεί με νερό σε αναλογία 1:1000, εξακολουθεί να εμφανίζει τη ρητίνη, όπως διαπιστώθηκε πειραματικά).

Στην επόμενη ενότητα αναλύεται διεξοδικά ο μηχανισμός εμφάνισης της ρητίνης και η επίδρασή του στην επίτευξη υψηλής διακριτικής ικανότητας.

3.1.4.2: Μελέτη μηχανισμού εμφάνισης (dissolution mechanism).

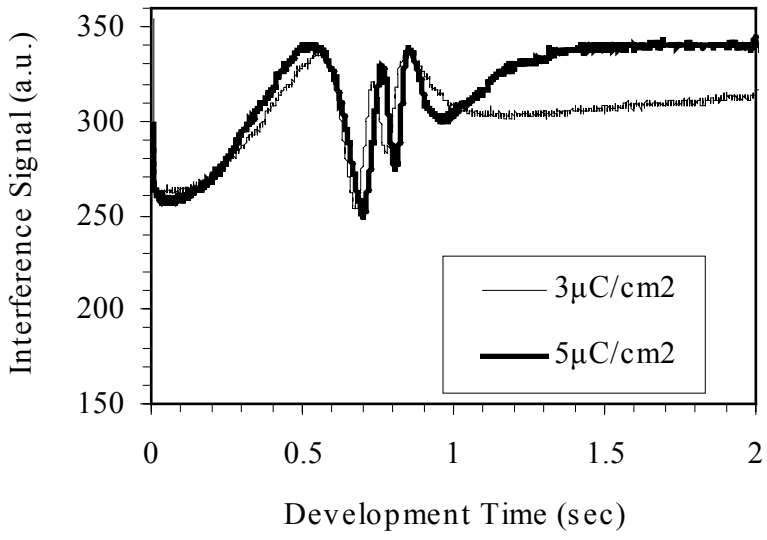
Χρησιμοποιήθηκε η συσκευή και το θεωρητικό μοντέλο για ρητίνη που εμφανίζει πρόβλημα διόγκωσης (εξισώσεις 21-24) που παρουσιάστηκαν στην ενότητα 2.3.3. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 58.



Σχήμα 58: Παρακολούθηση της εμφάνισης του πολυ(μεθακρυλικού υδροξυαιθυλεστέρα) σε υδατικό διάλυμα βάσης για διαφορετικές συγκεντρώσεις.

Από το Σχήμα 58 εξάγεται ότι η ρητίνη παρουσιάζει διόγκωση στη διάρκεια της εμφάνισης (αν δε συνέβαινε αυτό το σήμα εξόδου θα ήταν ημιτονοειδές) και ότι ο βαθμός διόγκωσης της ρητίνης εξαρτάται από την κανονικότητα του εμφανιστή. Φαίνεται χαρακτηριστικά ότι σε μικρότερες συγκεντρώσεις της βάσης η διόγκωση σταματά νωρίτερα, δηλαδή ο βαθμός διάχυσης του εμφανιστή στο εσωτερικό του υλικού μειώνεται. Το αποτέλεσμα αυτό είναι ιδιαίτερα κρίσιμο για τη βελτιστοποίηση της διεργασίας και συμφωνεί με τα λιθογραφικά αποτελέσματα, που παρουσιάστηκαν στην προηγούμενη ενότητα, σύμφωνα με τα οποία με την αραίωση του εμφανιστή επιτυγχάνεται καλύτερη αντίθεση, χωρίς συγχρόνως μεγάλη ελάττωση στην ευαισθησία της ρητίνης. Κατά συνέπεια μπορεί να βρεθεί η βέλτιστη συγκέντρωση του εμφανιστή σε βάση, ώστε η εκτεθημένη ρητίνη να εξακολουθεί να διαλύεται σ' αυτόν και παράλληλα να επιτυγχάνεται η καλύτερη δυνατή διακριτική ικανότητα. Είναι φανερό πως αυτό συμβαίνει με μείωση της συγκέντρωσής του σε βάση, κάτι που ταυτόχρονα καθιστά τον εμφανιστή ηπιότερο και φιλικότερο στο περιβάλλον.

Τέλος, έχει ενδιαφέρον να παρατηρήσουμε ότι ο χρόνος εμφάνισης είναι ανεξάρτητος της δόσης έκθεσης σε ακτινοβολία, όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στο Σχήμα 59. Αυτό φαίνεται να είναι επακόλουθο του μηχανισμού μέσω του οποίου πραγματοποιείται η διάλυση της εκτεθημένης ρητίνης στο διάλυμα του εμφανιστή.



Σχήμα 59: Παρακολούθηση της εμφάνισης του πολυ(μεθακρυλικού υδροξυαιθυλεστέρα) σε υδατικό διάλυμα βάσης για διαφορετικές δόσεις έκθεσης.

Ο εμφανιστής διαχέεται στο εσωτερικό του υλικού και, όταν ξεπεράσει μια κρίσιμη συγκέντρωση η ρητίνη απομακρύνεται κατά διαστρωματώσεις. Τα δύο αυτά φαινόμενα, διάχυση του εμφανιστή στο εσωτερικό του υμενίου και απομάκρυνση στρωμάτων του υλικού, λειτουργούν παράλληλα και δεν υπάρχει εξάρτηση από τη δόση της ακτινοβολίας έκθεσης (με την προυπόθεση βέβαια ότι αυτή είναι μεγαλύτερη από μια ελάχιστη τιμή, που απαιτείται προκειμένου ο εμφανιστής να καταφέρει να εισχωρήσει στο εσωτερικό του υλικού).

Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι, σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν στην ενότητα 1.3.6.3 για τους μηχανισμούς εμφάνισης των φωτοπολυμερικών υλικών, θα περίμενε κανείς να μην παρουσιάζονται προβλήματα διόγκωσης, λόγω της χρήσης του υδατικού εμφανιστή. Φαίνεται όμως ότι ο μεγάλος βαθμός υδροφιλικότητας του υλικού (εξαιτίας της παρουσίας των υδροξυλομάδων στο μόριο του μονομερούς) ευνούν τη διάχυση του διαλύτη στο εσωτερικό του υλικού, με συνέπεια ο ρυθμός διάχυσης του διαλύτη να είναι μεγαλύτερος από το ρυθμό απομάκρυνσης του υλικού, κάτι που οδηγεί στη διόγκωση.

3.1.4.3: Αντίσταση κατά την εγχάραξη με πλάσμα (etch resistance).

Όπως ήδη αναφέρθηκε στην ενότητα 1.3.7.1 τα ακρυλικά πολυμερή παρουσιάζουν ιδιαίτερα φτωχή αντίσταση στην εγχάραξη με πλάσμα [110-120]. Είναι όμως γνωστό ότι, για να γίνει αποδεκτό ένα υλικό ως υποσχόμενη ρητίνη μικρολιθογραφίας πρέπει απαραίτητα να ανθίσταται ικανοποιητικά, όσο το υποκείμενο στρώμα εγχαράσσεται με στόχο τη μεταφορά σχήματος.

Κρίθηκε λοιπόν αναγκαία και διεξήχθη εκτενής έρευνα με στόχο τη βελτίωση της αντίστασης στο πλάσμα των ακρυλικών πολυμερών, που επικεντρώθηκε κυρίως στη δυνατότητα βελτίωσης του ρυθμού εγχάραξης υμενίων με βάση ακρυλικά πολυμερή με προσθήκη σε αυτά πολυαρωματικών ουσιών παραγώγων του ανθρακενίου.

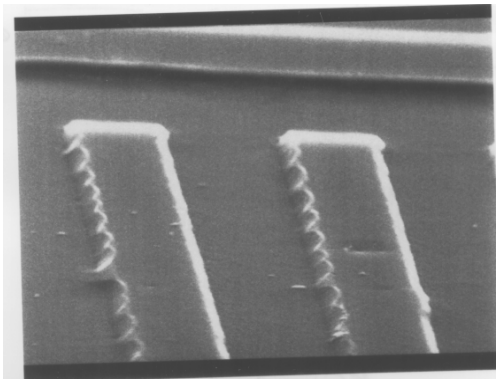
Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται διεξοδικά στην ενότητα 3.3.

3.1.4.4: Κατασκευή υπομικρονικών δομών

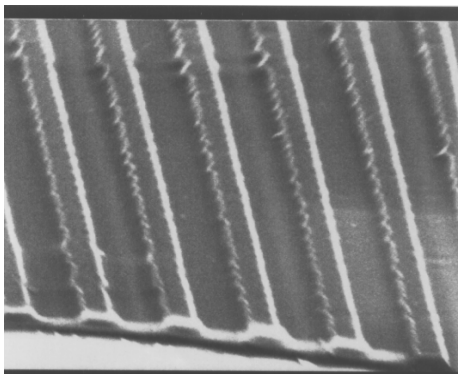
i) με οπτική λιθογραφία βαθέος υπεριώδους.

Οι πρώτες εκθέσεις έγιναν με σύστημα βηματικής έκθεσης που έχει ως πηγή έκθεσης laser ArF (193nm), το οποίο ήταν εγκατεστημένο στο Rutherford Appleton Laboratories (R.A.L) στην Αγγλία. Χρησιμοποιήθηκαν υμένια πάχους περίπου 0.25μm και 0.5μm, τα οποία πριν την έκθεση θερμάνθηκαν στους 130^{o}C για 5min. Ο εμφανιστής AZMIF726 χρησιμοποιήθηκε χωρίς αραίωση (τα πειράματα αυτά προηγήθηκαν της έρευνας για τη βελτιστοποίηση της λιθογραφικής διεργασίας του υλικού, που απαιτεί υψηλότερη θερμοκρασία prebake και αραιωμένο εμφανιστή). Η ευαισθησία του υλικού βρέθηκε περίπου 150mJ/cm^2.

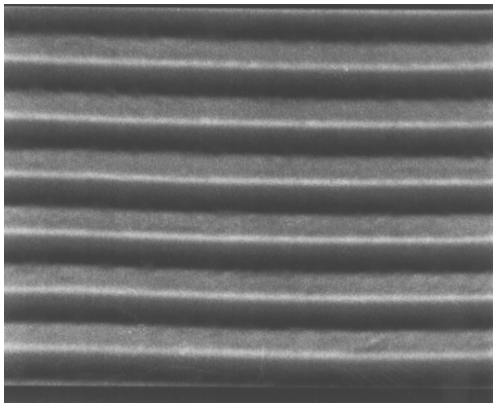
Χαρακτηριστικά αποτελέσματα φαίνονται στα Σχήματα 60 και 61.



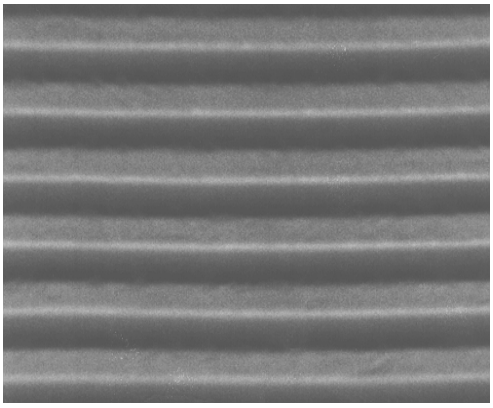
Γραμμές- Διάκενα: 5μm.



Γραμμές- Διάκενα: 2μm.

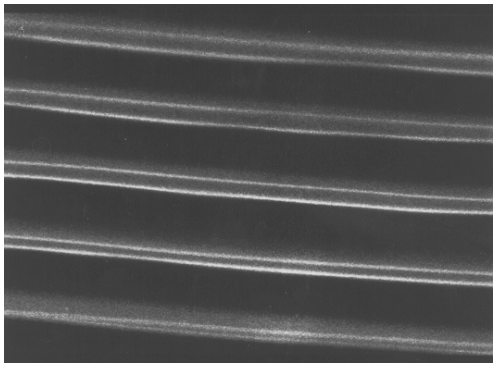


Γραμμές- Διάκενα: 1.5μm.



Γραμμές- Διάκενα: 0.35μm.

Σχήμα 60 : Δομές με πολυ(μεθακρυλικό υδροξυαιθυλεστέρα), που κατασκευάζονται με έκθεση με laser ArF (193nm). Prebake: 130^{o}C, 5 min. Πάχος υμενίων: 2500A^{o}.
Εμφανιστής: υδατικό διάλυμα βάσης AZMIF 726 (TMAH 0,26N).



Γραμμές- Διάκενα: 1.5μm.

Σχήμα 61: Δομές με PHEMA που κατασκευάζονται με έκθεση με laser ArF (193nm). Prebake: 130^{o}C, 5 min. Πάχος υμενίων: 5000A^{o}. Εμφανιστής: υδατικό διάλυμα βάσης AZMIF 726. Ευαισθησία≥150mJ/cm^{2}

Από το Σχήμα 60 γίνεται φανερό πως η διακριτική ικανότητα του υλικού ήταν αρκετά περιορισμένη σ' αυτό το στάδιο, εξαιτίας της μη βελτιστοποίησης της διεργασίας του. Η χαμηλή θερμοκρασία prebake σε συνδυασμό με τον πυκνό και δραστικό εμφανιστή, δημιούργησαν σημαντικά προβλήματα διόγκωσης του υλικού, περιορίζοντας τη δυνατότητά του για δομές υψηλής διακριτικής ικανότητας (δεν ήταν εφικτό να αποτυπωθούν δομές με διάσταση<0.3μm).

Επισημαίνεται πως στο Σχήμα αναφέρεται η ονομαστική διάσταση γραμμών-διακένων. Στην πραγματικότητα τα διάκενα είναι μεγαλύτερα από τις γραμμές, συνεπώς τα δείγματα είναι overexposed (μεγαλύτερη δόση από την απαιτούμενη). Σ' αυτό φαίνεται να συμβάλλει και το γεγονός ότι το υλικό της ρητίνης είναι διαπερατό σ΄αυτό το μήκος κύματος με συνέπεια πολύ μεγάλο μέρος της ακτινοβολίας έκθεσης να φτάνει στην επιφάνεια του υποστρώματος και μετά από πολλαπλές ανακλάσεις να επιστρέφουν στο υμένιο ακτίνες φωτός, που συμβάλλουν, αυξάνοντας κατ' αυτόν τον τρόπο την πραγματική δόση έκθεσης, που δέχτηκε το υλικό. Γι' αυτό το λόγο αποφασίστηκε στη συνέχεια να χρησιμοποιούνται αντιανακλαστικά υποστρώματα (Bottom Antireflective Coatings, B.Ar.Cs) μεταξύ του υμενίου της ρητίνης και του δισκίου πυριτίου.

Ένα άλλο πρόβλημα των δειγμάτων είναι το μικρό αρχικό τους πάχος (0.25μm). Όπως αναφέρθηκε στις ενότητες 3.1.4.1και 3.1.4.2, ο μη αραιωμένος εμφανιστής φαίνεται πως επιδρά και στο αφώτιστο τμήμα της ρητίνης, προσβάλλοντάς την. Αυτό είχε ως συνέπεια να μειώνεται σημαντικά το εναπομείναν πάχος των γραμμών, που υπολογίστηκε περίπου στο 0.1μm (1000A^{o}). Συνέπεια αυτού ήταν η μη δυνατότητα

συγκράτησης των μικρών γραμμών στο δείγμα, οι οποίες έδειχναν να «ξεπλένονται» από τον εμφανιστή, όταν η δόση της ακτινοβολίας έκθεσης γινόταν κατάλληλη προκειμένου να εμφανίζονται.

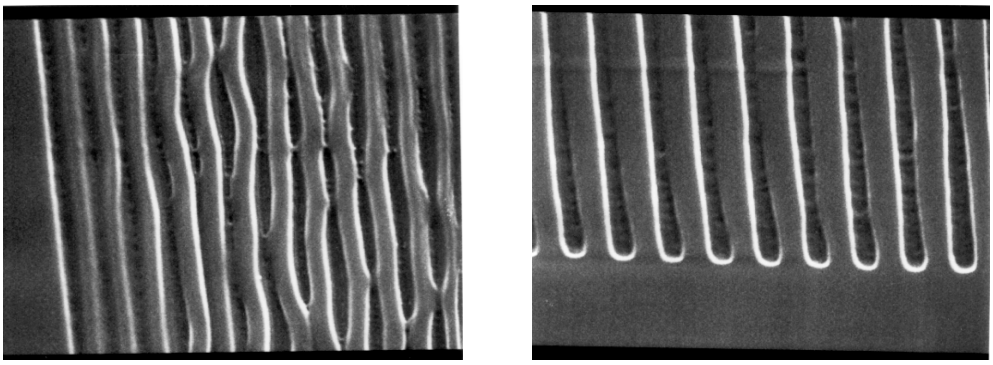
Στο Σχήμα 61 φαίνεται η καλύτερη ποιότητα των γραμμών-διακένων ονομαστικής διάστασης 1.5μm, όταν χρησιμοποιήθηκε υμένιο ρητίνης αρχικού πάχους 0.5μm, που επιστρώθηκε πάνω σε αντιανακλαστικό υπόστρωμα.

Στα προηγούμενα πρέπει να προστεθούν και τα προβλήματα του συστήματος έκθεσης (το οποίο ήταν πειραματικό σύστημα έκθεσης), που αφορούσαν κυρίως τη μη ακριβή εστίαση (focus) στο δείγμα (σημειώνεται ότι η εστίαση είναι παράγοντας εξίσου σημαντικός με τη δόση της ακτινοβολίας). Η ακριβής εστίαση εξαρτάται από τη θερμοκρασία, η οποία δεν παρέμενε σταθερή στη συνολική διάρκεια της έκθεσης, με αποτέλεσμα τα ευαίσθητα οπτικά μέρη του συστήματος να θερμαίνονται και να αλλάζει η εστίαση.

Η επόμενη σειρά πειραμάτων έκθεσης με laser ArF στα 193nm έγινε στοCentre National des Etudes de Telecommunication (C.N.E.T.) στη Γαλλία. Το σύστημα έκθεσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν ίδιο μοντέλο με εκείνο του εργαστηρίου στο Appleton αλλά βελτιωμένο σε σχέση με το προηγούμενο.

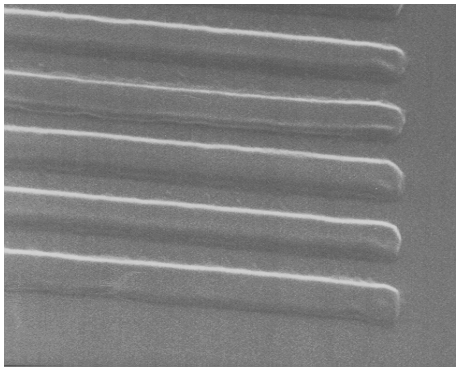
Αυτή τη φορά χρησιμοποιήθηκαν υμένια ρητίνης αρχικού πάχους 0.5μm, τα οποία πριν την έκθεση θερμάνθηκαν στους 160^{o}C για 5min. Ο αρχικός εμφανιστής αραιώθηκε σε διάφορες συγκεντρώσεις, προκειμένου να βρεθεί η βέλτιστη κανονικότητα του διαλύματος για την εμφάνιση των υμενίων. Στο σχήμα 62 φαίνονται γραμμές-διάκενα με ονομαστική διάσταση 0.25μm -0.50μm, των οποίων η εμφάνιση έγινε με υδατικά διαλύματα βάσης κανονικότητας 0.052N (αραίωση 1:5) και 0.09N (αραίωση 1:30) αντίστοιχα. Η ευαισθησία βρέθηκε περίπου 720mJ/cm^2 για το πρώτο σε σειρά αναφοράς δείγμα και 800mJ/cm^2 για το δεύτερο.

Από την παρατήρηση του Σχήματος γίνεται φανερό πως ακόμα και, όταν ο εμφανιστής αραιωθεί με νερό σε αναλογία 1:5 το πρόβλημα της διόγκωσης του υλικού, που προκαλεί τις κυματιστές γραμμές, δεν εξαλείφεται, κάτι που συμβαίνει μόνο σε μεγάλες αραιώσεις (1:30). Αυτό που επίσης παρατηρείται είναι η σημαντική μείωση της ευαισθησίας του υλικού, όταν ο εμφανιστής αραιώνεται, προκειμένου να εξαλειφθεί το πρόβλημα της διόγκωσης, που μειώνει αισθητά τη διακριτική ικανότητα του υλικού.

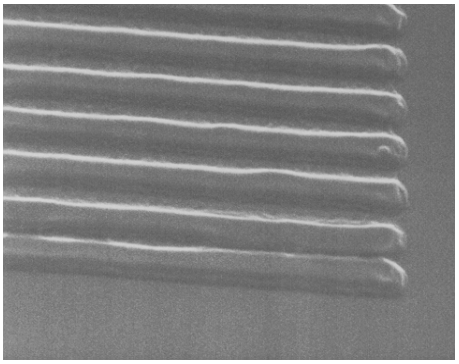


Σχήμα 62: Γραμμές-διάκενα με ονομαστική διάσταση 0.25μm -0.50μm μετά από έκθεση με laser στα 193nm, για διαφορετικής αραίωσης διάλυμα εμφάνισης. Φωτογραφία αριστερά: Αραίωση εμφανιστή με νερό κατά 1:5 (πρόβλημα διόγκωσης των γραμμών). Φωτογραφία δεξιά: Αραίωση εμφανιστή με νερό κατά 1:30 (μειωμένο πρόβλημα διόγκωσης).

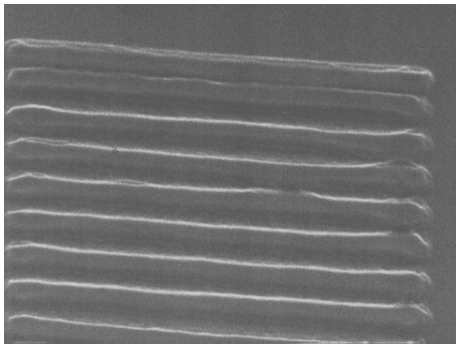
Στο Σχήμα 63 φαίνονται οι δομές, που κατασκευάστηκαν με έκθεση της ρητίνης, τις οποίας η θερμική κατεργασία είχε γίνει στους 160^{o}C για 5min και ο εμφανιστής αραιώθηκε με νερό σε αναλογία 1:30. Η μετρούμενη ευαισθησία είναι 800mJ/cm$^{2.}$



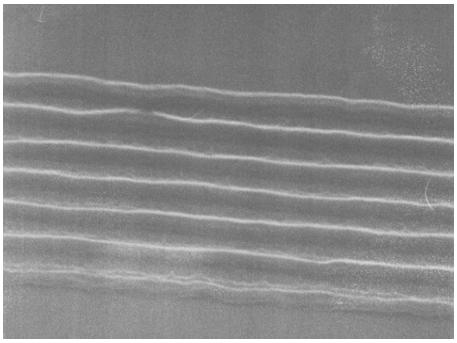
Γραμμές- Διάκενα: 0.8μm.



Γραμμές- Διάκενα: 0.6μm.



Γραμμές- Διάκενα: 0.5μm.



Γραμμές- Διάκενα: 0.35μm.

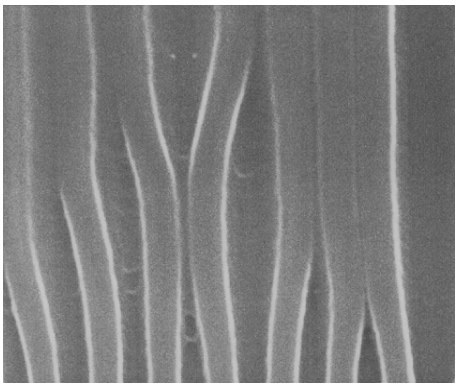
Σχήμα 63: Δομές υψηλής διακρικής ικανότητας ρητίνης θετικού τόνου με βάση PHEMA μετά από έκθεση με λέιζερ Εμφανιστής αραιωμένος με νερό κατά 1:30.

Εκείνο που μπορεί κάποιος να συμπεράνει από τα παραπάνω είναι ότι στην προσπάθεια να περιοριστεί το πρόβλημα της διόγκωσης του υλικού, που προκαλείται από τον ισχυρό εμφανιστή, με την αραίωσή του μειώνεται δραματικά η ευαισθησία της ρητίνης. Λαμβάνοντας όμως υπόψη την ευαισθησία και το κόστος των οπτικών τμημάτων (φακών) των συστημάτων έκθεσης, οφείλουμε να καταλήξουμε στη διαπίστωση ότι οι δυνατότητες του υλικού να χρησιμοποιηθεί ως βάση για ρητίνη υψηλής διακριτικής ικανότητας στην οπτική λιθογραφία είναι περιορισμένες.

ii) με λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων.

Δείγματα ρητίνης εκτέθηκαν με το σύστημα έκθεσης με ηλεκτρονική δέσμη του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής, με ενέργεια ηλεκτρονικής δέσμης 50keV.

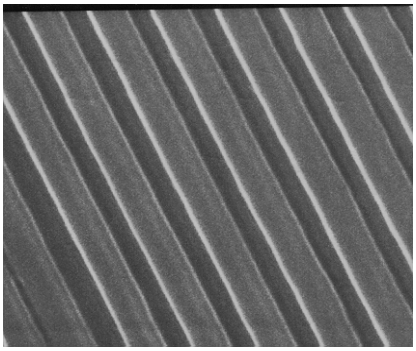
Στα προκαταρκτικά πειράματα έγινε προσπάθεια να βελτιστοποιηθεί η λιθογραφική διεργασία του υλικού, όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στο Σχήμα 64, όπου παρουσιάζονται γραμμές-διάκενα με ονομαστική διάσταση 0.5μm. Το υλικό είχε θερμανθεί πριν την έκθεση στους 120^{o}C για μία ώρα και ο εμφανιστής ήταν αραιωμένος με νερό σε αναλογία 1:1. Η ευαισθησία βρέθηκε περίπου 5μC/cm^{2}.



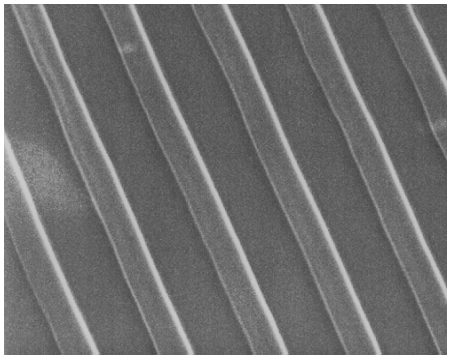
Σχήμα 64: Γραμμές- διάκενα ονομαστικής διάστασης 0.5μm μετά από έκθεση με ηλεκτρονική δέσμη. Prebake στους 120^{o}C για μία ώρα. Αραίωση εμφανιστή 1:1.

Από το Σχήμα γίνεται εμφανής η αστάθεια των γραμμών, η οποία μπορεί να οφείλεται σε διόγκωση της ρητίνης εξαιτίας του αρκετά πυκνού εμφανιστή. Είναι επίσης πιθανό η χαμηλή θερμοκρασία θέρμανσης πριν την έκθεση να συμβάλλει αρνητικά, αφού όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη ενότητα δεν επιτρέπει την επίτευξη ομοιογένειας στο εσωτερικό του υμενίου, καθιστώντας το ευπρόσβλητο σ΄έναν δραστικό εμφανιστή.

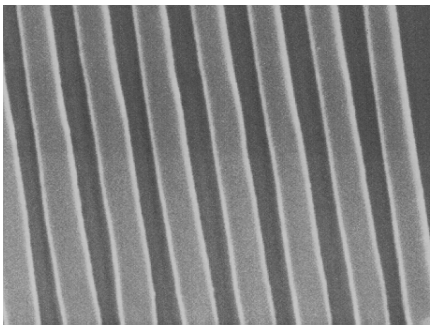
Στο Σχήμα 65 φαίνονται γραμμές υψηλής διακριτικής ικανότητας με έκθεση με ηλεκτρονική δέσμη και έπειτα από τις πρώτες προσπάθειες βελτιστοποίησης της διεργασίας του υλικού. Η θέρμανση πριν την έκθεση έγινε στους 160^{o}C για 5min, ενώ ο εμφανιστής αραιώθηκε με νερό σε αναλογία 1:3 (αφού τα προβλήματα της διόγκωσης δεν ήταν έντονα, δεν κρίθηκε σκόπιμη η μεγάλη αραίωση του εμφανιστή, που θα αύξανε επίσης αρκετά την ευαισθησία του υλικού). Η ευαισθησία της ρητίνης βρέθηκε 7μC/cm^2, κατά πολυ μικρότερη σε σχέση με την αντίστοιχη για το PMMA (150μC/cm^2).

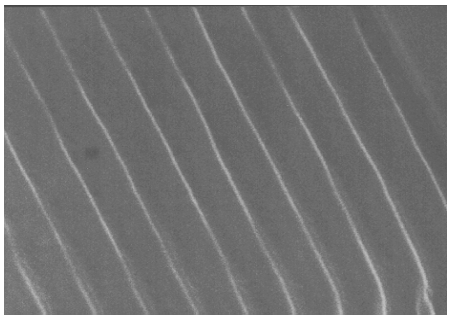


Γραμμές- Διάκενα: 0.5μm



Γραμμές- Διάκενα:0.25-0.75μm





Γραμμές- Διάκενα:0.75-0.25μm

Σχήμα 65: Γραμμές υψηλής διακριτικής ικανότητας ρητίνης με βάση τον πολυ(μεθακρυλικό υδροξυαιθυλεστέρα) σε λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων.

Ανακεφαλαιώνοντας, καταλήγουμε πως το υλικό εμφανίζεται αρκετά υποσχόμενο για λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων (πχ κατασκευή μασκών), αφού η ευαισθησία του είναι σημαντικά μεγαλύτερη σε σχέση με εκείνη του PMMA και παρουσιάζει επιπλέον το πλεονέκτημα της υδατικής εμφάνισης. Στην οπτική λιθογραφία όμως οι δυνατότητές του είναι περιορισμένες. Αιτία γι' αυτό είναι μάλλον το έντονο πρόβλημα της διόγκωσης που παρουσιάζει το υλικό, ακόμα και σε πολύ ήπια υδατικά διαλύματα, εξαιτίας του μεγάλου ποσοστού των υδροξυλίων που περιέχει.

Πάντως, η αναλυτική μελέτη του υλικού που παρουσιάστηκε στα προηγούμενα εδάφια, αποτέλεσε την αφετηρία για την περαιτέρω χρήση του σαν συστατικό σε συμπολυμερές [165], όπου τα προβλήματα διόγκωσης επιλύθηκαν τόσο στην οπτική, όσο και στην ηλεκτρονική λιθογραφία. Η ευαισθησία των υλικών αυτών όμως βρέθηκε λίγο μεγαλύτερη από τα 150mJ/cm^2, δηλαδή αρκετά μικρή για χρήση στην οπτική λιθογραφία.

Σημειώνεται πάντως ότι ένα υλικό που βασίζεται σε ομοπολυμερές και συνεπώς δεν αποτελεί ρητίνη χημικής ενίσχυσης πιθανόν να βρει χρήση σε εφαρμογές εκτός Μικροηλεκτρονικής π.χ. στα βιοσυστήματα [166] λόγω αραιών εμφανιστών.

3.2: ΜΙΚΡΟΛΙΘΟΓΡΑΦΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΑΡΝΗΤΙΚΟΥ ΤΟΝΟΥ ΜΕ ΒΑΣΗ ΥΔΡΟΞΥ-ΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΑ ΑΚΡΥΛΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

3.2.1: Παρασκευή και πρώτη αξιολόγηση χημικά ενισχυμένης ρητίνης με βάση PHEMA.

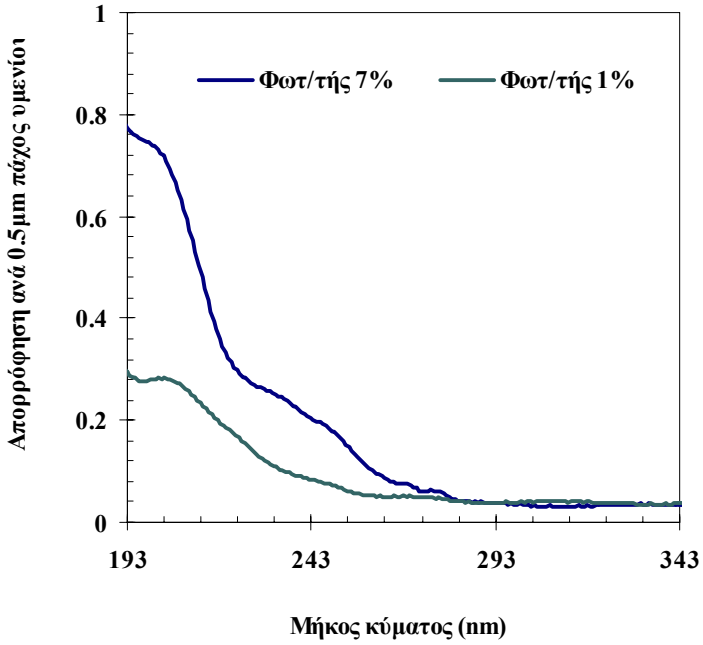
Η εισαγωγή των ρητινών χημικής ενίσχυσης στη λιθογραφία είχε ως στόχο την αύξηση της ευαισθησίας των υλικών μέσω των αντιδράσεων χημικής ενίσχυσης, που λαμβάνουν χώρα αμέσως μετά την έκθεση (κατά τη θέρμανση των υλικών) [78-90]. Στην ενότητα αυτή παρουσιάζουμε μια νέα ρητίνη αρνητικού τόνου για οπτική λιθογραφία και λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων βασισμένη σε ομοπολυμερές πολυ(μεθακρυλικού υδροξυαιθυλεστέρα) και με προσθήκη άλατος σουλφωνίου, ως φωτοευαίσθητη ουσία.

3.2.1.1: Παρασκευή και σύσταση των διαλυμάτων της νέας ρητίνης.

Η ιδιαίτερα χαμηλή απορρόφηση του πολυ(μεθακρυλικού υδροξυαιθυλεστέρα) στην περιοχή μηκών κύματος που μελετάμε (248-193 nm περίπου) μας επιτρέπει την προσθήκη φωτοευαίσθητης ουσίας σε μικρά ποσοστά επί του πολυμερούς.

Στο Σχήμα 66 φαίνεται το φάσμα απορρόφησης υμενίων, που επιστρώθηκαν με αρνητική ρητίνη με βάση τον πολυ(μεθακρυλικό υδροξυαιθυλεστέρα) (PHEMA) και φωτοευαίσθητη ουσία το εξαφθοροαντιμωνικό άλας τριφαινυλοσουλφωνίου σε δύο διαφορετικές περιεκτικότητες (1% και 7% κατά βάρος επί της ποσότητας του πολυμερούς στο αρχικό διάλυμα). Στον Πίνακα 11 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές απορροφήσεις των δύο υλικών στα 248 και 193nm. (Τα φάσματα ελήφθησαν μετά από θέρμανση των υμενίων στους 130^{o}C για 5 min).

Από τα αποτελέσματα του Σχήματος 66 και του Πίνακα 11, και με βάση το γεγονός ότι η ανώτατη επιτρεπτή απορρόφηση συνιστάται να μην ξεπερνά την τιμή 0.45, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι τα ποσοστά της φωτοευαίσθητης ουσίας στο υμένιο πρέπει να διατηρηθούν σε σχετικά χαμηλά επίπεδα (1-3% κβ επί της ποσότητας του πολυμερούς, ανάλογα με το πάχος του υμενίου, που για λιθογραφία στα 193nm κυμαίνεται από 0.35μm έως 0.5μm).



Σχήμα 66: Φάσματα απορρόφησης UV χημικά ενισχυμένης ρητίνης με βάση PHEMA για διαφορετικά ποσοστά φωτοευαίσθητης ουσίας.

Πίνακας 11: Τιμές απορρόφησης υμενίων πάχους 0.5μm της χημικά ενισχυμένης ρητίνης με βάση τον πολυμεθακρυλικό υδροξυαιθυλεστέρα για διαφορετικά ποσοστά (% κατά βάρος επί της ποσότητας του πολυμερούς) φωτοευαίσθητης ουσίας.

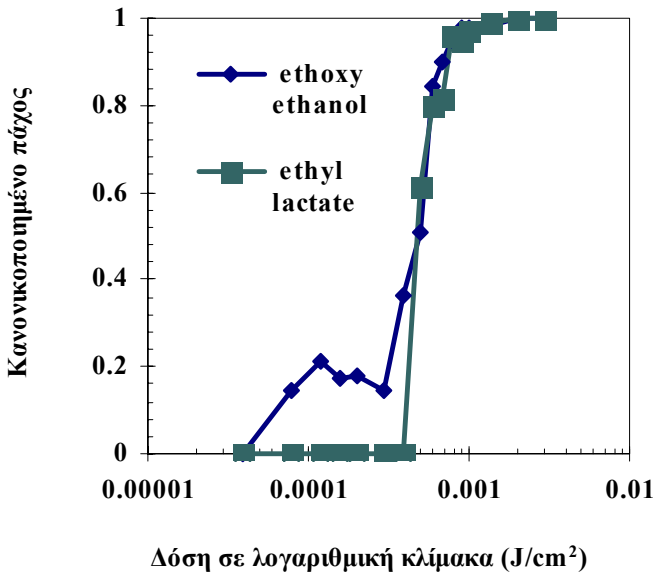
Ποσοστό φωτοευαίσθητης ουσίας	Απορρόφηση στα 248nm	Απορρόφηση στα 193nm
1%	0.07	0.29
7%	0.18	0.77

Αρχικά παρασκευάστηκαν διαλύματα, που περιείχαν τον πολυ(μεθακρυλικό υδροξυαιθυλεστέρα) διαλυμένο σε αιθοξυ-αιθανόλη και σε περιεκτικότητα 12% κβ (με διαλύματα αυτής της περιεκτικότητας επιστρώθηκαν υμένια πάχους 0.5μm περίπου). Στα διαλύματα προστέθηκε φωτοευαισθητοποιητής σε περιεκτικότητες από 1% έως και 7% κβ επί του πολυμερούς. (Αν και όπως εξηγήθηκε παραπάνω, για λιθογραφία σε μήκη κύματος στην περιοχή των 193nm το ποσοστό του φωτοευαισθητοποιητή δεν

πρέπει να ξεπερνά το 1-3%, ωστόσο για πειράματα με χρήση λυχνίας UV Hg-Xe το ποσοστό έπρεπε να αυξηθεί, για να αυξηθεί και η αντίστοιχη απορρόφηση του υμενίου στη φασματική περιοχή που εκθέτουμε δηλαδή σε μήκος κύματος περίπου 248 nm, ώστε να επιτρέπεται η λιθογραφική διεργασία της ρητίνης).

3.2.1.2 (α): Έλεγχος της επίδρασης του διαλύτη.

Η επίδραση του διαλύτη στη λιθογραφική απόδοση της ρητίνης φαίνεται στο Σχήμα 67, όπου παριστάνονται οι καμπύλες αντίθεσης του υλικού για τους δύο διαφορετικούς διαλύτες. Τα υμένια πάχους 0.6μm επιστρώθηκαν από διάλυμα που περιείχε φωτοευαίσθητη ουσία σε ποσοστό 7%[1], ενώ η θέρμανσή τους πριν και μετά την έκθεση έγινε στους 130^{o}C για 5min. Η εμφάνιση των υμενίων γίνεται με εμβάπτισή τους σε μεθανόλη για 1min και ακολουθεί έκπλυση με απιονισμένο νερό.



Σχήμα 67: Καμπύλες αντίθεσης της XEP κατά την έκθεσή της σε βαθύ υπεριώδες για διαφορετικούς διαλύτες.

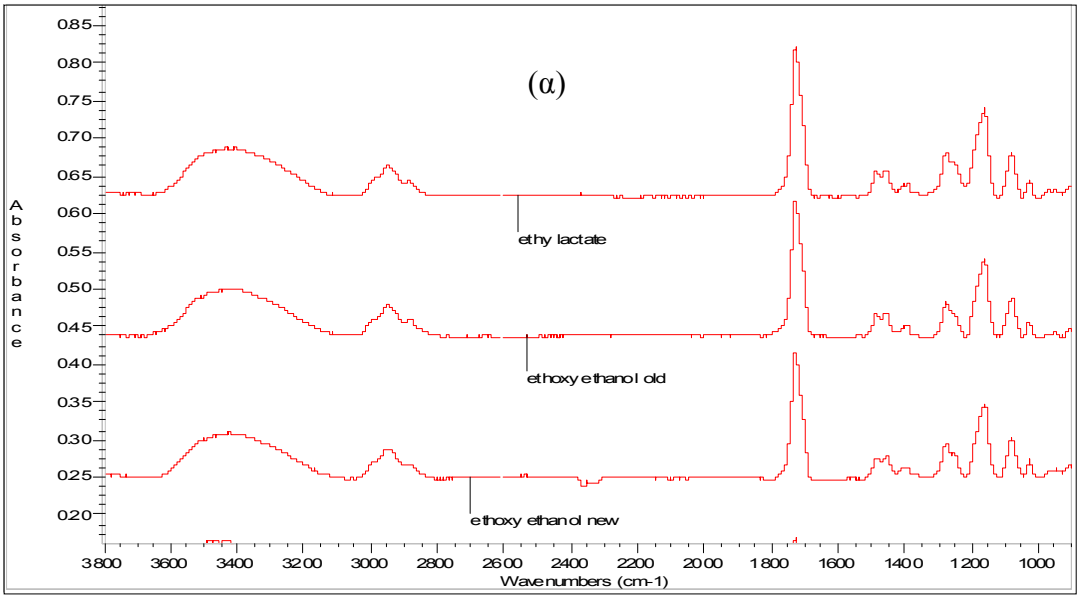
Αυτό που μπορεί να παρατηρήσει κανείς στο Σχήμα 67 είναι ότι, αν και στις μεγαλύτερες δόσεις η λιθογραφική συμπεριφορά των δύο υμενίων είναι ίδια, ανεξάρτητα από το είδος του διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε αρχικά, σε μικρότερες

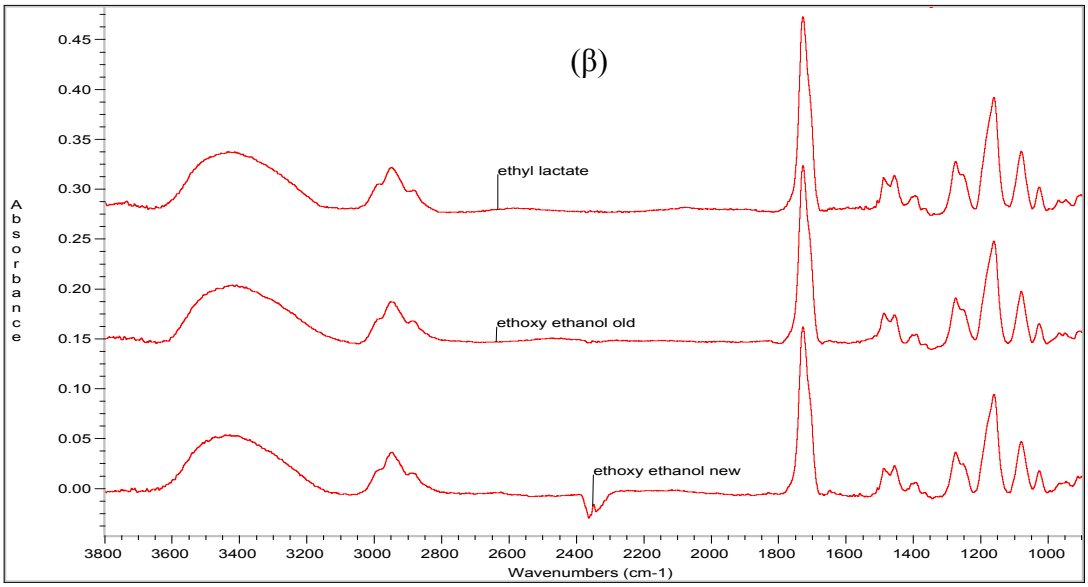
[1] Στο εξής τα επί τοις εκατό ποσοστά της φωτοευαίσθητης ουσίας θα υπολογίζονται σύμφωνα με την ποσότητα του πολυμερούς στο διάλυμα.

δόσεις παρουσιάζεται σημαντική διαφοροποίηση. Συγκεκριμένα, στην καμπύλη ευαισθησίας που αντιστοιχεί στον γαλακτικό αιθυλεστέρα (ως διαλύτη) παρατηρείται ομαλή συμπεριφορά και λαμβάνεται πολύ καλή τιμή αντίθεσης και ευαισθησίας. Αντίθετα, στην καμπύλη που αντιστοιχεί στην αιθοξυαιθανόλη παρατηρείται ότι η αδιαλυτοποίηση του υλικού, μέσω σχηματισμού διασταυρώσεων των πολυμερικών αλυσίδων, αρχίζει αρκετά νωρίτερα, αλλά με σημαντικά μειωμένη αντίθεση. Για λίγο μεγαλύτερες δόσεις (και για μία ορισμένη περιοχή δόσεων ακτινοβολίας) δεν παρατηρείται αύξηση του παραμένοντος πάχους της ρητίνης με την αύξηση της δόσης (σχεδόν οριζόντιο τμήμα της καμπύλης) (πιθανή ερμηνεία δίνεται στη συνέχεια της ενότητας), ενώ όταν η διαδικασία αδιαλυτοποίησης επαναξεκινά η αντίθεση που λαμβάνεται είναι σημαντικά αυξημένη σε σχέση με πριν. Η τελική τιμή της δόσης καθαρισμού είναι ακριβώς ίδια με εκείνη που προκύπτει από την προηγούμενη καμπύλη, η αντίθεσή της όμως είναι σημαντικά διαφορετική (μικρότερη στο πρώτο τμήμα της καμπύλης). Εκτός από την κακή λιθογραφική απόδοση του υλικού με διαλύτη αιθοξυαιθανόλη, παρατηρήθηκαν και επιπλέον προβλήματα, όπως ακριβώς στην περίπτωση της θετικής ρητίνης (3.1.1.1). Μετά το πέρας της λιθογραφικής διεργασίας παρατηρήθηκε ότι παρέμενε στο δισκίο υπόλειμμα από το αρχικό υμένιο (πάχους μερικών δεκάδων A^o) στις περιοχές, που έπρεπε να είχαν «καθαρίσει», δηλαδή σ' αυτές που δεν εκτέθηκαν σε ακτινοβολία. Το φαινόμενο εντεινόταν με τη γήρανση των διαλυμάτων.

Προκειμένου να διερευνηθούν τα αίτια του φαινομένου ελήφθησαν φάσματα υπερύθρου υμενίων με βάση τη ΧΕΡ[1] PHEMA σε διαλύτη αιθοξυ-αιθανόλη. Χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα ηλικίας 2 και 24 ημερών αντίστοιχα. Παράλληλα, ελήφθη και το φάσμα υμενίου που επιστρώθηκε με διάλυμα, όπου το πολυμερές είχε διαλυθεί σε γαλακτικό αιθυλεστέρα, έναν επίσης διαλύτη του αρχικού υλικού. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 68 (α) και (β). Στο πρώτο από τα δύο Σχήματα φαίνονται τα φάσματα των υμενίων αμέσως μετά τη θέρμανσή τους στους 130^{o}C για 5min, ενώ στο δεύτερο κατά σειρά παρουσίασης Σχήμα έχουν καταγραφεί τα φάσματα των ίδιων υμενίων μετά και από έκθεση με φως της λυχνίας υδραργύρου-ξένου, μέσω ειδικού φίλτρου για 50sec (που αντιστοιχεί σε δόση δεκαπλάσια από τη λιθογραφικά χρησιμοποιούμενη) και post exposure bake (PEB) στους 130^{o}C για 5min.

[1] Στο εξής η συντομογραφία ΧΕΡ θα χρησιμοποιείται για να αποδώσει την έννοια της Χημικά Ενισχυμένης Ρητίνης.





Σχήμα 68: Φάσματα υπερύθρου XEP PHEMA για διαφορετικούς διαλύτες (επίδραση διαλύτη) και διαφορετική ηλικία διαλυμάτων με ίδιο διαλύτη (επίδραση «γήρανσης» διαλύματος) new=διάλυμα ηλικίας 2 ημερών και old=διάλυμα ηλικίας 24 ημερών) (α) πριν την έκθεση και (β) μετά την έκθεση και θέρμανση των υμενίων.

Από την παρατήρηση των δύο σχημάτων δε διαπιστώνεται καμία εμφανής διαφορά ανάμεσα στα φάσματα του υλικού, ανεξάρτητα από το είδος του διαλύτη και την ηλικία του διαλύματος με τον ίδιο διαλύτη. Σε όλα τα φάσματα του Σχήματος 68 (α) και (β)

αναγνωρίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του πολυ(μεθακρυλικού υδροξυαιθυλεστέρα) (εν. 3.1.3.3). Συγκρίνοτας τα φάσματα του υλικού, που αντιστοιχούν στο ίδιο κάθε φορά στάδιο της λιθογραφικής διεργασίας συμπεραίνουμε πως οι παρατηρήσεις μας σχετικά με τη λιθογραφική συμπεριφορά της ρητίνης (παραμονή υπολείμματος) δεν μπορούν να ερμηνευτούν με την αποδοχή κάποιου μηχανισμού αντίδρασης, που εξαρτάται από το είδος του διαλύτη ή/και την ηλικία του διαλύματος. Τελικά θεωρήθηκε πιθανό ότι με διαλύτη την αιθοξυαιθανόλη ευνοείται η θερμική δημιουργία ενός ποσοστού διασυνδέσεων μεταξύ των μορίων του υλικού στο στάδιο της θέρμανσης πριν από την έκθεση (thermal crosslinking), κάτι που δεν συμβαίνει όταν ως διαλύτης χρησιμοποιηθεί ο γαλακτικός αιθυλεστέρας.

Φαίνεται ότι η πυκνότητα αυτών των διασταυρώσεων είναι συγκρίσιμη στις μικρές δόσεις ακτινοβολίας με την αντίστοιχη πυκνότητα των διασταυρώσεων ανάμεσα στα μόρια του πολυμερούς, που δημιουργούνται μέσω της φωτοχημικής αντίδρασης (photochemical crosslinking). Κατά συνέπεια η μικρή αύξηση της δόσης δεν αυξάνει σημαντικά την πυκνότητα των διασταυρώσεων πλέγματος του δεύτερου είδους και δεν προκαλεί αύξηση του μη διαλυόμενου πάχους του υμενίου (με συνέπεια το αντίστοιχο τμήμα της καμπύλης αντίθεσης να είναι περίπου οριζόντιο). Σε μεγαλύτερες δόσεις όμως οι διασταυρώσεις πλέγματος που παράγονται φωτοχημικά υπερισχύουν σημαντικά, με συνέπεια η επίδραση των θερμικά παραγόμενων διασταυρώσεων να είναι αμελητέα.

Για όλους τους παραπάνω λόγους αποφασίστηκε τελικά ως διαλύτης να χρησιμοποιηθεί ο γαλακτικός αιθυλεστέρας (σημειώνεται ότι η μελέτη της επίδρασης του αρχικού διαλύτη στη λιθογραφική διεργασία της ΧΕΡ είναι πληρέστερη της αντίστοιχης μελέτης για τη μη ενισχυμένη ρητίνη, εξαιτίας του εμφανούς προβλήματος της πρώτης ρητίνης σε σχέση με τη δεύτερη).

3.2.1.2 (β): Επιλογή φωτοευαίσθητης ουσίας.

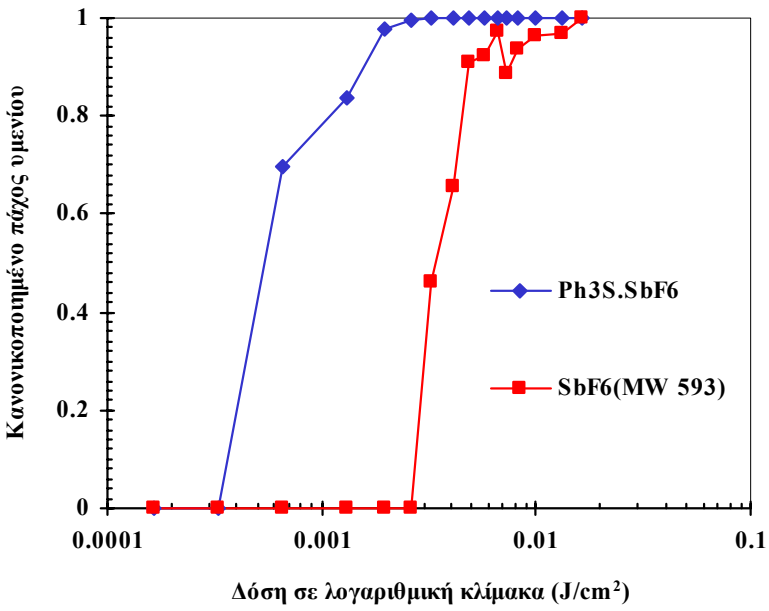
Η επιλογή της κατάλληλης φωτοευαίσθητης ουσίας PAG (PhotoAcid Generator) έγινε με κριτήριο να δίνει την απαραίτητη αντίδραση παραγωγής οξέος κατά την έκθεσή της με φως στο μήκος κύματος που μας ενδιαφέρει. Το οξύ στη συνέχεια δρα ως καταλύτης στην αντίδραση δημιουργίας διασταυρώσεων ανάμεσα στα μόρια της ρητίνης, που λαμβάνει χώρα στο στάδιο της θερμικής διεργασίας μετά την έκθεση. Πρέπει επίσης να τονιστεί ότι η ουσία αυτή πρέπει να παρουσιάζει θερμική σταθερότητα τουλάχιστον

μέχρι τη μέγιστη από τις θερμοκρασίες θερμικής κατεργασίας της ρητίνης (πριν και μετά την έκθεση με φως).

Με βάση τα κριτήρια αυτά δοκιμάστηκαν ως φωτοευαισθητοποιητές δύο σουλφωνικά άλατα, το εξαφθοροαντιμονικό άλας τριφαινυλοσουλφωνίου (SbF_6 Ph_3S) και το εξαφθοροαντιμονικό 1-(υδροξυ-3-μεθυλ-φαινυλ) τετρα-υδροθειούχο άλας (MW 593). Η φωτοχημική συμπεριφορά αυτών των αλάτων στο βαθύ υπεριώδες φως έχει μελετηθεί επαρκώς σε άλλα πολυμερικά υλικά [167-168].

Ποσότητες από τα δύο άλατα προστέθηκαν σε διαλύματα της ρητίνης σε ποσοστά 2% κ.β. επί του πολυμερους. Στη συνέχεια κατασκευάστηκαν οι καμπύλες ευαισθησίας των υμενίων, που επιστρώθηκαν με τα παραπάνω διαλύματα και των οποίων η θερμική κατεργασία πριν και μετά την έκθεση έγινε στους 110^{o}C για 5min. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 69.

Από το Σχήμα 69 γίνεται φανερό πως το εξαφθοροαντιμονικό άλας τριφαινυλοσουλφωνίου ως φωτοευαισθητοποιητής παρέχει τη δυνατότητα για παρασκευή ρητίνης υψηλότερης ευαισθησίας σε σχέση με το εξαφθοροαντιμονικό 1-(υδροξυ-3-μεθυλ-φαινυλ) τετρα-υδροθειούχο άλας, γι΄αυτό και αποφασίστηκε η χρήση του για την παρασκευή της XEP, που μελετάται.

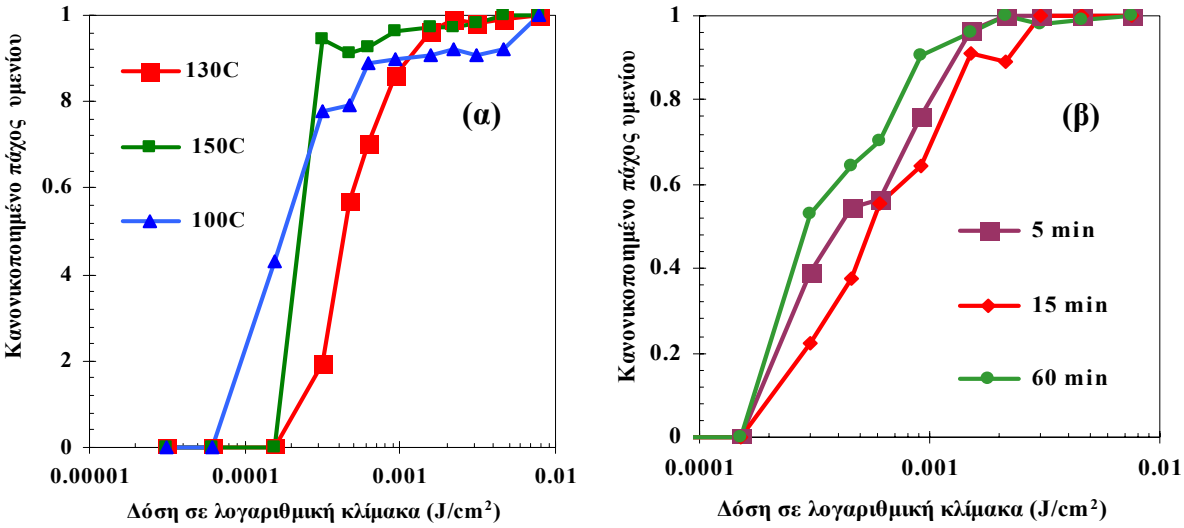


Σχήμα 69: Καμπύλες αντίθεσης XEP με βάση πολυ(μεθακρυλικό υδροξυαιθυλεστέρα) για διαφορετικό είδος φωτοευαίσθητης ουσίας.

3.2.2: Βελτιστοποίηση της λιθογραφικής διεργασίας.

3.2.2 1: Επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου θέρμανσης πριν την έκθεση.

Έγιναν πειράματα και με τα αποτελέσματα αυτών κατασκευάστηκαν καμπύλες αντίθεσης της ρητίνης για διάφορες θερμοκρασίες και για διάφορους χρόνους θέρμανσης πριν την έκθεση. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 70. Στο Σχήμα 70 (α) παρατηρούμε ότι όταν η θερμοκρασία του prebake αυξάνεται παρουσιάζεται αντίστοιχη αύξηση της κλίσης της καμπύλης (κυρίως στους 150^{o}C), που ισοδυναμεί με αύξηση της αντίθεσης του υλικού. Αντίστοιχο φαινόμενο έχει ήδη αναφερθεί για τη ρητίνη θετικού τόνου και πιθανώς οφείλεται στη μείωση του ελεύθερου όγκου στο εσωτερικό του φιλμ στις υψηλότερες θερμοκρασίες. Ωστόσο, στην περίπτωση της αρνητικής ρητίνης δεν μπορεί να υιοθετηθεί μια ιδιαίτερα υψηλή θερμοκρασία για τη θερμική της διεργασία πριν την έκθεση, εξαιτίας του κινδύνου να αντιδράσει θερμικά και να εξαχνωθεί η φωτοευαίσθητη ουσία, που έχει προστεθεί στο διάλυμα του υλικού. Κι επειδή πάντα ισχύει ο κανόνας ότι $T_{PB}>T_g$ αποφασίστηκε ότι το θερμοκρασιακό εύρος για το prebake της ρητίνης είναι: $110^{o}C \leq T_{PB} \leq 130^{o}C$.



Σχήμα 70: Καμπύλες αντίθεσης ΧΕΡ με βάση πολυ(μεθακρυλικό υδροξυαιθυλεστέρα)
(α) για διαφορετικές θερμοκρασίες και ίδιους χρόνους (5 min) prebake
(β) για διαφορετικούς χρόνους prebake υπό την ίδια θερμοκρασία (130^{o}C).

Η αύξηση του χρόνου για τον οποίο θερμαίνεται η ρητίνη πριν την έκθεση φαίνεται πως δεν επηρεάζει σημαντικά τη λιθογραφική της συμπεριφορά (σχ. 70 (β)). Για το λόγο αυτό και λαμβάνοντας υπόψη ότι κάθε βήμα της λιθογραφικής διεργασίας πρέπει να είναι όσο το δυνατό συντομότερο (για να επιτρέπεται η λιθογραφία μεγαλύτερου αριθμού δειγμάτων στον ίδιο χρόνο) αποφασίστηκε η ρητίνη να θερμαίνεται πριν την έκθεση για χρόνους ≤5 min.

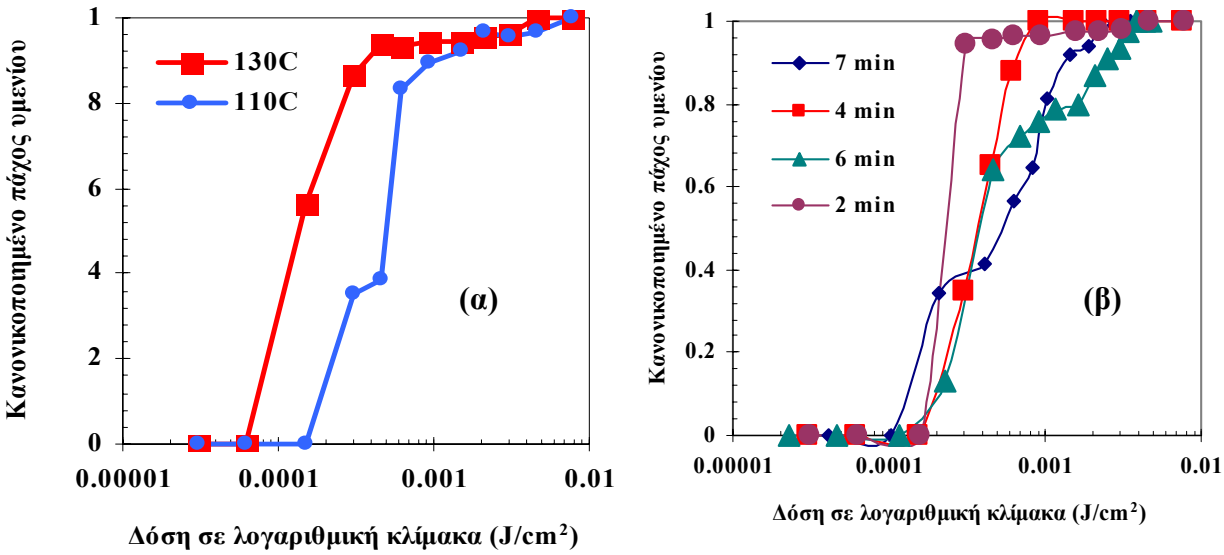
3.2.2 2: Επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου θέρμανσης μετά την έκθεση.

Το στάδιο της θερμικής κατεργασίας της ρητίνης μετά την έκθεση θεωρείται πρωταρχικής σημασίας, αφού στη διάρκειά του λαμβάνει χώρα η αντίδραση αδιαλυτοποίησης του υλικού, μέσω της διάχυσης του οξέος που δημιουργήθηκε φωτοχημικά κατά την έκθεση. Η διάχυση του οξέος συνεπώς καθορίζει το βαθμό αλλαγής στη διαλυτότητα και κατ' επέκταση τη διακριτική ικανότητα της ρητίνης. Για το λόγο αυτό έχει αποτελέσει θέμα ιδιαίτερης μελέτης με σκοπό τη βελτιστοποίηση της λιθογραφικής διεργασίας [169-171]. Η διάχυση του οξέος είναι συνάρτηση του υλικού και των συνθηκών επεξεργασίας. Η επίδραση του υλικού στη διάχυση εντοπίζεται στο μέγεθος του καταλυτικού μορίου οξέος (εδώ έχουμε το πρωτόνιο H^+), στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του βασικού πολυμερούς και στο ποσοστό του υπολειπόμενου διαλύτη. Καθοριστικό ρόλο στη διάχυση για δεδομένο υλικό παίζουν οι συνθήκες της θερμικής επεξεργασίας μετά την έκθεση [172-174]. Στο Σχήμα 71 φαίνονται οι καμπύλες αντίθεσης της XEP , που μελετάμε, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και το χρόνο της θέρμανσης. Όλα τα υμένια θερμάνθηκαν πριν την έκθεση στους 130^{o}C για 5min και μετά την έκθεση και τη θέρμανσή τους εμφανίστηκαν σε μεθανόλη για 1min.

Στο Σχήμα 71 (α) η παράμετρος που μεταβάλλεται είναι η θερμοκρασία της θέρμανσης μετά την έκθεση (ο χρόνος θέρμανσης είναι 5min και για τις δύο θερμοκρασίες), ενώ στο Σχήμα 71 (β) τα υμένια θερμάνθηκαν στους 110^{o}C για διαφορετικούς χρόνους το καθένα.

Από τη μελέτη του παραπάνω Σχήματος καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και για μικρότερους χρόνους θέρμανσης μετά την έκθεση η ρητίνη παρουσιάζει σημαντικά βελτιωμένη αντίθεση, που ισοδυναμεί λιθογραφικά με δυνατότητα επίτευξης υψηλότερης διακριτικής ικανότητας.

Το προηγούμενο συμπέρασμα ερμηνεύεται πιθανώς μέσω του περιορισμού της διάχυσης του οξέος στις ηπιότερες συνθήκες θέρμανσης. Με την αύξηση της θερμοκρασίας ή/και του χρόνου θέρμανσης ευνοείται η διάχυση των φορέων οξέος, που έχουν παραχθεί κατά το στάδιο της ακτινοβόλησης, ακόμα και σε περιοχές που δεν ακτινοβολήθησαν απευθείας. Το παραπάνω έχει ως συνέπεια να αδιαλυτοποιούνται μερικώς αυτές οι περιοχές, γεγονός που ισοδυναμεί με μείωση της αντίθεσης της ρητίνης.



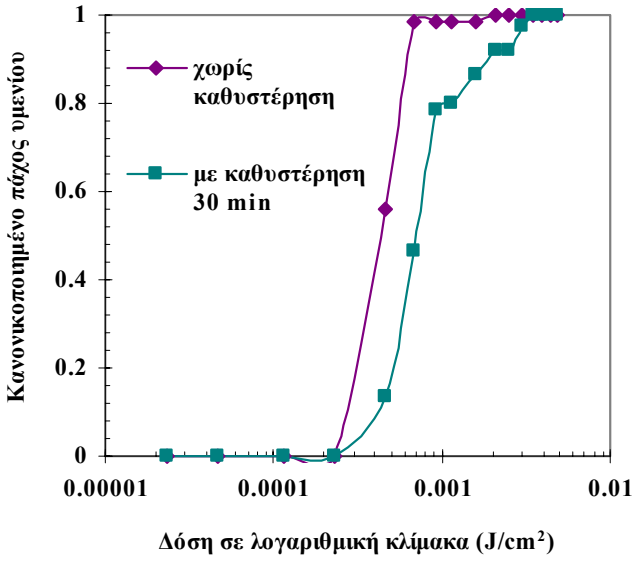
Σχήμα 71: Καμπύλες αντίθεσης ρητίνης χημικής ενίσχυσης με βάση PHEMA για διαφορετικές συνθήκες θερμικής επεξεργασίας μετά την έκθεση: (α) διαφορετικές θερμοκρασίες και (β) διαφορετικοί χρόνοι θέρμανσης σε θερμοκρασία 110°C.

3.2.2.3: Επίδραση της καθυστέρησης μεταξύ έκθεσης και θέρμανσης μετά την έκθεση (Delay effect).

Ένα σύνηθες φαινόμενο, που παρατηρείται σε ρητίνες χημικής ενίσχυσης είναι ότι, όταν μεσολαβεί υπολογίσιμο χρονικό διάστημα ανάμεσα στην έκθεση και τη θέρμανση που την ακολουθεί η λιθογραφική συμπεριφορά της ρητίνης παρουσιάζει σημαντικές διαφοροποιήσεις ως προς την ευαισθησία του υλικού, όπως φαίνεται στο Σχήμα 72. Από τις καμπύλες αντίθεσης του Σχήματος 72 φαίνεται πως, όταν η θέρμανση του υμενίου μετά την έκθεση γίνεται με χρονική καθυστέρηση παρατηρείται μείωση στην ευαισθησία του υλικού, που σημαίνει ότι το υμένιο αδιαλυτοποιείται πλήρως σε

μεγαλύτερη δόση από εκείνη που υπολογίζεται, όταν η θέρμανση γίνει αμέσως μετά την έκθεση. Η ερμηνεία που δόθηκε στα παραπάνω είναι ότι κατά το διάστημα που μεσολαβεί μετά την έκθεση και μέχρι να γίνει η θέρμανση του δείγματος (στο οποίο έχουμε χρονική καθυστέρηση) οι παραγόμενοι (κατά την έκθεση) φορείς του οξέος διαχέονται σε θερμοκρασία δωματίου, έστω και με πολύ μικρό συντελεστή διάχυσης, εκτός των περιοχών που ακτινοβολήθησαν. Όταν στη συνέχεια το δείγμα θερμανθεί, για να λάβει χώρα η αντίδραση δημιουργίας διασταυρώσεων πλέγματος, η συγκέντρωση του οξέος στις εκτεθειμένες περιοχές εμφανίζεται μειωμένη και αυτό ισοδυναμεί με μείωση της ευαισθησίας του υλικού.

Λιθογραφικά, εκείνο που παρατηρείται όταν τα δείγματα της ρητίνης θερμαίνονται με χρονική καθυστέρηση μετά την έκθεση, είναι μείωση του πλάτους των γραμμών σε σχέση με τις αναμενόμενες τιμές.

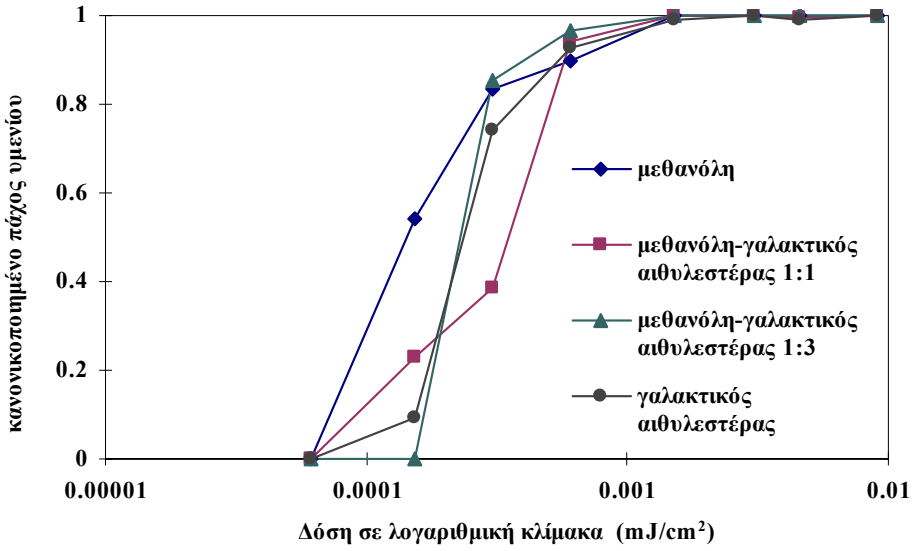


Σχήμα 72: Καμπύλες αντίθεσης της ΧΕΡ με βάση τον πολυμεθακρυλικό υδροξυαιθυλεστέρα με (delay) και χωρίς χρονική καθυστέρηση (no delay) μεταξύ της έκθεσης και της θερμικής κατεργασίας, που ακολουθεί.

3.2.2 4: Επίδραση του εμφανιστή στη λιθογραφική διεργασία.

Τα αποτελέσματα των λιθογραφικών πειραμάτων με εμφανιστή μίγματα μεθανόλης και γαλακτικού αιθυλεστέρα σε διάφορες αναλογίες παρουσιάζονται στο Σχήμα 73. Στο Σχήμα αυτό παρουσιάζονται οι καμπύλες αντίθεσης υμενίων ΧΕΡ του πολυμεθακρυλικού υδροξυαιθυλεστέρα για διαφορετικές συνθήκες εμφάνισης. Καθώς

όμως η περιεκτικότητα του διαλύματος εμφάνισης σε μεθανόλη ελαττώνεται απαιτείται μεγαλύτερος χρόνος παραμονής του υμενίου στο διάλυμα αυτό, προκειμένου η διαδικασία της εμφάνισης να ολοκληρωθεί. Αυτό αποτελεί περιοριστικό παράγοντα στο ποσοστό του γαλακτικού αιθυλεστέρα, που μπορεί να προστεθεί στον εμφανιστή και καθιστά απαγορευτική την αποκλειστική χρήση του προηγούμενου διαλύτη στην εμφάνιση του υλικού (αφού ο χρόνος εμφάνισης πλησιάζει τα 20min).



Σχήμα 73: Καμπύλες αντίθεσης της ΧΕΡ με βάση PHEMA για διαφορετικούς εμφανιστές.

Στον Πίνακα 12 καταγράφονται οι εμφανιστές, που χρησιμοποιήθηκαν και οι αντίστοιχοι χρόνοι εμφάνισης που απαιτήθηκαν. Αυτό που έχει ιδιαίτερη σημασία να προσέξει κανείς στο Σχήμα 73 είναι ότι όσο η περιεκτικότητα του εμφανιστή σε μεθανόλη ελαττώνεται η αντίθεση της ρητίνης αυξάνει και αυτό ισοδυναμεί με επίτευξη υψηλότερης διακριτικής ικανότητας.

Πίνακας 12: Εμφανιστές και αντίστοιχοι χρόνοι εμφάνισης της ΧΕΡ με βάση τον πολυ(μεθακρυλικό υδροξυαιθυλεστέρα).

Εμφανιστής	Μεθανόλη	Μεθανόλη-Γαλακτικός Αιθυλεστέρας 1:1	Μεθανόλη-Γαλακτικός Αιθυλεστέρας 1:3	Γαλακτικός Αιθυλεστέρας
Χρόνος εμφάνισης	<30 sec	30 sec	90 sec	20 min

3.2.3: Μηχανισμός χημικής ενίσχυσης ρητίνης με βάση πολυ(μεθακρυλικό υδροξυαιθυλεστέρα).

Όπως ήδη αναφέρθηκε σε προηγούμενες ενότητες κατά την έκθεση της XEP με φως παράγεται οξύ, το οποίο στη διάρκεια της θέρμανσης που ακολουθεί καταλύει τη χημική αντίδραση αδιαλυτοποίησης του υλικού μέσω δημιουργίας διασταυρώσεων πλέγματος.

Ο ακριβής μηχανισμός δημιουργίας διασταυρώσεων πλέγματος ανάμεσα στις πολυμερικές αλυσίδες κατά το στάδιο της θέρμανσης που ακολουθεί την έκθεση (PEB) διερευνήθηκε με τη χρήση φασματοσκοπίας μάζας (MS), υπερύθρου (FTIR) και υπεριώδους (UV).

(Σημειώνεται ότι ο μηχανισμός της φωτοχημικής διάσπασης της φωτοευαίσθητης ουσίας κατά την έκθεση έχει μελετηθεί αναλυτικά [175] και παρουσιάζεται στην ενότητα 1.3.5.2).

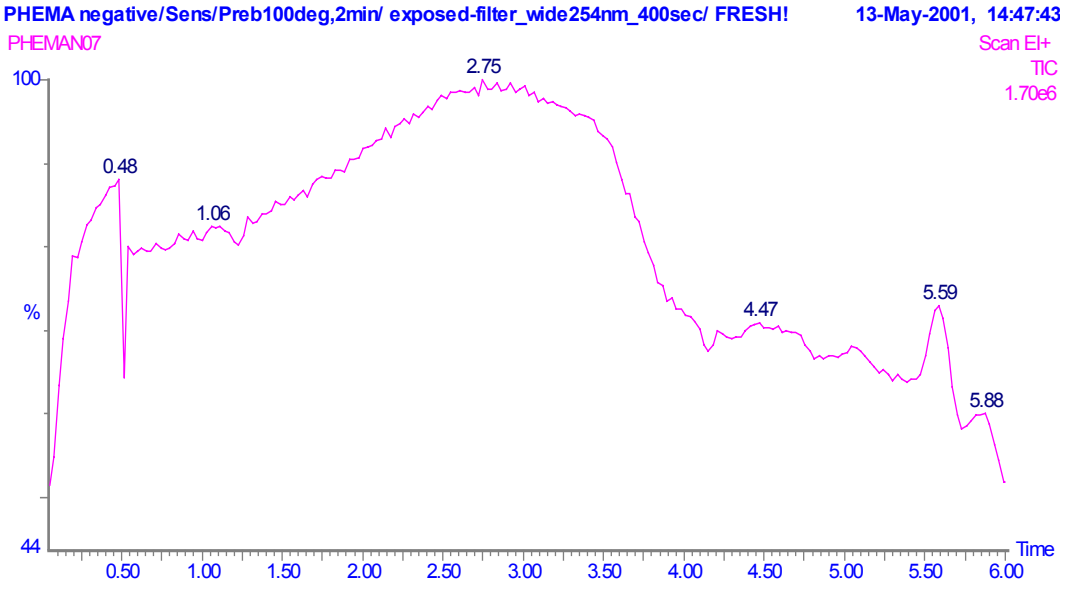
3.2.3 1: Φασματοσκοπία μάζας.

Όπως και στην περίπτωση της θετικού τόνου ρητίνης ελήφθησαν φάσματα μάζας του υλικού πριν και μετά την έκθεσή του με φως σε κατάλληλη δόση ακτινοβολίας (που αντιστοιχούσε στο δεκαπλάσιο της λιθογραφικά χρήσιμης δόσης). Στο φάσμα μάζας του μη εκτεθημένου υλικού ανιχνεύτηκαν οι χαρακτηριστικές κορυφές πυρόλησης του πολυμερικού υλικού, αλλά και κορυφές που αντιστοιχούν στη θερμική διάσπαση της φωτοευαίσθητης ουσίας (τριφαίνυλο σουλφίδιο 263, διφαίνυλο σουλφίδιο 186, διφαινύλιο 154, βενζόλιο 78, βλ. ενότητα 1.3.5.2) σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τους 180^{o}C.

Ιδιαίτερα σημαντική για την εξαγωγή του μηχανισμού δημιουργίας διασταυρώσεων πλέγματος της ρητίνης κρίθηκε η αξιολόγηση των φασμάτων μάζας του ήδη εκτεθημένου υλικού. Η θέρμανση κατά την οποία πραγματοποιείται η αντίδραση γίνεται in situ στο θάλαμο που έχει τοποθετηθεί το δείγμα, παρέχοντας το πλεονέκτημα της απ' ευθείας ανίχνευσης των θραυσμάτων, που παράγονται φωτοχημικά και ιοντίζονται.

Στο Σχήμα 74 παρουσιάζεται το πυρογράφημα του εκτεθημένου υλικού, όπως καταγράφεται κατά τη διάρκεια της ανόδου της θερμοκρασίας στο θάλαμο του οργάνου. Αυτό που μπορεί να παρατηρήσει κανείς μελετώντας το προηγούμενο πυρογράφημα είναι πως ακόμα και στους 30^{o}C, δηλαδή στη διάρκεια του 1^{o} λεπτού παράγονται πτητικά προιόντα, με τον κύριο όγκο αυτών να ανιχνεύεται περίπου στο 2^{o}

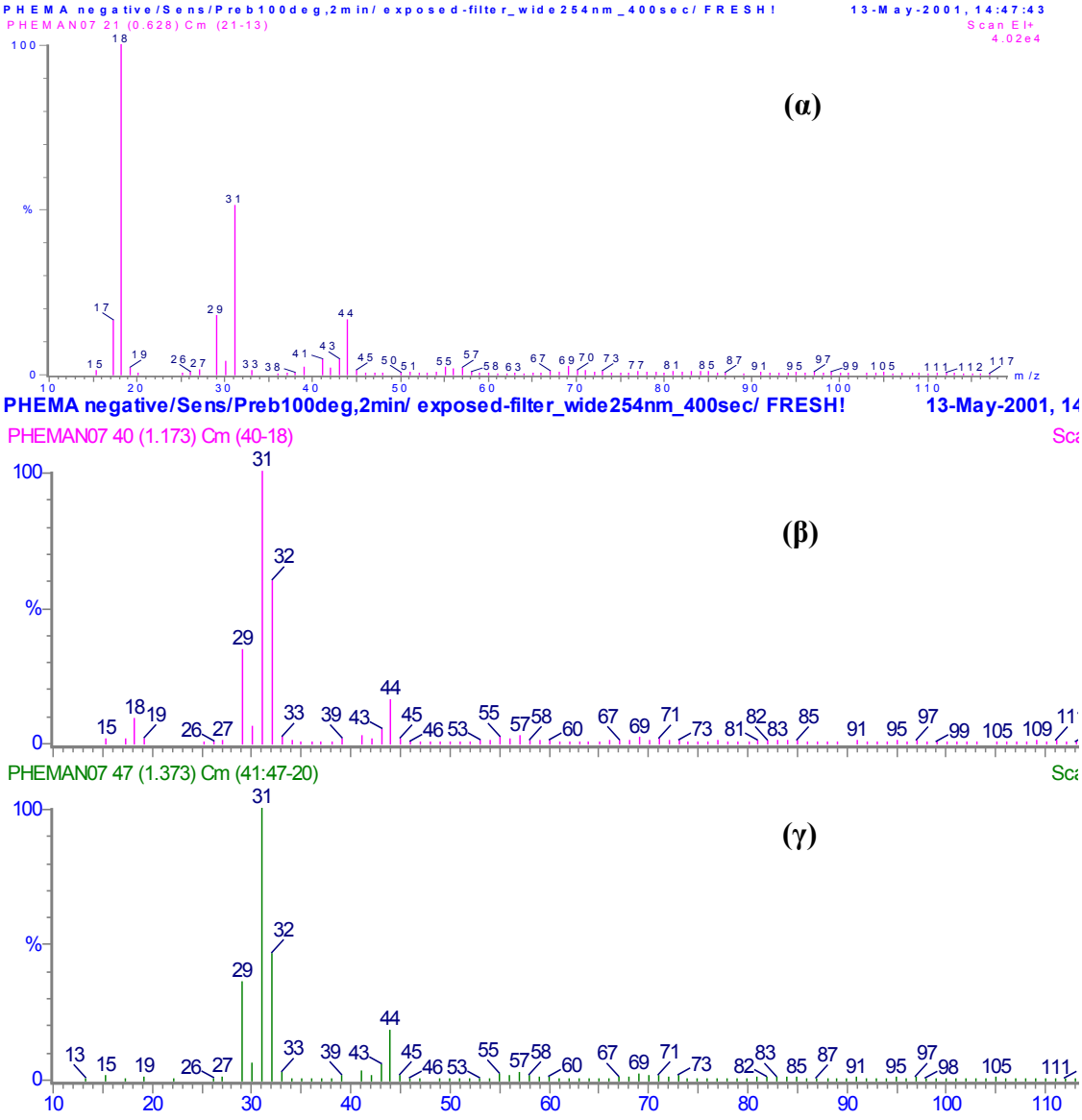
λεπτό, δηλαδή στους 110 °C. Στα 4,5 min περίπου ανιχνεύεται μία μικρή κορυφή, που αντιστοιχεί σε θερμοκρασία 180°C. Στους 180°C ανιχνεύονται τα θραύσματα της διάσπασης του φωτοευαισθητοποιητή. (Σημειώνουμε ότι οι κορυφές του πυρογραφήματος στα 0,5 και 5,5 λεπτά δε θεωρούνται πραγματικές και γι' αυτό δε σχολιάζονται, αφού οφείλονται σε βαθμονόμηση του οργάνου).



Σχήμα 74: Πυρογράφημα ΧΕΡ με βάση πολυ(μεθακρυλικό υδροξυαιθυλεστέρα) μετά την έκθεση του υλικού με λυχνία Hg-Xe, μέσω φίλτρου 254nm, για 400sec.
Θερμοκρασιακή βαθμίδα: Έναρξη από τους 30°C (παραμονή 1 min) , άνοδος με ρυθμό 500°C/min εως τους 110°C (1.16 min), όπου παραμένει επί 3 min (4.16 min), κατόπιν άνοδος με ρυθμό 300°C/min εως τους 500°C (5.46 min), όπου παραμένει επί 2 min (7.46 min).

Προκειμένου να βρεθεί η ακριβής φύση των πτητικών προϊόντων, που παράγονται στη διάρκεια της αντίδρασης αδιαλυτοποίησης του υλικού (η οποία φαίνεται να πραγματοποιείται στο θερμοκρασιακό εύρος 30-110 °C) καταγράφηκαν φάσματα μάζας στην αντίστοιχη θερμοκρασιακή περιοχή, τα οποία παρουσιάζονται στο Σχήμα 75.
Το πρώτο σε σειρά τοποθέτησης φάσμα αντιστοιχεί σε χρόνο λήψης 0,628 λεπτά, δηλαδή σε θερμοκρασία 30°C, το δεύτερο καταγράφηκε στα 1,173 λεπτά, άρα στους 110°C και το τρίτο στα 1,373 λεπτά συνεπώς και πάλι στους 110°C (το δείγμα παραμένει στους 110°C για τρία λεπτά).

Ήδη από τους 30°C καταγράφονται κορυφές που αντιστοιχούν σε πτητικά προϊόντα, που σημαίνει ότι η αντίδραση έχει ξεκινήσει (όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 3.2.2.3 η διάχυση του οξέος που καταλύει την αντίδραση πραγματοποιείται ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου). Η κορυφή που κυριαρχεί αντιστοιχεί σε μαζικό αριθμό **18** και είναι χαρακτηριστική της παρουσίας νερού (**H_2O**) στο θάλαμο. Η έντασή της είναι πολύ μεγαλύτερη της κορυφής νερού που λαμβάνεται λόγω υγρασίας του θαλάμου και μπορεί να αποδοθεί σε προιόν της αντίδρασης αδιαλυτοποίησης.



Σχήμα 75: Φάσματα μάζας της αρνητικής ρητίνης με βάση PHEMA μετά την έκθεση σε φως λυχνίας Hg-Xe μέσω φίλτρου διαπερατότητας 254 nm και για χρόνο ακτινοβόλησης 400 sec), για διαφορετικές θερμοκρασίες θέρμανσης στη διάρκεια της καταγραφής των φασμάτων.

Παράλληλα εμφανίζονται και άλλες κορυφές με σημαντικότερη αυτή, που αντιστοιχεί σε μαζικό αριθμό **31**, και είναι η κορυφή που υποδηλώνει την **παρουσία πρωτοταγούς αλκοόλης** (R-CH_2-OH) και οφείλεται σε σχάση δεσμού C-C δίπλα στο άτομο του οξυγόνου, με συνέπεια τη δημιουργία της ιοντισμένης ρίζας $CH_2=O^+H$ (m/e 31).

Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι, εκτός από νερό αναμένουμε και μία πρωτοταγή αλκοόλη ως προιόν της αντίδρασης μεταξύ των μορίων του υλικού. Προκειμένου να αναγνωριστεί το μόριο αυτής της αλκοόλης αναφέρουμε σχετικά ότι για το φάσμα μάζας μιας πρωτοταγούς αλκοόλης αναμένουμε κορυφές οι οποίες περιγράφονται στη συνέχεια:

Κυρίαρχη κορυφή με μαζικό αριθμό **31**, για λόγους που ήδη εξηγήθηκαν.

Ασθενής κορυφή, που αντιστοιχεί στη **μοριακή μάζα M** της ένωσης, ενώ συχνά εμφανίζεται και η **M-1** (απώλεια H).

Ενίοτε εμφανίζεται κορυφή **M-18** (απώλεια νερού).

Μπορεί να δικαιολογηθεί η εμφάνιση κορυφής **M-15** (απώλεια CH_3).

Κορυφή σε μαζικό αριθμό **M-29** αντιστοιχεί σε απώλεια C_2H_5.

Πολλές φορές (ιδιαίτερα, όταν στο μόριο της αλκοόλης υπάρχουν διακλαδισμένα μεθύλια) αναμένεται η εμφάνιση κορυφής σε θέση **M-33** (απώλεια H_2O+ CH_3).

Σημειώνουμε τέλος ότι στο φάσμα κάθε αλκοόλης εμφανίζεται μικρή αλλά ανιχνεύσιμη κορυφή σε μαζικό αριθμό **18**, που αντιστοιχεί σε απώλεια –OH με τη μορφή H_2O.

Λαμβάνοντας υπόψη όλες τις παραπάνω παρατηρήσεις και μελετώντας προσεχτικά όλα τα φάσματα του Σχήματος 75 καταλήγουμε στα εξής συμπεράσματα:

Στο πρώτο από τα φάσματα, που αντιστοιχεί σε θερμοκρασία 30^{o}C η κορυφή που αντιστοιχεί στο νερό κυριαρχεί, που σημαίνει ότι η αντίδραση (ή οι αντιδράσεις) που το παράγει είναι η **μετεστεροποίηση** (Σχ. 76) ή η **αιθεροποίηση** (Σχ. 77) ή και οι δύο εν παραλλήλω και έχει (ή έχουν) ήδη ξεκινήσει. Παράλληλα όμως εμφανίζονται ήδη οι κορυφές, που αντιστοιχούν σε μια από τις αλκοόλες που αναφέρθηκαν παραπάνω (κάτι που υποδεικνύει ότι λαμβάνει χώρα οπωσδήποτε μηχανισμός μετεστεροποίησης του υλικού, αφού η αιθεροποίηση δεν παράγει αλκοολικό μόριο). Στο αμέσως επόμενο φάσμα (ελήφθη αμέσως μόλις η θερμοκρασία έφτασε στους 110^{o}C) η κορυφή του νερού εμφανίζεται ελαττωμένη, ενώ στο τελευταίο φάσμα (μετά από μικρό διάστημα παραμονής στους 110^{o}C) έχει εξαφανιστεί. Παράλληλα δεν παρατηρείται αλλαγή στις κορυφές που αντιστοιχούν στο αλκοολικό μόριο.

Η εμφάνιση στα φάσματα μάζας, που ελήφθησαν στους 110^{o}C, κορυφής σε μαζικό αριθμό 32 φάνηκε να οφείλεται σε υπολείμματα του διαλύτη γαλακτικού αιθυλεστέρα στο υμένιο, κάτι που τελικά πιστοποιήθηκε και πειραματικά.

Προκειμένου να διερευνηθεί περαιτέρω ο μηχανισμός αντίδρασης του υλικού και σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν παραπάνω για τα φάσματα μάζας των πρωτοταγών αλκοολών, παρουσιάζονται στον Πίνακα 13 οι κορυφές που αναμένονται θεωρητικά και οι οποίες επιβεβαιώθηκαν με τη λήψη των φασμάτων μάζας της γλυκόλης και της αιθενόλης, αλλά και με τη χρήση της βιβλιοθήκης Wiley database. Οι κορυφές του Πίνακα που σημειώνονται έντονα είναι οι πιο χαρακτηριστικές για κάθε ουσία και εμφανίζονται με τη μεγαλύτερη ένταση στο φάσμα μάζας της. Όσες δεν σημειώνονται δεν αναμένεται να εμφανιστούν ή δεν ανιχνεύτηκαν στα φάσματα μάζας κάθε ουσίας, που ελήφθησαν πειραματικά.

Πίνακας 13: Χαρακτηριστικές κορυφές των φασμάτων μάζας της γλυκόλης και της αιθενόλης αντίστοιχα.

Κορυφή (μαζικός αριθμός)	**Γλυκόλη**	**Αιθενόλη**
M	62	**44**
M-1	61	43
M-15	—	**29**
M-18	44	26
M-29	**33**	15
M-33	**29**	—
31	**31**	**31**
18	18	18
43	**43**	—

Λαμβάνοντας υπόψη όλες τις παραπάνω παρατηρήσεις και μελετώντας προσεχτικά όλα τα φάσματα του Σχήματος 75 καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η αλλαγή διαλυτότητας χημικά ενισχυμένης ρητίνης με βάση πολυ(μεθακρυλικό υδροξυαιθυλεστέρα) προκαλείται από την αντίδραση μετεστεροποίηση του Σχήματος 76. Όμως στα φάσματα μάζας του υλικού δε φαίνονται οι χαρακτηριστικές για τη γλυκόλη έντονες κορυφές σε μοριακές μάζες 33 και 43 και δεν παρατηρείται ούτε η μοριακή κορυφή της σε θέση 62 και η 61, αλλά αντίθετα, όλες οι κορυφές του φάσματος μάζας του μορίου της αιθενόλης, οι έντονες (44 | 29 | 31) και οι ασθενείς (43 | 42 | 41 | 26 | 18 | 15) ανιχνεύονται στα φάσματα μάζας του υλικού, σε όλες τις

θερμοκρασίες. Φαίνεται λοιπόν ότι το μόριο της γλυκόλης αμέσως μετά τη δημιουργία του διασπάται σε αιθενόλη και νερό.

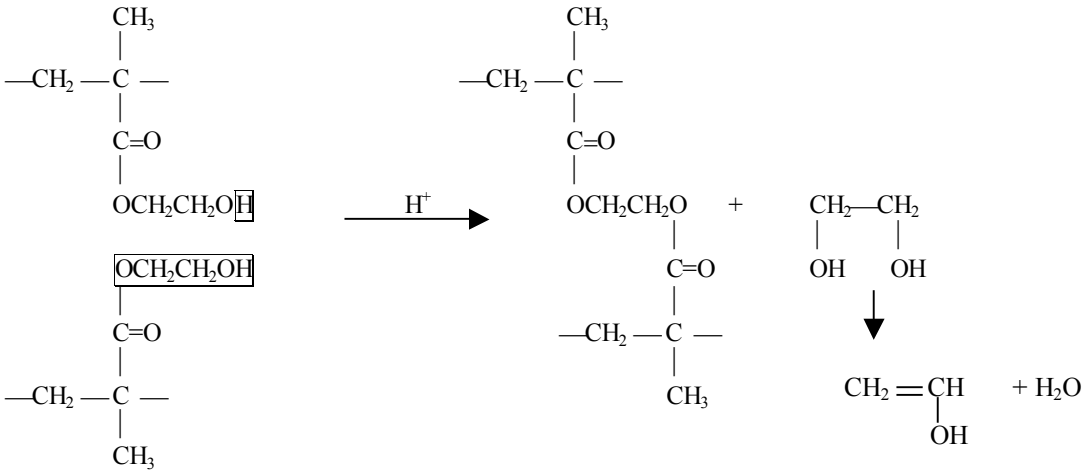
Στις χαμηλές θερμοκρασίες ανιχνεύονται ευδιάκριτα τόσο η κορυφή του νερού, όσο και των αλκοολών. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνει η κορυφή του νερού μειώνεται και τελικά μετά από μκρή παραμονή του δείγματος στους 110^{o}C εξαφανίζεται. Αυτό αποδίδεται στο ότι το μόριο του νερού απομακρύνεται γρηγορότερα από το θάλαμο, αλλά είναι και μία ένδειξη ότι οι αντιδράσεις που το παράγουν λαμβάνουν χώρα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Ανακεφαλαιώνοντας λοιπόν καταλήγουμε ότι στην περίπτωση της ΧΕΡ με βάση PHEMA η αλλαγή διαλυτότητας του υλικού μέσω οξεοκαταλυόμενης δημιουργίας διασταυρώσεων πλέγματος, που παρατηρήθηκε για πρώτη φορά στα πλαίσια της εργασίας αυτής, οφείλεται σε:

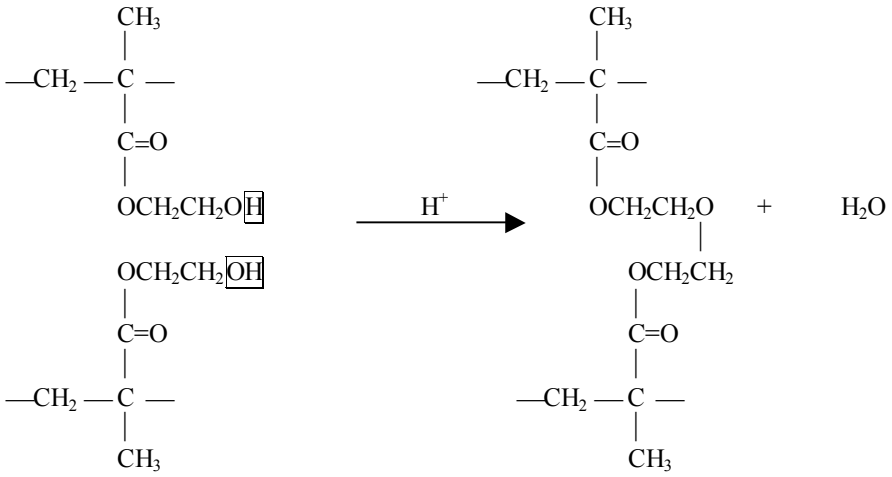
Μετεστεροποίηση (Σχήμα 76),

που πιθανώς συνοδεύεται από

Αιθεροποίηση (Σχήμα 77).



Σχήμα 76: Δημιουργία διασταυρώσεων πλέγματος μέσω αντίδρασης μετεστεροποίησης.



Σχήμα 77: Δημιουργία διασταυρώσεων πλέγματος μέσω αντίδρασης αιθεροποίησης.

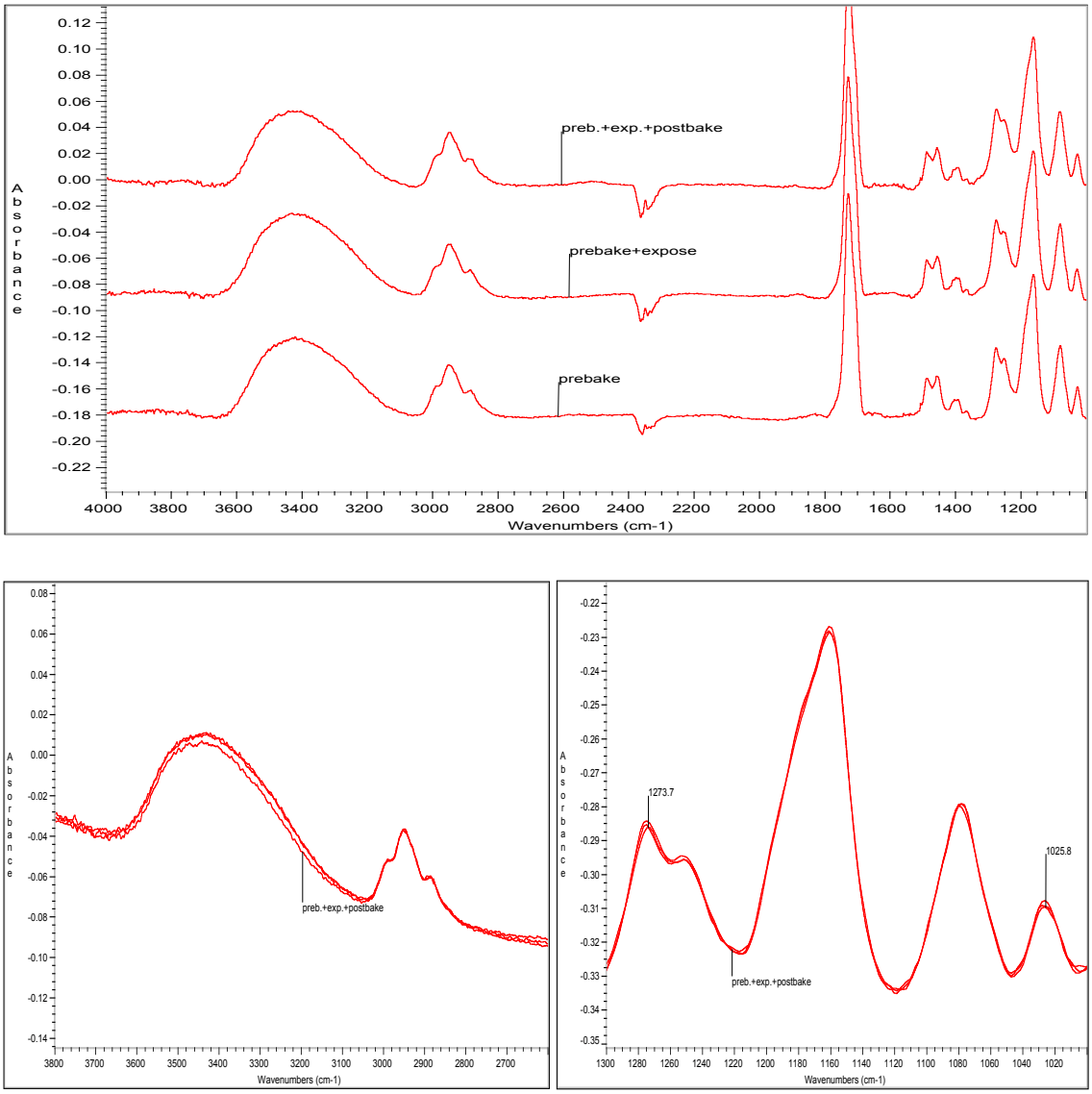
3.2.3 2: Φασματοσκοπία Υπερύθρου, FT-IR.

Φάσματα υπερύθρου FT-IR ελήφθησαν σε υμένια ρητίνης (τα οποία περιείχαν φωτοευαίσθητη ουσία σε ποσοστό 1% κβ επί της ποσότητας του πολυμερούς) πριν, μετά την έκθεσή τους με φως (σε δόση ακτινοβολίας ισοδύναμης με το τριπλάσιο περίπου της λιθογραφικά χρήσιμης δόσης) και μετά τη θέρμανση, που ακολουθεί την έκθεση.

Αυτό που αναμένουμε είναι να παρατηρηθούν στα φάσματα αυτά αλλαγές μετά τη θέρμανση, που να πιστοποιούν την πραγματοποίηση των μηχανισμών αντίδρασης που προτάθηκαν στα Σχήματα 76 και 77. Σύμφωνα με τους μηχανισμούς αυτούς κατά το σχηματισμό των διασταυρώσεων ανάμεσα στα πολυμερικά μόρια απομακρύνονται τμήματα από την πλευρική αλυσίδα τους, που περιέχουν υδρυξύλια –OH και μεθυλενομάδες $–CH_2$, με ταυτόχρονο σπάσιμο δεσμών C-O της εστερομάδας. Το παραπάνω θα έχει ως συνέπεια τη μείωση της έντασης των κορυφών του φάσματος υπερύθρου, που οφείλονται στις ομάδες που απομακρύνονται από το υλικό. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 78, όπου παρουσιάζονται τα φάσματα που ελήφθησαν σε όλη την περιοχή συχνοτήτων και στις υποπεριοχές, όπου παρατηρήθηκαν αλλαγές. Αυτό που συμπεραίνουμε απευθείας από την παρατήρηση των παραπάνω σχημάτων είναι η φανερή μείωση στην ένταση της υδροξυλομάδας (3200-3600cm^{-1}) στο φάσμα του υλικού μετά τη θέρμανση χωρίς παράλληλα να παρατηρείται καμία απολύτως αλλαγή στην κορυφή που αντιστοιχεί στο καρβονύλιο, κάτι που βρίσκεται σε απόλυτη συμφωνία με τους πιθανούς μηχανισμούς αντίδρασης.

Διαπιστώθηκε επίσης ότι αλλαγές στο ίδιο φάσμα εντοπίζονται και στην περιοχή με κυματαριθμούς <1400cm^{-1} αλλά είναι τόσο μικρές σε ένταση, που δεν ήταν εύκολο να αναγνωριστούν με ακρίβεια (τρίτο κατά σειρά παρουσίασης Σχήμα 78). Ο λόγος που οι αλλαγές στο φάσμα του διασταυρωμένου υλικού δεν γίνονται εύκολα αντιληπτές είναι η μικρή χημική αλλαγή του υλικού, που απαιτείται προκειμένου να καταστεί αδιάλυτο στον αρχικό του διαλύτη. Επιπλέον, η ποσότητα της φωτοευαίσθητης ουσίας (1% κβ) και η δόση με την οποία ακτινοβολήθηκε το υλικό (τριπλάσια της λιθογραφικά χρήσιμης) μάλλον δεν επαρκούν για ένα αποτέλεσμα που θα ήταν ιδιαίτερα εμφανές στα φάσματα που ελήφθησαν. Για το λόγο αυτό ακολουθήθηκε μία γνωστή στη φασματοσκοπία μέθοδος ενίσχυσης των κορυφών των φασμάτων του υλικού, τα οποία αναλύθηκαν με τη δεύτερή τους παράγωγο, όπως χαρακτηριστικά φαίνται στο Σχήμα

79, όπου έχουν σημειωθεί οι κορυφές, που παρουσίασαν αλλαγή (μείωση) στο φάσμα του υλικού μετά την έκθεση και θέρμανση.



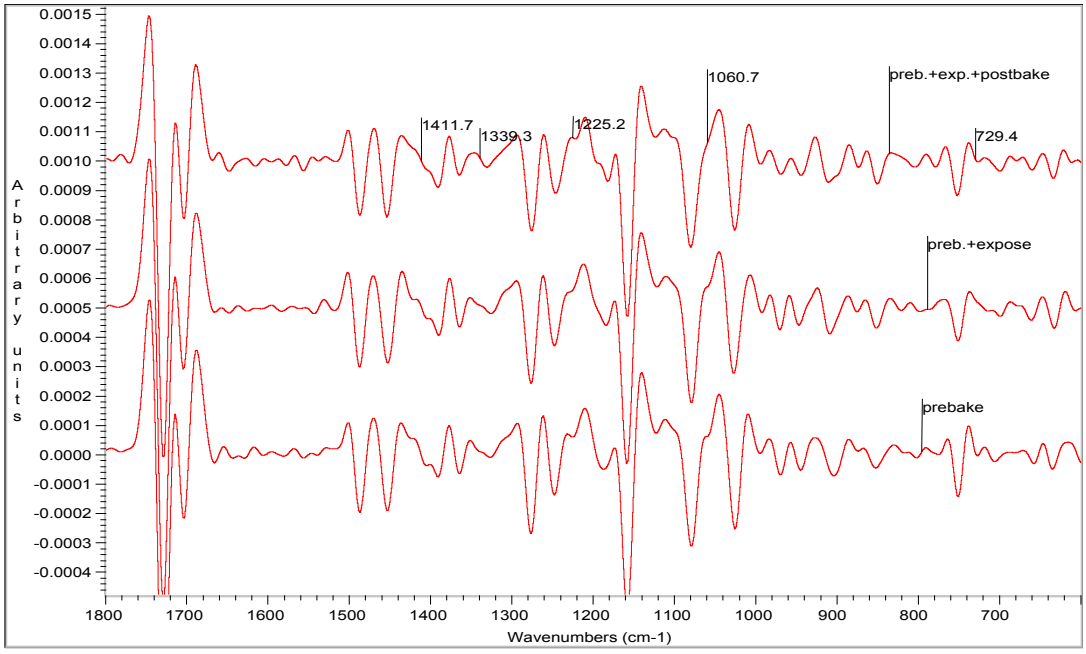
Σχήμα 78: Φάσματα υπερύθρου της ΧΕΡ με βάση PHEMA μετά από κάθε λιθογραφικό στάδιο. Σε μεγέθυνση παρουσιάζονται οι περιοχές των συχνοτήτων στις οποίες οι κορυφές των φασμάτων μετά τη θέρμανση παρουσίασαν μικρές διαφορές σε σχέση με τις αντίστοιχες κορυφές των φασμάτων πριν τη θέρμανση.

Οι κυριότερες κορυφές που φαίνονται να μειώνονται στο διασταυρωμένο υλικό αντιστοιχούν σε κυματαριθμούς [157]:

- 1411.7cm^{-1} απορρόφηση που οφείλεται σε δόνηση κάμψης του –CH_2–
- 1339.3cm^{-1} απορρόφηση που οφείλεται σε δόνηση κάμψης του -O–C=O
- 1225.2cm^{-1} απορρόφηση που οφείλεται σε δόνηση τάσης του –C–OH
- 1060.7cm^{-1} απορρόφηση που οφείλεται σε δόνηση κάμψης του –OH
- 729.4cm^{-1} ασθενής απορρόφηση που οφείλεται σε δόνηση του –CH_2–

(Σημειώνουμε ότι περιοριστήκαμε στην παρουσίαση του φάσματος στην περιοχή μεταξύ 600 και 1800cm^{-1}, στην οποία βρίσκονται κορυφές των οποίων οι διαφορές δεν ήταν εύκολο να αποσαφηνιστούν στα αρχικά φάσματα).

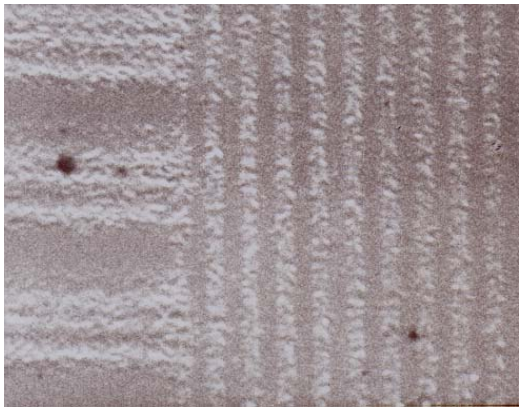
Όλα όσα αναφέρθηκαν για τις αλλαγές στις κορυφές τόσο των φασμάτων υπερύθρου, όσο και των δεύτερης τάξης παραγώγων τους, φαίνεται να υποστηρίζουν τους μηχανισμούς αντίδρασης αδιαλυτοποίησης του υλικού που προτάθηκαν στα Σχήματα 76 και 77, σε συμφωνία με τα αντίστοιχα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας μάζας, που αναλύθηκε στην προηγούμενη ενότητα, χωρίς όμως να συνηγορούν υπέρ του ενός από τους δύο μηχανισμούς.



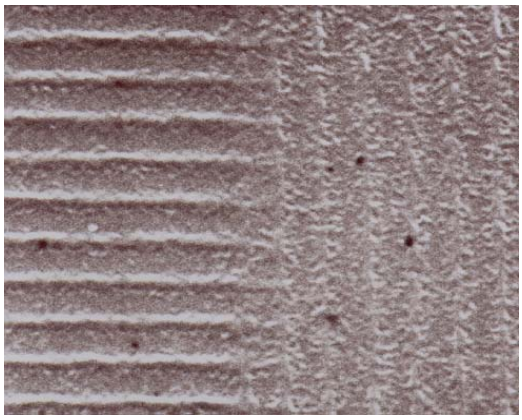
Σχήμα 79: Ανάλυση των φασμάτων υπερύθρου του Σχήματος 78 με τη δεύτερη παράγωγό τους.

3.2.4: Κατασκευή υπομικρονικών δομών με οπτική λιθογραφία βαθέος υπεριώδους.

Οι πρώτες εκθέσεις έγιναν με το οπτικό σύστημα βηματικής έκθεσης του οποίου η πηγή είναι laser ArF (193nm) στο Rutherford Appleton Laboratories (R.A.L) στην Αγγλία. Χρησιμοποιήθηκαν υμένια πάχους περίπου 0.5μm με περιεκτικότητα σε φωτοευαίσθητη ουσία 1% αρχικά και 2% κβ επί της ποσότητας του πολυμερούς, τα οποία πριν την έκθεση θερμάνθηκαν στους 130^{o}C για 5min και μετά την έκθεση θερμάνθηκαν στους 90^{o}C για 4min. Ο εμφανιστής (μεθανόλη) χρησιμοποιήθηκε χωρίς αραίωση (τα πειράματα αυτά προηγήθηκαν της έρευνας για τη βελτιστοποίηση της λιθογραφικής διεργασίας του υλικού, που έδειξαν πως το έντονο πρόβλημα διόγκωσης της ρητίνης κατά την εμφάνιση μετριάζεται με τη χρήση αραιωμένου εμφανιστή). Τα πρώτα αποτελέσματα και για περιεκτικότητα φωτοευαίσθητης ουσίας 1% κβ φαίνονται στο Σχήμα 80. Οι δόσεις της ακτινοβολίας ήταν μεταξύ 0,2 και 10mJ/cm^2.



Γραμμές-διάκενα με διάσταση 0.8μm.



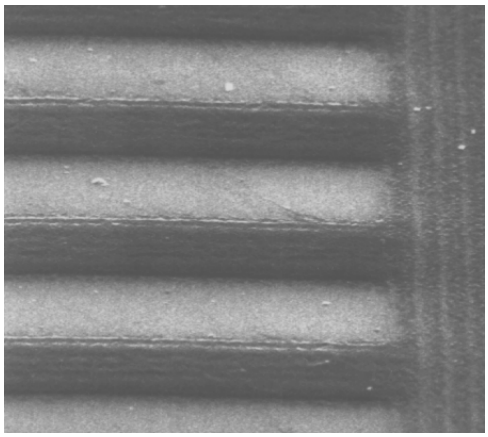
Γραμμές-διάκενα με διάσταση 0.7μm.

Σχήμα 80 : Δομές αρνητικής ρητίνης με βάση πολυ(μεθακρυλικό υδροξυαιθυλεστέρα), που κατασκευάζονται με έκθεση με laser ArF (193nm). Prebake: 130^{o}C, 5 min. Πάχος υμενίων: 0.5μm. Postbake: 90^{o}C, 4 min. Εμφανιστής:MeOH, εμβάπτιση για 1 min. Έκπλυση με απιονισμένο H_2O.

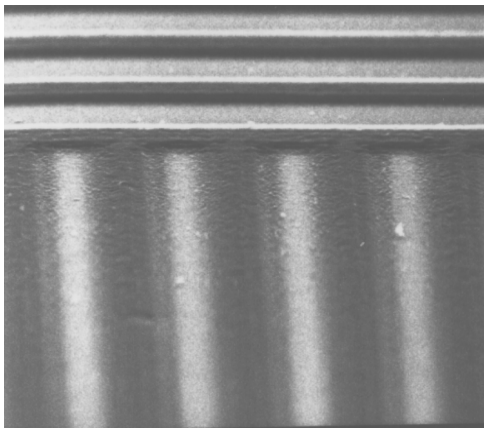
Από τις δομές του Σχήματος 80 γίνεται φανερό πως το εναπομείναν στο υμένιο πάχος μετά την ολοκλήρωση της λιθογραφικής διεργασίας είναι τόσο μικρό, ώστε η φωτογράφιση των γραμμών με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου ήταν ιδιαίτερα δύσκολη. Αιτία αποτέλεσε η μικρή περιεκτικότητα της ρητίνης σε φωτοευαίσθητη ουσία με αποτέλεσμα το υμένιο να είναι ουσιαστικά διαπερατό σ' αυτό το μήκος

κύματος. Αποφασίστηκε να προστεθεί επιπλέον ποσότητα φωτοευαισθητοποιητή στο διάλυμα της ρητίνης και να επαναληφθούν οι λιθογραφικές προσπάθειες.

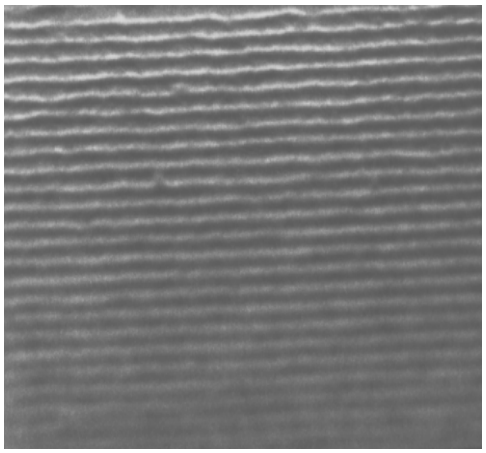
Τα αποτελέσματα για ρητίνη με φωτοευαίσθητη ουσία σε ποσοστό 2% κβ επί του πολυμερούς φαίνονται στο Σχήμα 81.



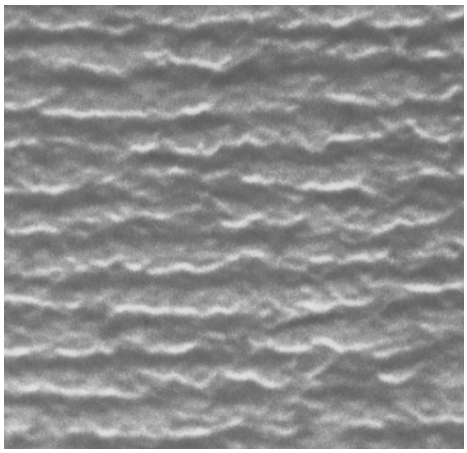
Οριζόντια: Γραμμές-διάκενα με διάσταση 10 μm.
Κάθετα: Γραμμές-διάκενα με διάσταση 0.9 μm.



Οριζόντια: Γραμμές-διάκενα με διάσταση 5 μm.
Κάθετα: Γραμμές-διάκενα με διάσταση 2 μm.



Γραμμές-διάκενα με διάσταση 0.8 μm.



Γραμμές-διάκενα με διάσταση 0.5 μm.

Σχήμα 81: Δομές που κατασκευάστηκαν με αρνητική ρητίνη PHEMA με έκθεση με laser ArF (193nm). Αναγνωρίζονται τα προβλήματα που προκαλούνται από τη γρήγορη διάχυση του φωτοευαισθητοποιητή και τον οργανικό εμφανιστή, που προκαλεί διόγκωση του υλικού και καταστροφή των γραμμών στη διάρκεια της εμφάνισης ή ακόμα και από το ίδιο το σύστημα έκθεσης.

Από το Σχήμα 81 γίνεται φανερό ότι το εναπομείναν πάχος στο υμένιο μετά την περάτωση της λιθογραφικής διεργασίας είναι τέτοιο, που μας επιτρέπει να ισχυριστούμε καταρχήν ότι η ποσότητα της φωτοευαίσθητης ουσίας στο υμένιο είναι η κατάλληλη, για να προσδώσει στο υλικό την επιθυμητή απορρόφηση. Η ευαισθησία του υλικού ήταν περίπου 5 mJ/cm^2.

Από το Σχήμα 81 γίνεται φανερό πως στις μικρές δομές (στις δύο πρώτες φωτογραφίες παρουσιάζονται καλές γραμμές με διαστάσεις >2μm) η ρητίνη υπό αυτές τις λιθογραφικές συνθήκες υποφέρει από δύο κύρια προβλήματα:

Το ένα πρόβλημα είναι η γρήγορη διάχυση του οξέος, το οποίο φτάνει ακόμα και στις περιοχές που δε φωτίστηκαν και προκαλεί μερική αδιαλυτοποίησή τους, διευρύνοντας τις γραμμές, οι οποίες στην περίπτωση των μικρών διαστάσεων δεν καταφέρνουν να «ανοίξουν». Χαρακτηριστικό του προβλήματος είναι το γεγονός ότι ενώ μία δόση ακτινοβολίας φαίνεται να είναι η κατάλληλη για γραμμές ορισμένης διάστασης, δεν επαρκεί για τις μικρότερες διαστάσεις, όπως μπορεί κανείς να παρατηρήσει στις δύο πρώτες φωτογραφίες του Σχήματος 81.

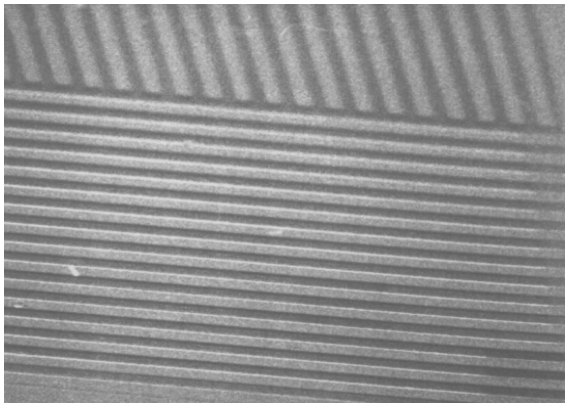
Το δεύτερο πρόβλημα είναι η διόγκωση του υλικού του κατά τη διάρκεια της εμβάπτισής του στον οργανικό εμφανιστή, με συνέπεια την καταστροφή (φούσκωμα και αποκόλληση από το υπόστρωμα ή/και συγκόλληση μεταξύ τους) των μικρών κυρίως γραμμών. Η έκπλυση του υμενίου με νερό, που ακολουθεί αμέσως μετά δεν αρκεί για την επίλυση του προβλήματος. Στάθηκε λοιπόν αδύνατο να ληφθούν καλές δομές μικρών διαστάσεων με αυτές τις συνθήκες εμφάνισης.

Προκειμένου να επιλυθούν τα προβλήματα του υλικού που αναφέρθηκαν προηγουμένως έπρεπε να γίνουν αλλαγές στα στάδια της λιθογραφικής διεργασίας με στόχο να περιοριστεί η διάχυση του οξέος κατά τη θέρμανση, που ακολουθεί την έκθεση και η διόγκωση της ρητίνης κατά την εμφάνισή της.

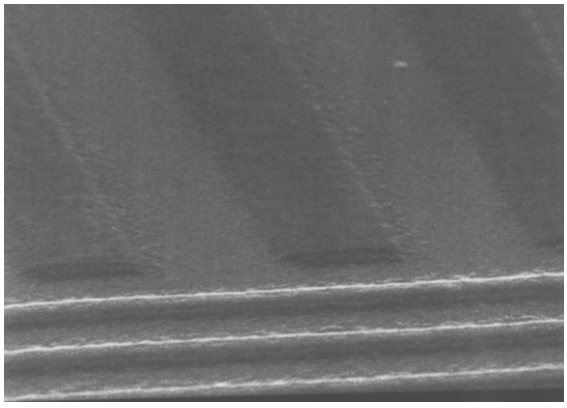
Σύμφωνα με τη συζήτηση που προηγήθηκε η διάχυση του οξέος περιορίζεται, όταν ελαττωθούν η θερμοκρασία και ο χρόνος της θερμικής κατεργασίας μετά την έκθεση. Με δεδομένο ότι η θερμοκρασία του postbake ήταν ήδη αρκετά χαμηλή αποφασίστηκε να μειωθεί η διάρκειά του από 4min σε 1min.

Προκειμένου επίσης να μετριαστεί το πρόβλημα της διόγκωσης κατά την εμφάνιση, χρησιμοποιήθηκε ως εμφανιστής μεθανόλη αραιωμένη με νερό σε αναλογία 1:1 και ο χρόνος εμφάνισης μειώθηκε από 1min σε 30sec.

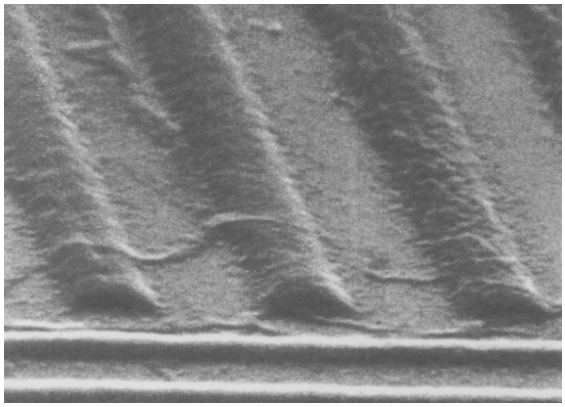
Η νέα σειρά πειραμάτων έγινε με laser ArF (193nm) στο Centre National des Etudes de Telecommunication (C.N.E.T.) στη Γαλλία. Η ευαισθησία που μετρήθηκε για το υλικό υπό αυτές τις συνθήκες ήταν 7 mJ/cm^2.



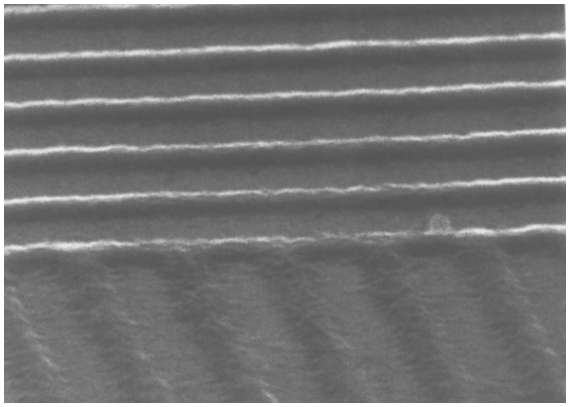
Γραμμές-διάκενα με διάσταση 5 μm.



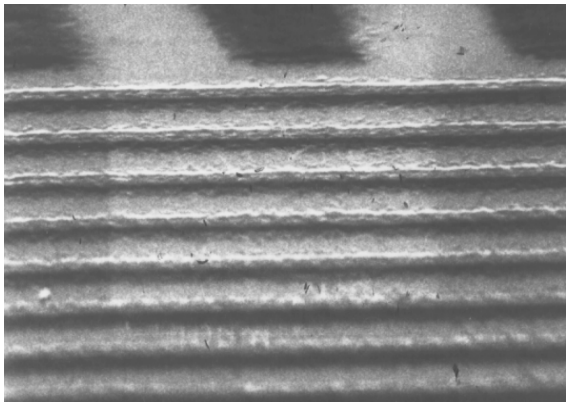
Γραμμές-διάκενα με διάσταση 3 μm.



Γραμμές-διάκενα με διάσταση 1.5 μm.



*Γ*ραμμές-διάκενα με διάσταση 1 μm.



Γραμμές-διάκενα με διάσταση 0.8 μm.

Σχήμα 82 : Βελτιωμένες δομές αρνητικής ρητίνης με βάση PHEMA με έκθεση με φως μήκου κύματος 193nm. Prebake: 130^{o}C, 5 min. Πάχος υμενίων: 0.5μm. Postbake: 90^{o}C, 1 min. Εμφανιστής: μεθανόλη-νερό σε αναλογία 1:1 , εμβάπτιση για 0,5 min. Έκπλυση με απιονισμένο H_2O.

Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 82, απ' όπου μπορεί κανείς να συμπεράνει τη βελτίωση στη λιθογραφική συμπεριφορά του υλικού, σε σχέση με τα προηγούμενα αποτελέσματα. Ωστόσο, το πρόβλημα της διόγκωσης του υλικού, αν και μετριάστηκε σημαντικά δεν επιλύθηκε. Και είναι αυτό ακριβώς το πρόβλημα που περιορίζει σε σημαντικό βαθμό τη διακριτική ικανότητα της ρητίνης, ώστε τελικά αποφασίστηκε ότι ο μεθακρυλικός υδροξυαιθυλεστέρας δεν μπορεί να αποτελέσει υλικό μικρολιθογραφίας μεγάλης διακριτικής ικανότητας με τη μορφή ομοπολυμερούς.

Αποφασίστηκε λοιπόν η χρήση του μεθακρυλικού υδροξυαιθυλεστέρα σε συμπολυμερές για την παρασκευή ρητίνης αρνητικού τόνου με υψηλές αποδόσεις, τόσο στην οπτική όσο και στη λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων.

Πρέπει να σημειωθεί ότι η ερευνητική εργασία που έγινε στα πλαίσια της παρούσας Διατριβής αποτέλεσε τη βάση για την ανάπτυξη συμπολυμερών με HEMA ως βασικό συστατικό τους. Οι αντιδράσεις αδιαλυτοποίησης και στα υλικά αυτά βασίζονται στους μηχανισμούς που περιγράφτηκαν στα Σχήματα 76 και 77. Η σύνθεση συμπολυμερών έδωσε όμως τη δυνατότητα να επιτευχθεί η εμφάνιση σε υδατικά διαλύματα και να ελεγχθεί το πρόβλημα της διόγκωσης [165].

3.3: ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΤΟΥ ΡΥΘΜΟΥ ΕΓΧΑΡΑΞΗΣ ΜΕ ΠΛΑΣΜΑ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΠΟΛΥΚΥΚΛΙΚΩΝ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ.

Στην ενότητα αυτή περιγράφεται η δυνατότητα βελτίωσης της φτωχής αντίστασης των ακρυλικών πολυμερών κατά την εγχάραξη [21,22] με την εισαγωγή στο υλικό πρόσθετων πολυαρωματικών και κυκλοαλειφατικών ουσιών και συγκρίνονται οι βελτιώσεις που επιτεύχθηκαν με τη χρήση καθεμίας κατηγορίας ουσιών [176].
Εξετάζεται τέλος η λιθογραφική συμπεριφορά των φωτοπολυμερικών ουσιών μετά την εισαγωγή των ειδικών προσθέτων, προς απόδειξη ότι η βελτίωση της αντίστασης των υλικών στο πλάσμα δεν αλλοιώνει σημαντικά τη λιθογραφική τους απόδοση.

3.3.1: Μετρήσεις ρυθμών εγχάραξης ακρυλικών πολυμερών.

Μετρήθηκαν οι ρυθμοί εγχάραξης του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) PMMA, και του πολυ(μεθακρυλικού υδροξυαιθυλεστέρα) PHEMA (θετικού τόνου ρητίνες). Παρόμοιες μετρήσεις έγιναν και για τη ΧΕΡ με βάση PHEMA (αρνητικού τόνου ρητίνη) πριν και μετά την έκθεση και τη θερμική κατεργασία που ακολουθεί, προς σχηματισμό διασταυρώσεων ανάμεσα στα πολυμερικά μόρια. Οι μετρήσεις έγιναν σε πλάσμα O_2 50sccm και πλάσμα SF_6 25sccm, υπό πίεση 10mTorr και με ισχύ 400W. Τα αποτελέσματα καταγράφονται στον Πίνακα 14, όπου επίσης παρουσιάζονται οι ρυθμοί εγχάραξης δύο εμπορικών ρητινών, της UVIII και της XP 90166, που περιέχουν αρωματικούς δακτυλίους, για να συγκριθούν με αυτούς των ακρυλικών πολυμερών.
Από τον Πίνακα 14 είναι εύκολο να συμπεράνει κανείς πως ο ρυθμός εγχάραξης των ακρυλικών πολυμερών είναι περίπου διπλάσιος από αυτόν των εμπορικών ρητινών που έχουν ως βάση αρωματικά πολυμερή. Η παρουσία των αρωματικών δακτυλίων είναι γνωστό ότι βελτιώνει σημαντικά την αντίσταση του υλικού κατά την εγχάραξη [113-116].
Από τον ίδιο Πίνακα γίνεται φανερό ότι ισχύει η σχέση:
Ρυθμός εγχάραξης$_{PMMA}$ < Ρυθμός εγχάραξης$_{PHPMA}$ < Ρυθμός εγχάραξης$_{PHEMA}$.

Πίνακας 14: Ρυθμοί εγχάραξης ακρυλικών πολυμερών σε πλάσμα O_2 και SF_6 και σύκγριση με εμπορικά πολυμερή.

Υλικό	Ρυθμός εγχάραξης σε πλάσμα O_2 (σε A^o/min).	Ρυθμός εγχάραξης σε πλάσμα SF_6 (σε A^o/min).
PMMA	3455	2943
PHEMA positive	3975	3450
PHPMA	3670	3290
PHEMA negative (non crosslinked)	3900	3400
PHEMA negative (crosslinked)	3865	3365
UV III	1940	1745
XP 90166	1520	1565

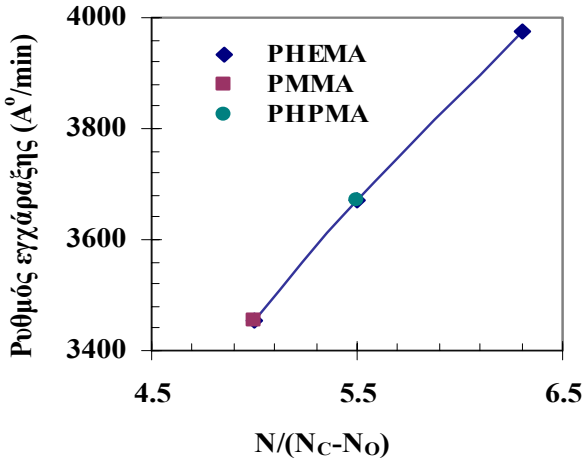
Όπως ήδη αναφέρθηκε στο θεωρητικό μέρος (ενότ. 1.3.7.1), έχει βρεθεί ότι ο ρυθμός εγχάραξης ενός πολυμερούς είναι αντιστρόφως ανάλογος του αριθμού των ατόμων άνθρακα της δομικής του μονάδας, αφού τα άτομα του άνθρακα είναι αυτά που απομακρύνονται με το μικρότερο ρυθμό από την πολυμερική αλυσίδα [117]. Αντιθέτως, φαίνεται πως ο αριθμός των ατόμων οξυγόνου του μορίου επηρεάζει κατά τρόπο ευθέως ανάλογο το ρυθμό εγχάραξης, με συνέπεια τελικά να ισχύει για τα πολυμερικά υλικά που εγχαράσσονται:

$$E_{tching}\, R_{ate} \propto \frac{N}{N_C - N_O} \qquad (25)$$

Στο Σχήμα 83 απεικονίζονται οι ρυθμοί εγχάραξης των παραπάνω ακρυλικών πολυμερών σε πλάσμα οξυγόνου σε συνάρτηση με το λόγο $N/(N_c-N_o)$ και γίνεται φανερό ότι πράγματι συνδέονται με γραμμική σχέση, μέσω της οποίας ερμηνεύονται οι διαφορές στους ρυθμούς, που καταγράφονται στον Πίνακα 14.

Ολοκληρώνοντας στο σημείο αυτό, αξίζει ακόμα να παρατηρήσουμε ότι η μικρή βελτίωση του ρυθμού εγχάραξης της αρνητικής, σε σχέση με τη θετική ρητίνη PHEMA, οφείλεται στην παρουσία της φωτοευαίσθητης ουσίας στο υμένιο της δεύτερης. Ο φωτοευαισθητοποιητής περιέχει τρεις αρωματικούς δακτυλίους στη δομή του. Τα ποσοστά όμως στο διάλυμα αυτής της ουσίας (1-2% κβ επί της ποσότητας του πολυμερούς, που αντιστοιχεί στο 10% κβ του διαλύματος, κατά συνέπεια ο

φωτοευαισθητοποιητής αντιστοιχεί στο 0.1-0.2% κβ περίπου του διαλύματος) δεν επαρκούν για μια ικανοποιητική αύξηση της ΧΕΡ κατά την εγχάραξή της με το πλάσμα. Αξίζει τέλος να σημειώσουμε τη σχεδόν αμελητέα βελτίωση του ρυθμού εγχάραξης της ΧΕΡ με βάση PHEMA πριν και μετά την πραγματοποίηση της αντίδρασης σχηματισμού σταυροδεσμών, κάτι που δε βρίσκεται σε συμφωνία με την άποψη ότι ο σχηματισμός σταυροδεσμών μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων βελτιώνει σημαντικά την αντίσταση του πολυμερούς κατά την εγχάραξή του [177]. Αιτία για το παραπάνω θεωρείται το γεγονός ότι η πυκνότητα των διασταυρώσεων ανάμεσα στα μόρια της συγκεκριμένης ρητίνης είναι μάλλον μικρή. Η ρητίνη αδιαλυτοποιείται ακόμα και όταν λαμβάνει χώρα μικρή αλλαγή στη χημική σύσταση του υλικού, κάτι που δικαιολογεί την αμελητέα ουσιαστικά βελτίωση του ρυθμού εγχάραξης μετά το πέρας της λιθογραφικής της διεργασίας.



Σχήμα 83: Ρυθμοί εγχάραξης σε πλάσμα οξυγόνου ακρυλικών πολυμερών σε συνάρτηση με το πηλίκο $N/(N_c-N_o)$.

3.3.2: Βελτίωση του ρυθμού εγχάραξης των ακρυλικών πολυμερών.

Προκειμένου να βελτιωθούν οι ρυθμοί με τους οποίους εγχαράσσονται τα ακρυλικά πολυμερή αποφασίστηκε να εισαχθούν στα υμένια των πολυμερών πολυαρωματικές ουσίες, παράγωγα του ανθρακενίου με χαρακτηριστικές ομάδες υποκαταστάτη, με τη μορφή πρόσθετου σε διάφορες περιεκτικότητες επί της ποσότητας της πολυμερικής ουσίας. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν οι ουσίες: ανθρακένιο (anthracene), 9-υδροξυμεθυλοανθρακένιο (anthracene 9-methanol), 2-αμινοανθρακένιο (2-amino-

anthracene) και ανθρακενο-9-καρβοξυλικό οξύ (anthracene 9-carboxylic acid), οι οποίες προστέθηκαν στα διαλύματα των ρητινών σε ποσοστά 5-20% κβ επί του πολυμερούς. Έχει βρεθεί ότι τέτοιες ομάδες (πολυαρωματικές) δεν προσθέτουν πολύ στην απορρόφηση του υλικού στην περιοχή του βαθέος υπεριώδους, εξαιτίας της μετατόπισης της απορρόφησης του αρωματικού δακτυλίου σε μεγαλύτερα μήκη κύματος [125].

Παράλληλα, στα ίδια πολυμερικά υλικά προστέθηκαν παράγωγα του αδαμαντανίου, στο πλαίσιο της γενικότερης τάσης για χρησιμοποίηση κυκλοαλειφατικών ομάδων για βελτίωση των ρυθμών εγχάραξης και έγινε σύγκριση ανάμεσα στα αποτελέσματα που επέφεραν οι δύο ομάδες προσθέτων. Στην περίπτωση των κυκλοαλειφατικών προσθέτων χρησιμοποιήθηκαν επακριβώς οι χημικές ενώσεις: αδαμαντάνιο (adamantane), αδαμαντανόλη (adamantanol), 2-αδαμαντανόνη (2-adamantanone) και το καρβοξυλικό οξύ του αδαμαντανίου (adamantane carboxylic acid) σε αντίστοιχες με τα προηγούμενα παράγωγα περιεκτικότητες επί της πολυμερικής ουσίας. Οι ακριβείς μοριακοί τύποι των ουσιών αυτών δίνονται στο παράρτημα Γ.

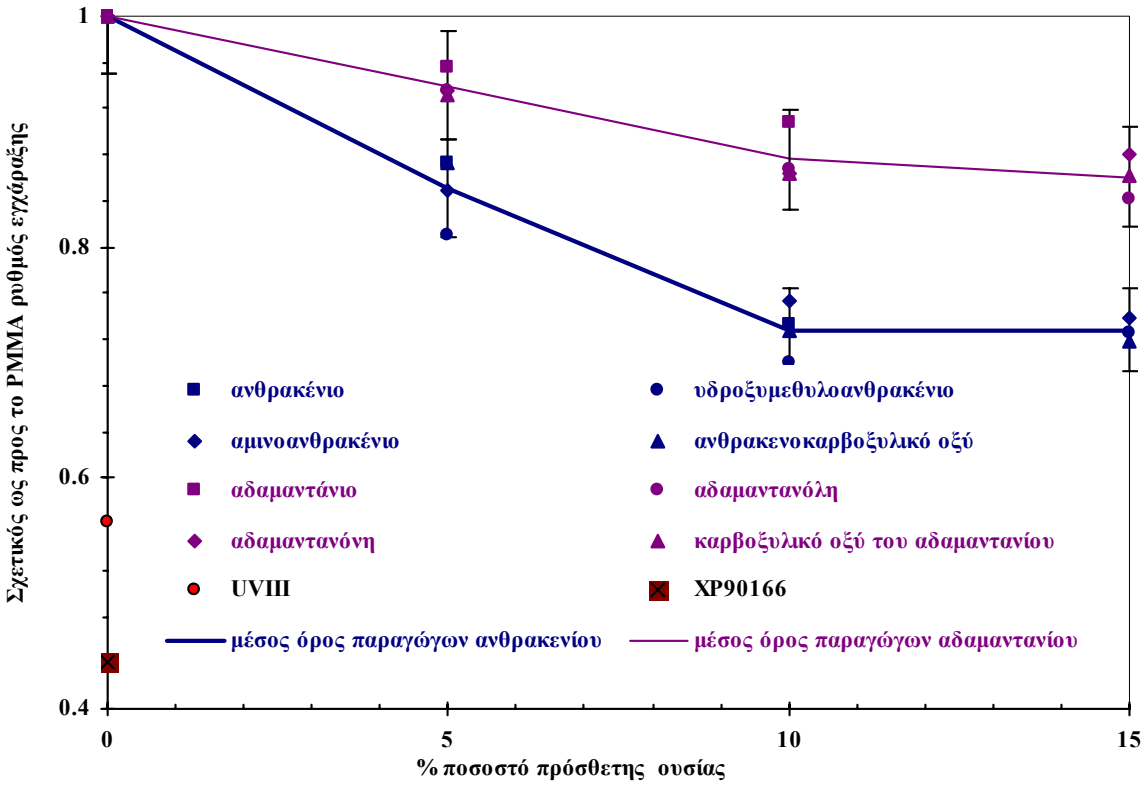
Σε μία πρώτη πειραματική φάση οι πρόσθετες ουσίες εισήχθησαν σε υμένια ρητίνης πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα (αποφασίστηκε να χρησιμοποιηθεί η ευρύτερα γνωστή και επί χρόνια χρησιμοποιούμενη στην λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων ρητίνη PMMA και όχι κάποιες από τις ρητίνες που παρασκευάσαμε και ακόμα βρίσκονταν σε στάδιο δοκιμών) σε διάφορες περιεκτικότητες. Τα αποτελέσματα φαίνονται αναλυτικά στον Πίνακα 15. Υπενθυμίζουμε, προκειμένου να υπάρχει μέτρο σύγκρισης, ότι οι ρυθμοί εγχάραξης υμενίων PMMA χωρίς καμία προσθήκη ουσίας μετρήθηκαν στα 3455 και 2943 A^o/min σε πλάσμα O_2 και SF_6 αντίστοιχα (βλ. Πίνακα 14).

Στον Πίνακα 15 έχουν σημειωθεί με έντονη γραφή οι καλύτεροι ρυθμοί εγχάραξης που μετρήθηκαν για ορισμένη ποσότητα πρόσθετης ουσίας (ανεξάρτητα από τη φύση της) στο υμένιο της ρητίνης. Γίνεται φανερό πως για ορισμένη ποσότητα προσθέτου ο καλύτερος ρυθμός εγχάραξης λαμβάνεται σε όλες τις περιπτώσεις από μέλος της σειράς των παραγώγων του ανθρακενίου, με το 9-υδροξυμεθυλοανθρακένιο και το ανθρακενο-9-καρβοξυλικό οξύ να αποτελούν τους καλύτερους αντιπροσώπους της σειράς στον τομέα της βελτίωσης των ρυθμών εγχάραξης με πλάσμα.

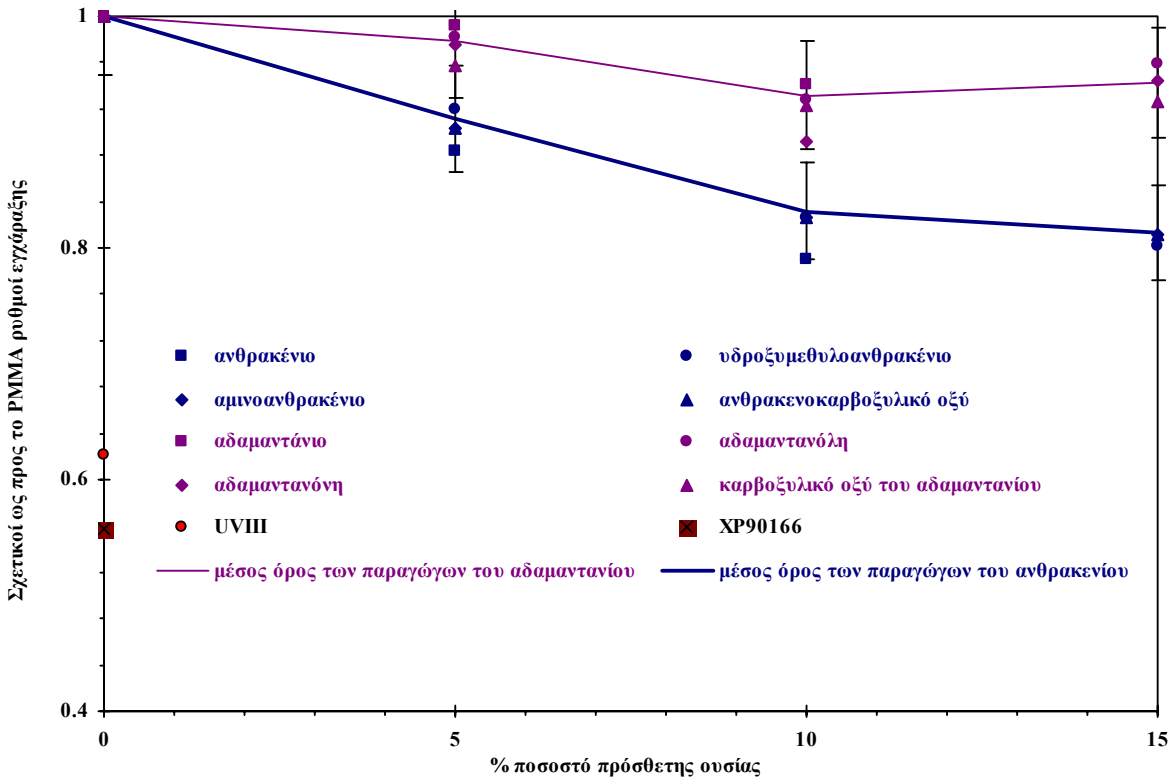
Πίνακας 15: Ρυθμοί εγχάραξης υμενίων ρητίνης PMMA με πρόσθετη πολυαρωματική ή κυκλοαλειφατική ουσία σε ορισμένη περιεκτικότητα επί του πολυμερούς.

Πρόσθετη ουσία	Περιεκτικότητα επί της ποσότητας του PMMA.	Ρυθμός εγχάραξης σε πλάσμα O_2 50sccm (σε A^o/min).	Ρυθμός εγχάραξης σε πλάσμα SF_6 25sccm (σε A^o/min).
ανθρακένιο	5%	3017	2705
9-υδροξυ-μεθυλοανθρακένιο	5%	**2800**	2960
2-αμινοανθρακένιο	5%	2935	2695
ανθρακενο-9-καρβοξυλικό οξύ	5%	3017	**2655**
αδαμαντάνιο	5%	3300	3015
αδαμαντανόλη	5%	3234	3295
2-αδαμαντανόνη	5%	3234	3465
καρβοξυλικό οξύ του αδαμαντανίου	5%	3217	3075
ανθρακένιο	10%	2534	**2435**
9-υδροξυ-μεθυλοανθρακένιο	10%	**2417**	2605
2-αμινοανθρακένιο	10%	2600	2535
ανθρακενο-9-καρβοξυλικό οξύ	10%	2517	2625
αδαμαντάνιο	10%	3134	2817
αδαμαντανόλη	10%	3000	2805
2-αδαμαντανόνη	10%	2984	2835
καρβοξυλικό οξύ του αδαμαντανίου	10%	2984	2815
ανθρακένιο	15%	2660	2755
9-υδροξυ-μεθυλοανθρακένιο	15%	2550	**2515**
2-αμινοανθρακένιο	15%	2505	**2515**
ανθρακενο-9-καρβοξυλικό οξύ	15%	**2495**	2535
αδαμαντάνιο	15%	3210	3075
αδαμαντανόλη	15%	2710	2905
2-αδαμαντανόνη	15%	2780	3040
καρβοξυλικό οξύ του αδαμαντανίου	15%	2910	2975

Στα Σχήματα 84 και 85 παρουσιάζεται γραφικά η κατά μέσο όρο βελτίωση της αντίστασης της ρητίνης PMMA με πλάσμα O_2 και SF_6 αντίστοιχα μετά από προσθήκη παραγώγων ανθρακενίου και αδαμαντανίου σε περιεκτικότητες 5, 10 και 15%. Στα Σχήματα καταγράφονται οι σχετικοί ρυθμοί εγχάραξης του πολυμερούς (ρυθμός εγχάραξης χωρίς πρόσθετο προς ρυθμό εγχάραξης με πρόσθετο) και επαναεπιχειρείται η σύγκριση με τις εμπορικές ρητίνες, που παρουσιάστηκαν στον Πίνακα 14. Σημειώνεται ότι οι καμπύλες διέρχονται από σημεία που αντιστοιχούν στο μέσο όρο του ρυθμού εγχάραξης, που λαμβάνεται από τις τέσσερις διαφορετικές τιμές ανά ομάδα προσθέτων για ορισμένη περιεκτικότητα. (Από την ομάδα των παραγώγων του ανθρακενίου απουσιάζει το σημείο για το πρώτο μέλος της σειράς σε περιεκτικότητα 15%, αφού δε στάθηκε δυνατό να διαλυθεί το ανθρακένιο στο αρχικό διάλυμα σ' αυτό το ποσοστό).



Σχήμα 84: Ρυθμοί εγχάραξης σε πλάσμα O_2 (10 mTorr, 0,57 W/cm^2, RIE conditions) ρητίνης PMMA χωρίς και με πρόσθετη πολυαρωματική ή/και κυκλοαλειφατική ουσία σε διάφορες περιεκτικότητες.



Σχήμα 85: Ρυθμοί εγχάραξης σε πλάσμα SF_6 (10 mTorr, 0,57 W/cm^2, RIE conditions) ρητίνης PMMA χωρίς και με πρόσθετη πολυαρωματική ή/και κυκλοαλειφατική ουσία σε διάφορες περιεκτικότητες.

Και από τα δύο παραπάνω Σχήματα γίνεται φανερό πως τα αποτελέσματα, που λαμβάνονται με τη χρήση των παραγώγων του ανθρακενίου είναι εμφανώς καλύτερα από τα αντίστοιχα αποτελέσματα που παίρνουμε χρησιμοποιώντας τα παράγωγα του αδαμαντανίου. Οι ρυθμοί εγχάραξης με τα πολυαρωματικά πρόσθετα είναι καλύτεροι ακόμα και όταν εισάγονται στο υλικό σε περιεκτικότητες ίσες με το ήμισυ των αντίστοιχων τιμών των κυκλοαλειφατικών πρόσθετων ουσιών. Όπως ήδη αναφέρθηκε, αιτία γι' αυτό αποτελεί η παρουσία των αρωματικών δακτυλίων, που συντελούν στη δραματική μείωση των ρυθμών εγχάραξης των υλικών, βελτιώνοντας την αντίστασή τους στο πλάσμα.

Από τα ιδια Σχήματα φαίνεται επίσης ότι η προσθήκη στο PMMA παραγώγων του ανθρακενίου σε ποσοστά ≥10% επιφέρει βελτίωση στο ρυθμό εγχάραξης της ρητίνης

κατά 30% περίπου, προσεγγίζοντας τα επίπεδα των αντίστοιχων τιμών των εμπορικών ρητίνων UV III και XP 90166 (κυρίως στο πλάσμα O_2).

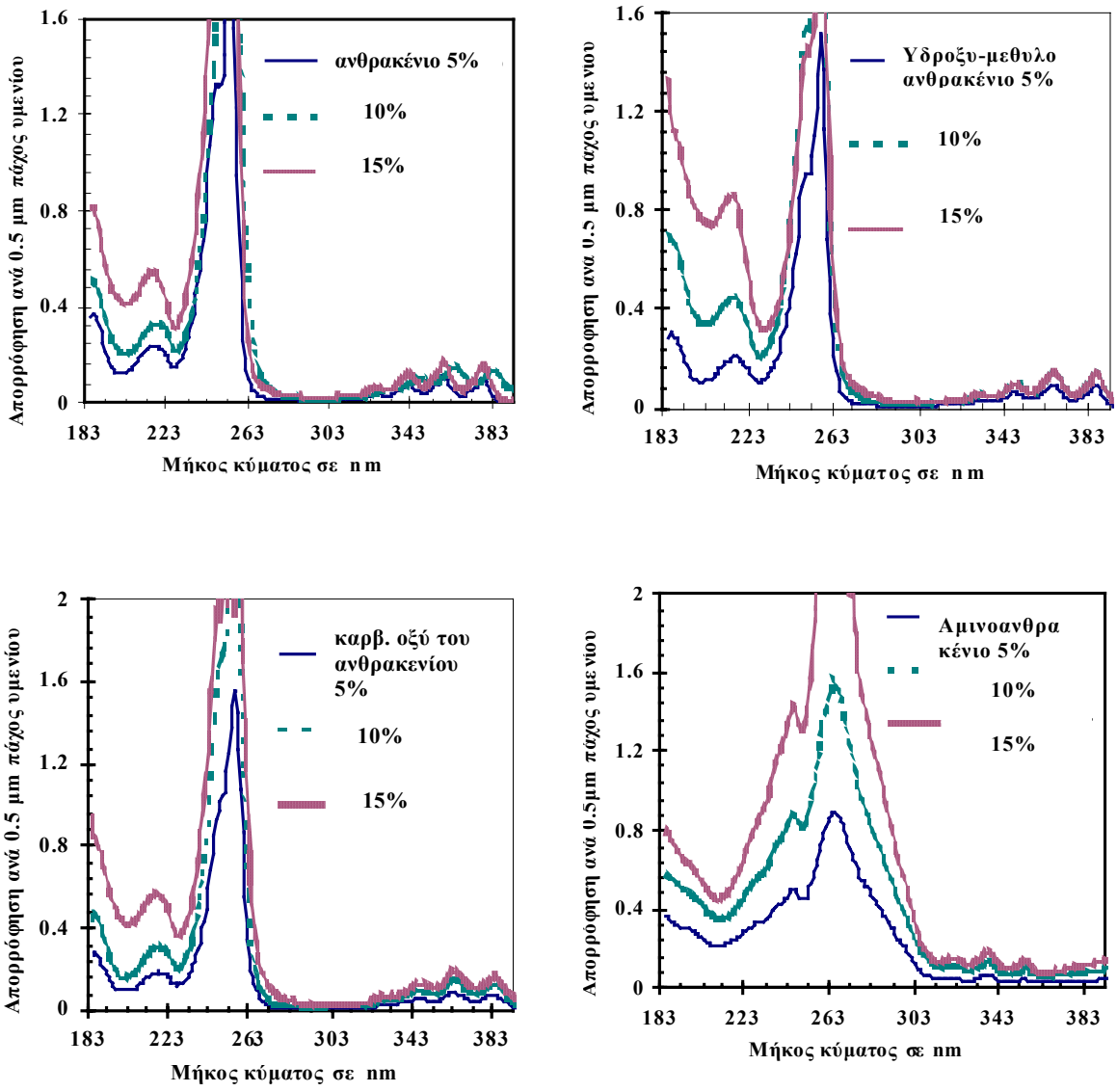
Μια πολύ σημαντική παρατήρηση σχετικά με τη βελτίωση των ρυθμών εγχάραξης του πολυμερούς είναι πως δε συνεχίζεται όσο αυξάνει το ποσοστό της πρόσθετης ουσίας. Αντιθέτως, η βελτίωση πραγματοποιείται με ρυθμό που ελαττώνεται με την αύξηση του ποσοστού της πρόσθετης ουσίας και επέρχεται σταθεροποίηση του ρυθμού εγχάραξης για περιεκτικότητες >10%. Η προηγούμενη παρατήρηση αφορά όλες τις ουσίες και για τις δύο περιπτώσεις πλάσματος και αποτέλεσε την αφορμή για να διερευνηθεί κατά πόσο η αύξηση της περιεκτικότητας της ουσίας στο διάλυμα λαμβάνει χώρα πραγματικά ή αν, λόγω κάποιου διαχωρισμού φάσης, η ουσία απομακρύνεται από το αρχικό διάλυμα (ίζημα μη ορατό, λόγω της μικρής ποσότητας) ή από το υμένιο κατά την επίστρωση, με συνέπεια τα πραγματικά ποσοστά της στο υμένιο κατά την εγχάραξη να είναι μικρότερα από τα αναμενόμενα.

Για το λόγο αυτό ελήφθησαν φάσματα απορρόφησης UV υμενίων ρητίνης PMMA πάχους 0,5μm, τα οποία επιστρώθηκαν με διαλύματα που περιείχαν παράγωγα του ανθρακενίου σε περιεκτικότητες 5,10 και 15% επί του πολυμερούς. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 86, απ' όπου γίνεται φανερή η σχεδόν γραμμική αύξηση της απορρόφησης, όταν αυξάνει η περιεκτικότητα σε πρόσθετο, κυρίως όταν πρόκειται για το αμινοανθρακένιο. Καθίσταται λοιπόν σαφές ότι η περιεκτικότητα της πρόσθετης ουσίας στο υμένιο της ρητίνης είναι ανάλογη με το ποσοστό της στο διάλυμα με το οποίο επιστρώθηκε.

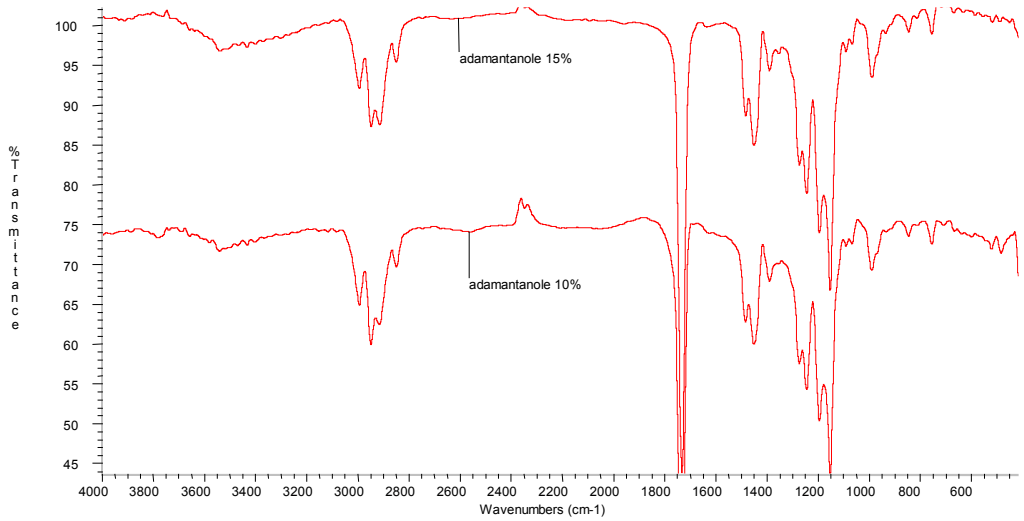
Ανάλογα αποτελέσματα ελήφθησαν και για τα υμένια που περιείχαν ως πρόσθετη ουσία παράγωγα του αδαμαντανίου. Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιήθηκε είτε φασματοσκοπία υπεριώδους (που έδωσε αποτελέσματα πανομοιότυπα με αυτά του Σχήματος 86 για υμένια ρητίνης, που περιείχαν αδαμαντανόνη και καρβοξυλικό οξύ του αδαμαντανίου), είτε φασματοσκοπία υπερύθρου (για την αδαμαντανόλη), της οποίας τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 87 και μαρτυρούν συμφωνία ανάμεσα στο πραγματικό ποσοστό του προσθέτου (αυτό του υμενίου) και στο αναμενόμενο (αυτό του αρχικού διαλύματος). Δυστυχώς, καμία από τις προηγούμενες φασματοσκοπικές μεθόδους δεν έδωσε καθαρά αποτελέσματα για το αδαμαντάνιο.

Σημειώνεται ότι το ανθρακένιο δε στάθηκε δυνατό να διαλυθεί σε ποσοστά ≥15%, γι' αυτό και τα σημεία που αντιστοιχούν στους ρυθμούς εγχάραξης υμενίων με τέτοιες περιεκτικότητες σε ανθρακένιο απουσιάζουν από τις γραφικές παραστάσεις των

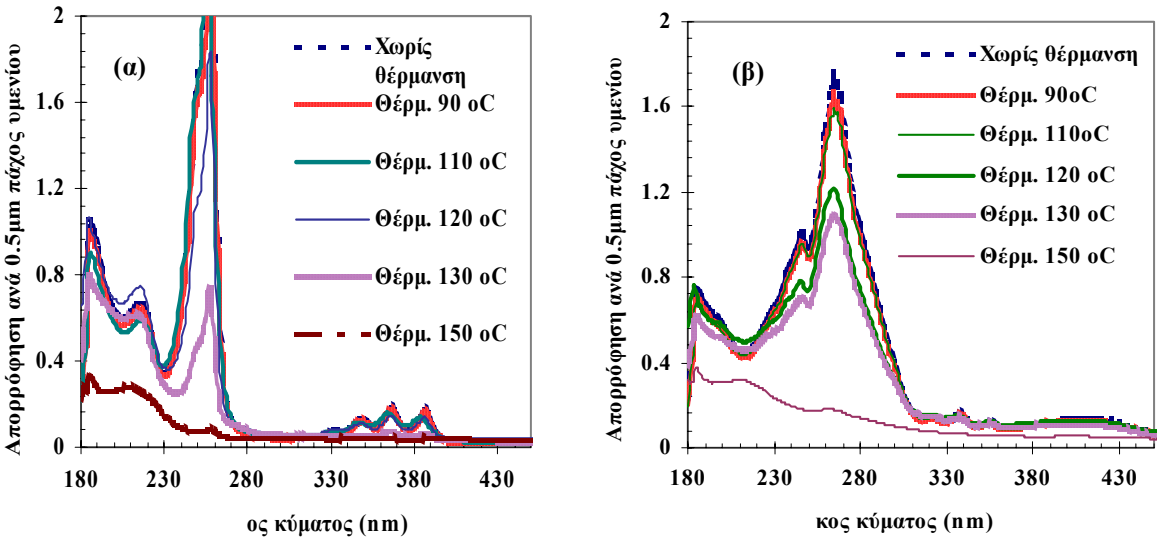
Σχημάτων 84 και 85. Επίσης, με την πάροδο του χρόνου και την παλαίωση των διαλυμάτων που το περιείχαν, το ανθρακένιο διαχωριζόταν από το διάλυμα με τη μορφή ιζήματος.



Σχήμα 86: Φάσματα απορρόφησης UV των παραγώγων του ανθρακενίου, που έχουν εισαχθεί σε διαλύματα PMMA σε περιεκτικότητες 5,10,15% επί του πολυμερούς, για πάχος υμενίου ρητίνης 0,5 μm επιστρωμένο σε δισκίο χαλαζία. Η απορρόφηση υμενίου PMMA (πάχους 0,5μm πάνω σε δισκίο χαλαζία) έχει αφαιρεθεί. Είναι φανερή η σχεδόν γραμμική αύξηση της απορρόφησης, όταν αυξάνει η περιεκτικότητα σε πρόσθετο, κυρίως όταν πρόκειται για το αμινοανθρακένιο .

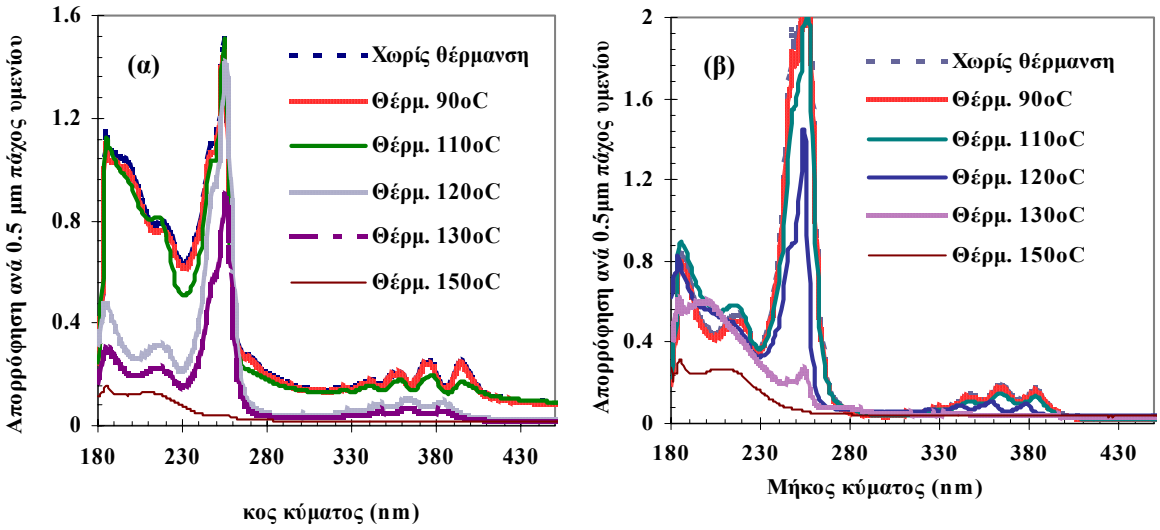


Σχήμα 87: Φάσματα διαπερατότητας IR υμενίων ρητίνης PMMA πάχους 1μm, που περιέχει αδαμαντανόλη σε ποσοστά 10 και 15% επί του πολυμερούς. Είναι φανερή η αύξηση της απορρόφησης (κυρίως της κορυφής που βρίσκεται στην περιοχή με κυματαριθμούς 3400-3700 cm^{-1}, η οποία οφείλεται αποκλειστικά στην υδροξυλομάδα της αδαμαντανόλης), όταν αυξάνει η περιεκτικότητα σε πρόσθετη ουσία.



Σχήμα 88: Φάσματα απορρόφησης UV ρητίνης PMMA, που περιέχει (α) 9-υδροξυμεθυλοανθρακένιο και (β) 2-αμινοανθρακένιο σε περιεκτικότητες 10% επί του πολυμερούς, για διαφορετικές θερμοκρασίες θερμικής διεργασίας μετά την επίστρωση. Χρόνος θέρμανσης 10min σε κάθε περίπτωση. Η απορρόφηση του PMMA δεν έχει αφαιρεθεί.

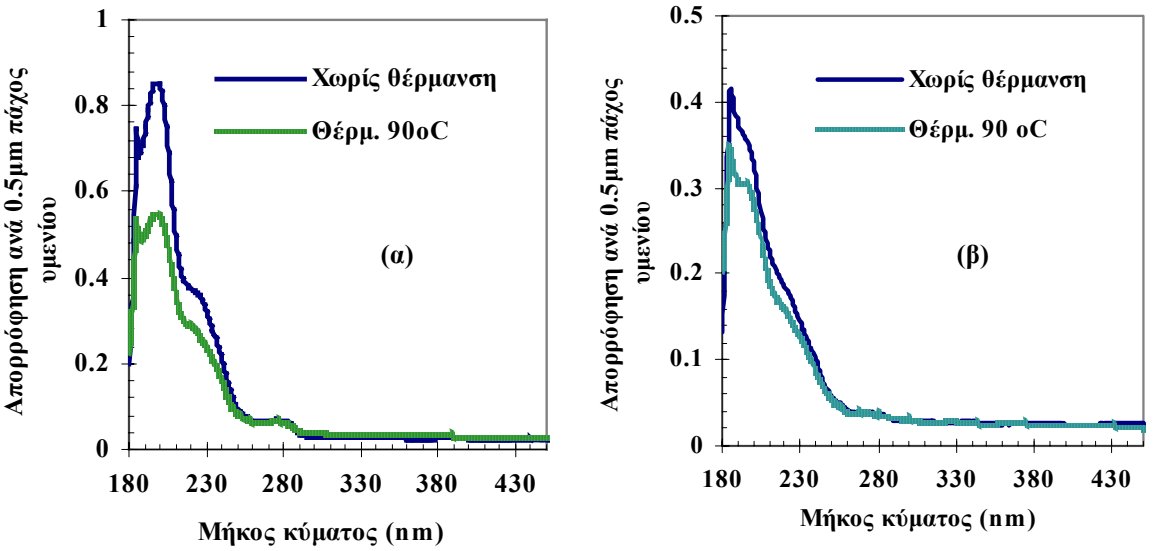
Διαφορετικής φύσης, αλλά εξίσου σημαντικό πρόβλημα παρουσίαζαν τα διαλύματα που περιείχαν ως πρόσθετο καρβοξυλικό οξύ, παράγωγο είτε του ανθρακενίου, είτε του αδαμαντανίου. Σειρά φασμάτων υμενίων ρητίνης, που περιείχαν τα αντίστοιχα πρόσθετα και τα οποία ελήφθησαν με χρονική διαφορά ημερών το ένα από το άλλο αποκάλυψαν σταδιακή μείωση στην απορρόφηση αυτών των υμενίων, που μπόρεσε να ερμηνευτεί μόνο με την παραδοχή πως με την πάροδο του χρόνου το οξύ καταρχήν αποκαρβοξυλιώνεται και στη συνέχεια αρχίζει να εξαχνώνεται και κατά συνέπεια η περιεκτικότητά του ελαττώνεται μέχρι που εξαφανίζεται πλήρως.



Σχήμα 89: Φάσματα απορρόφησης UV ρητίνης PMMA, που περιέχει (α) καρβοξυλικό οξύ του ανθρακενίου και (β) ανθρακένιο σε περιεκτικότητες 10% επί του πολυμερούς, για διαφορετικές θερμοκρασίες θερμικής διεργασίας μετά την επίστρωση. Χρόνος θέρμανσης 10min σε κάθε περίπτωση. Η απορρόφηση του PMMA δεν έχει αφαιρεθεί.

Ένα ακόμα σημείο που έμενε να διευκρινιστεί ήταν η θερμική σταθερότητα των πολυαρωματικών και πολυαλειφατικών προσθέτων, προκειμένου να εξασφαλιστεί ότι παραμένουν στο υμένιο μετά την κάθε θερμική κατεργασία που υφίστανται. Για το λόγο αυτό ελήφθησαν φάσματα απορρόφησης UV ρητίνης PMMA, που περιείχε πρόσθετο από τη σειρά των παραγώγων του ανθρακενίου και του αδαμαντανίου κατά περίπτωση σε ποσοστό 10% επί του πολυμερούς, για διαφορετικές θερμοκρασίες θέρμανσης. Ο χρόνος θέρμανσης καθορίστηκε στα 10min για όλες τις περιπτώσεις. Τα

αποτελέσματα φαίνονται στα Σχήματα 88 και 89 (για τα παράγωγα του ανθρακενίου) και στο Σχήμα 90 για τα παράγωγα του αδαμαντανίου .



Σχήμα 90: Φάσματα απορρόφησης UV ρητίνης PMMA, που περιέχει (α) καρβοξυλικό οξύ του αδαμαντανίου και (β) αδαμαντανόνη σε ποσοστά 10% επί του πολυμερούς, για διαφορετικές θερμοκρασίες θερμικής διεργασίας μετά την επίστρωση. Χρόνος θέρμανσης 10min σε κάθε περίπτωση. Η απορρόφηση του PMMA δεν έχει αφαιρεθεί.

Από το Σχήμα 88 διαπιστώνεται πως το 9-υδροξυμεθυλοανθρακένιο και το 2-αμινοανθρακένιο διατηρούν τα αρχικά τους ποσοστά στο υμένιο για θέρμανση σε θερμοκρασίες ≤110^{o}C. Αυτό σημαίνει πως είναι ασφαλής η θέρμανση των υμενίων στα διάφορα στάδια θερμικών διεργασιών μέχρι και τους 110^{o}C. Παρόμοια είναι η συμπεριφορά και των άλλων δύο αντιπροσώπων της σειράς των παραγώγων του ανθρακενίου, όπως διαπιστώνεται από την παρατήρηση του Σχήματος 89.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, συμπεραίνουμε πως, προκειμένου να αποφύγουμε την απώλεια των πρόσθετων ουσιών στη διάρκεια της εγχάραξης η εγχάραξη των δειγμάτων έπρεπε να ολοκληρώνεται σε χρόνους έως και 2 min, ώστε η θερμοκρασία του ηλεκτροδίου να μην ξεπερνά το επιθυμητό όριο των 110^{o}C.

Από την παρατήρηση του Σχήματος 88 (α) φαίνεται πως με θέρμανση σε θερμοκρασίες ≥120^{o}C το ποσοστό του 9-υδροξυμεθυλοανθρακενίου στο υμένιο ελαττώνεται και στους 150^{o}C το πρόσθετο έχει εξαφανιστεί εντελώς.

Η πιθανότερη εξήγηση για τα παραπάνω είναι ότι: α) με την ισχυρή θέρμανση μέρος της αλκοόλης οξειδώνεται στο αντίστοιχο οξύ (110-120^{o}C) και β) η ένωση εξαχνώνεται κυρίως μετά τους 120^{o}C. Επίσης αποκαρβοξυλίωση του οξέος και συνεπώς ελάττωση του ποσοστού του στο υμένιο λαμβάνει χώρα κατά τη θέρμανσή του σε ανάλογες με τις παραπάνω συνθήκες, όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στο Σχήμα 89 (α).

Ανάλογη πειραματική δουλειά για το ανθρακένιο, που παρουσιάζεται στο Σχήμα 89 (β) αποκάλυψε ότι η αντοχή του στη θέρμανση είναι οριακά μικρότερη σε σχέση με την παράγωγη αλκοόλη και το οξύ του, εξαιτίας της αδυναμίας του να σχηματίσει δεσμούς υδρογόνου με μόρια της ρητίνης που συμβάλλουν στη θερμική του αντοχή, σε αντιδιαστολή με τα προαναφερθέντα παράγωγά του. Το ανθρακένιο εξαχνώνεται απευθείας, όταν η θερμοκρασία φτάσει και υπερβεί του 110^{o}C (στους 130^{o}C έχει ήδη σχεδόν εξαφανιστεί).

Ενδιαφέρον παρουσιάζει το Σχήμα 88 (β), όπου φαίνεται πως το αμινοανθρακένιο παρουσιάζει μεγαλύτερη θερμική αντοχή σε σχέση με όλα τα υπόλοιπα πρόσθετα, διατηρώντας μεγάλο μέρος του ποσοστού της στο υμένιο ακόμα και όταν η θερμοκρασία αυξηθεί στους 130^{o}C. Αυτό πιθανώς οφείλεται στη φύση του δεσμού υδρογόνου που σχηματίζει η αμινομάδα του μορίου της με μόρια της ρητίνης, που φαίνεται να είναι ισχυρότερος σε σχέση με ανάλογους δεσμούς που σχηματίζουν η παράγωγη αλκοόλη και το οξύ του ανθρακενίου.

Σ’ ό,τι αφορά τα παράγωγα του αδαμαντανίου, όπως εύκολα διαπιστώνεται από το Σχήμα 90, δε φαίνεται να «αντέχουν» όταν το υμένιο θερμανθεί ακόμα και στους 90^{o}C, όπου ήδη έχουν εξαχνωθεί σε σημαντικό βαθμό, γεγονός που αν συνδυαστεί με τη σχετικά μικρή βελτίωση της αντίστασης της ρητίνης κατά την εγχάραξη τα καθιστά μάλλον ακατάλληλα πρόσθετα για την επίτευξη του επιθυμητού ρυθμού εγχάραξης.

3.3.3:Λιθογραφικά αποτελέσματα.

3.3.3.1: Βελτιστοποίηση της απορρόφησης των ρητινών με πρόσθετα.

Τα χαρακτηριστικά φάσματα απορρόφησης UV υμενίων με βάση τις ρητίνες πολυ(μεθακρυλικό μεθυλεστέρα) (PMMA) και πολυ(μεθακρυλικό υδροξυαιθυλεστέρα) (PHEMA) φαίνονται στο Σχήμα 91 (α) και 91 (β) αντίστοιχα. Στο Σχήμα 91 (α)

παρουσιάζονται τα φάσματα του 9-υδροξυμεθυλοανθρακενίου (επίτευξη του καλύτερου ρυθμού εγχάραξης) και του 2-αμινοανθρακενίου (επίτευξη της καλύτερης θερμικής αντοχής), που έχουν προστεθεί σε PMMA σε ποσοστό 10% επί του πολυμερούς. Αντίθετα, δεν παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης του ανθρακενίου και του παράγωγού του οξέος, τα οποία παρουσιάζουν μεγάλη ομοιότητα με το φάσμα του 9-υδροξυμεθυλοανθρακενίου, όπως εύκολα διαπιστώνεται από την παρατήρηση του Σχ. 86. Για τον ίδιο λόγο έχουν παραληφθεί τα φάσματα του αδαμαντανίου και της αδαμαντανόλης, με σκοπό την «εξοικονόμηση» χώρου στο Σχήμα.

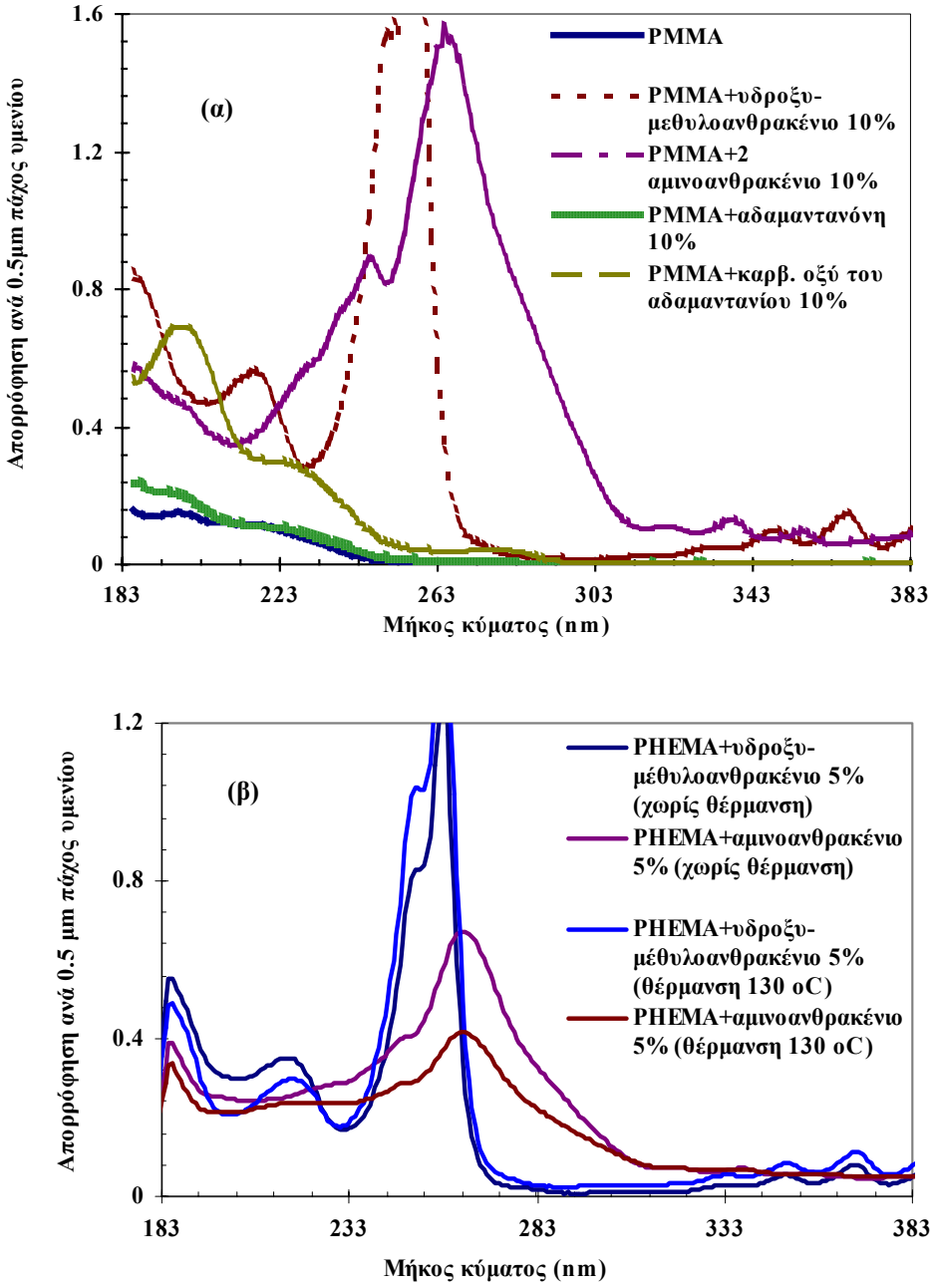
Στο Σχήμα 91 (β) παρουσιάζονται τα φάσματα του 9-υδροξυμεθυλοανθρακενίου και του 2-αμινοανθρακενίου, που έχουν προστεθεί στη ρητίνη PHEMA σε ποσοστό 5% επί του πολυμερούς, πριν και μετά τη θέρμανση των υμενίων στους 130^{o}C για 5 min.

Διαπιστώνεται η μεγαλύτερη αντοχή στη θέρμανση τόσο του 2-αμινοανθρακενίου, όσο και του 9-υδροξυμεθυλοανθρακενίου, όταν προστίθενται σε ρητίνη PHEMA, γεγονός που επιτρέπει τη θέρμανση των υμενίων της ρητίνης με τα αντίστοιχα πρόσθετα σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η ερμηνεία για το παραπάνω θα μπορούσε να αναζητηθεί στην παρουσία της υδροξυλομάδας στο μόριο της PHEMA, που συμβάλλει θετικά στη δημιουργία δεσμών υδρογόνου ανάμεσα στο μόριο της ρητίνης και σε μόρια των πρόσθετων ουσιών. Από την παρατήρηση όλων των φασμάτων του Σχήματος 91 διαπιστώνεται η δυνατότητα λιθογραφικής συμπεριφοράς υμενίων των ρητινών PMMA και PHEMA πάχους περίπου 0.5μm, που περιέχουν τις πρόσθετες πολυαρωματικές ουσίες στα ποσοστά που προαναφέρθηκαν. Αυτό οφείλεται στη βαθυχρωμική μετατόπιση (red shift) της κορυφής απορρόφησης των αρωματικών δακτυλίων, που έχει ως συνέπεια όλα τα φάσματα απορρόφησης να εμφανίζουν τοπικό ελάχιστο στην περιοχή μηκών κύματος περίπου 193nm. Το φάσμα του 2-αμινοανθρακενίου παρουσιάζει μεγαλύτερη βαθυχρωμική μετατόπιση σε σχέση με τα υπόλοιπα, με συνέπεια στην περιοχή των 193nm να είναι σχεδόν επίπεδο, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι η απορρόφηση που προσθέτει στο υμένιο είναι σημαντικά μικρότερη σε σύγκριση με τις αντίστοιχες απορροφήσεις των υπολοίπων ανθρακινοπαραγώγων.

Είναι λοιπόν σαφές ότι ακρυλικά πολυμερή που περιέχουν τα παραπάνω πρόσθετα σε ποσοστά ≤10% μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ρητίνες για λιθογραφία βαθέος υπεριώδους, εφόσον μπορούν να επιστρωθούν σε υμένια πάχους ≤0.5μm.

Σε αντιδιαστολή, τα παράγωγα του αδαμαντανίου είναι σχεδόν διαπερατά σ' αυτή τη φασματική περιοχή, με εξαίρεση το καρβοξυλικό οξύ, που αυξάνει σημαντικά την

απορρόφηση του βασικού πολυμερούς, εξαιτίας του μεγίστου του φάσματός του, που εμφανίζεται σ΄αυτήν ακριβώς την περιοχή μηκών κύματος (193-203 nm).



Σχήμα 91: Φάσματα απορρόφησης UV υμενίων με βάση ρητίνες: (α) PMMA χωρίς και με την προσθήκη 9-υδροξυμεθυλοανθρακενίου, 2-αμινοανθρακενίου, καρβοξυλικού οξέος του αδαμαντανίου και αδαμαντανόνης σε περιεκτικότητες 10% επί του πολυμερούς (δεν έχει προηγηθεί θέρμανση των υμενίων) και (β) PHEMA, που περιέχει υδροξυμεθυλοανθρακένιο και αμινοανθρακένιο σε ποσοστό 5% επί του πολυμερούς, πριν και μετά τη θέρμανση των υμενίων στους 130^{o}C για 5 min.

3.3.3.2: Λιθογραφικά αποτελέσματα στο βαθύ υπεριώδες και στα 193 nm.

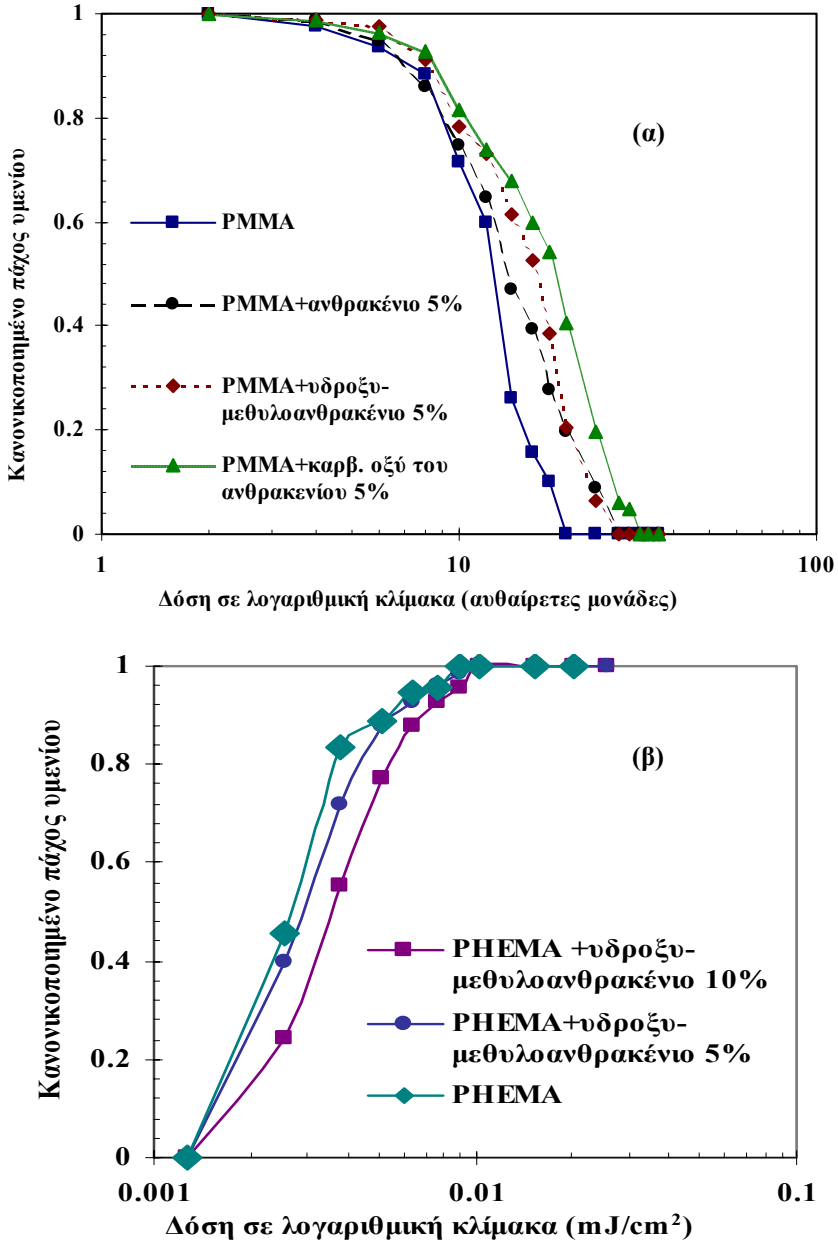
Εξετάστηκε η πιθανότητα βελτίωσης της ιδιαίτερα μικρής ευαισθησίας του PMMA κατά την έκθεσή του με βαθύ υπεριώδες φως ($\cong$1800mJ/cm^2), όταν προστεθούν στο πολυμερές πολυαρωματικές ουσίες της σειράς των παραγώγων του ανθρακενίου. Για το λόγο αυτό υμένια της ρητίνης χωρίς και με πολυαρωματικά πρόσθετα εκτέθηκαν με φως της λυχνίας υδραργύρου-ξένου, χωρίς την προσθήκη ειδικού φίλτρου (broadband UV exposure). Η εμφάνιση των υμενίων έγινε με εμβάπτισή τους σε διάλυμα MIBK:IPA σε αναλογία 1:1. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 92 (α), απ' όπου γίνεται σαφές πως βελτίωση της ευαισθησίας της πολυμερικής μήτρας δε διαπιστώθηκε, χωρίς ωστόσο να περιορίζεται η δυνατότητα των νέων ρητινών (αυτών που περιέχουν τις πρόσθετες ουσίες) για λιθογραφία θετικού τόνου, με όχι σημαντικά μειωμένη ευαισθησία σε σχέση με αυτή του PMMA. Η συμπεριφορά της ρητίνης PMMA (με και χωρίς τα πολυαρωματικά πρόσθετα) που απεικονίζεται στο Σχήμα 92 (α), είναι αρκετά παρόμοια με αντίστοιχη περίπτωση, όπου στην ίδια ρητίνη έγινε προσθήκη φουλερίνων [178], προκειμένου επίσης να βελτιωθεί ο ρυθμός εγχάραξής της.

Παρόμοια αποτελέσματα έδωσαν ρητίνες που περιείχαν PHEMA ως βασικό πολυμερές και πρόσθετες πολυαρωματικές ενώσεις και μάλιστα με το πλεονέκτημα της υδατικής εμφάνισης (όπως χαρακτηριστικά αναφέρεται για την αρχική ρητίνη στην ενότητα 3.1). Στην περίπτωση της χημικά ενισχυμένης ρητίνης (που περιείχε επιπλέον ως φωτοευαίσθητη ουσία το εξαφθοροαντιμωνικό άλας σουλφωνίου σε ποσοστό 1% επί της ποσότητας του πολυμερούς) με την πρόσθήκη πολυαρωματικών ουσιών ελήφθησαν ρητίνες, που έδωσαν αρνητικού τόνου λιθογραφική συμπεριφορά, όταν ακτινοβολήθησαν με υπεριώδες φως λάμπας υδραργύρου-ξένου μέσω κατάλληλου φίλτρου. Τα αποτελέσματα για την περίπτωση που ως πρόσθετο χρησιμοποιήθηκε το 9-υδροξυμεθυλοανθρακένιο σε ποσοστά 5 και 10% επί του πολυμερούς φαίνονται στο Σχήμα 92 (β). Η θέρμανση των υμενίων μετά την έκθεση έγινε στους 110^{o}C για 2min και η εμφάνισή τους με εμβάπτιση σε μεθανόλη, ενώ ακολούθησε έκπλυση με νερό.

Από τις καμπύλες αντίθεσης του Σχήματος 92 (β) διαπιστώνεται πως και σ' αυτήν την περίπτωση η προσθήκη της πολυαρωματικής ουσίας δεν αλλοιώνει τη δυνατότητα της ρητίνης για λιθογραφική συμπεριφορά, ελαττώνει όμως την αρχική αντίθεση του υλικού (η ευαισθησία, του ωστόσο εξακολουθεί να είναι μεγάλη, περίπου 3-5mJ/cm^2).

Αντίστοιχα με τα παραπάνω αποτελέσματα ελήφθησαν μετά από έκθεση των ρητινών με βάση τον πολυ(μεθακρυλικό υδροξυαιθυλεστέρα) (τόσο των θετικού, όσο και των

αρνητικού τόνου) με φως μήκους κύματος 193nm. Στην περίπτωση όμως αυτή η προσθήκη κάθε πολυαρωματικής ένωσης οδηγούσε σε σημαντική μείωση της ευαισθησίας της ρητίνης, η οποία στην περίπτωση των θετικού τόνου υλικών μπορούσε να συγκριθεί με εκείνη του PMMA, ενώ για τις αρνητικού τόνου χημικά ενισχυμένες ρητίνες μετρήθηκε γύρω στα 20mJ/cm^2.



Σχήμα 92: Καμπύλες αντίθεσης (α) θετικής τόνου ρητίνης PMMA χωρίς και με πρόσθετες πολυαρωματικές ουσίες, παράγωγες του ανθρακενίου, σε ποσοστό 5% επί του πολυμερούς στο αρχικό διάλυμα, και (β) αρνητικού τόνου ρητίνης PHEMA άνευ και με πρόσθετη ουσία 9-υδροξυμεθυλοανθρακένιο σε ποσοστά 5 και 10% επί του πολυμερούς στο αρχικό διάλυμα.

3.3.4: Χαρακτηρισμός νέων χημικών ενώσεων ως προσθέτων για τη βελτίωση του ρυθμού εγχάραξης των ρητινών.

Όπως εξάγεται από τα αποτελέσματα των παραγράφων που προηγήθηκαν, η προσθήκη πολυαρωματικών ουσιών σε διαλύματα των ακρυλικών πολυμερών θα μπορούσε να δώσει λύση στο πρόβλημα της ιδιαίτερα φτωχής τους αντίστασης [179], αφού για παράδειγμα στην περίπτωση του PMMA παρατηρήθηκε βελτίωση στο ρυθμό εγχάραξής του μέχρι και 30%, ακόμα και όταν το ποσοστό της πρόσθετης ουσίας δεν ξεπερνούσε κατά πολύ το 5% του βάρους της πολυμερικής βάσης στο διάλυμα. Ωστόσο, ορισμένα φυσικοχημικά κυρίως προβλήματα έπρεπε να επιλυθούν, ιδιαίτερα αυτά που σχετίζονταν με τη θερμική αντοχή των υλικών, αφού το αρχικό ποσοστό τους παραμένει ανέπαφο στο υμένιο μετά τη θέρμανσή του μόνο αν η θερμοκρασία δεν ξεπερνά του 110^{o}C. Λαμβάνοντας όμως υπόψη ότι τα ακρυλικά πολυμερή τύπου PMMA χρήζουν θερμικής κατεργασίας μετά την επίστρωση σε υψηλή θερμοκρασία (>130^{o}C με στόχο τη μείωση του ελεύθερου όγκου στο εσωτερικό του υμενίου) δημιουργήθηκε η ανάγκη για παρόμοιου τύπου υλικά, με τη δυνατότητα να παραμένουν στο υμένιο, όταν αυτό θερμανθεί ισχυρά. Ένας τρόπος για να επιτευχθεί κάτι τέτοιο είναι η ενίσχυση των διαμοριακών δεσμών μεταξύ αυτών των υλικών και ομάδων της πολυμερικής μήτρας, αλλά και η χρήση ενώσεων μεγαλύτερου μοριακού βάρους. Απαιτήθηκε λοιπόν ο σχεδιασμός και η σύνθεση υλικών, κατάλληλων παραγώγων επίσης του ανθρακενίου, με την προηγούμενη ιδιότητα.

Επιπρόσθετα, οι νέες ενώσεις έπρεπε να είναι διαλυτές στους διαλύτες που συνήθως χρησιμοποιούνται στη λιθογραφία, να διατηρούν την απορρόφηση των ρητινών στα επιθυμητά επίπεδα και να αυξάνουν την αντίστασή τους κατά την εγχάραξη σε μεγαλύτερο βαθμό απ' ό'τι τα μονομερή παράγωγα του ανθρακενίου, που περιγράφτηκαν ανωτέρω. Τα νέα υλικά λοιπόν έπρεπε να συνδυάζουν:

- Τη χρήση ενός τουλάχιστον γνωστού συστατικού με τις απαιτούμενες φυσικοχημικές ιδιότητες, ως βασικό κορμό.
- Τη δυνατότητα προσθήκης διαφόρων λειτουργικών ομάδων στο βασικό κορμό και τη μελέτη της επίδρασής τους στα φυσικοχημικά του χαρακτηριστικά.
- Τη δυνατότητα, αφού σχεδιαστούν να συντεθούν με ικανοποιητική απόδοση, μέσω γνωστών ή νέων, ειδικών για την περίπτωση, μεθόδων.

Ως βασικός κορμός για τα νέα αυτά υλικά αποφασίστηκε να χρησιμοποιηθεί το ανθρακένιο, το οποίο συμβάλλει σημαντικά στη βελτίωση του ρυθμού εγχάραξης των

πολυμερών, όπως αναλυτικά δείχτηκε στις ενότητες που προηγήθηκαν. Σ' αυτό προστέθηκαν διάφορες ομάδες (όπως -OH, -NH-, $-CH_2CH_3$ κλπ) και εκτιμήθηκε η επίδραση στην απορρόφηση στα 193nm, στη διαλυτότητα, στη θερμική αντοχή και στη βελτίωση του ρυθμού εγχάραξης των ρητινών στις οποίες προστέθηκαν τα υλικά, που συνετέθησαν (οι τιμές των παραμέτρων που παρουσιάζονται στους πίνακες που ακολουθούν έχουν υπολογιστεί σε όλες τις περιπτώσεις, όταν η ουσία προστίθεται στο διάλυμα της ρητίνης σε ποσοστό 7.5% επί του πολυμερούς). Τα πρώτα υλικά και οι τιμές των παραμέτρων που αναφέρθηκαν προηγουμένως για καθένα από αυτά παρουσιάζονται στον Πίνακα 16, που ακολουθεί.

Πίνακας 16: Τύποι πολυαρωματικών ουσιών παραγώγων του ανθρακενίου πρώτης γενιάς για βελτίωση του ρυθμού εγχάραξης των ρητινών στις οποίες προστίθενται.

Κωδική ονομασία παραγώγου[1]	Διαλυτότητα σε διαλύτες PGMEA, MIBK	Απορρόφηση στα 193nm ανά 0.5 μm πάχος υμενίου	Απορρόφηση στα 248nm ανά 0.5 μm πάχος υμενίου	Θερμική αντοχή	Ρυθμός εγχάραξης σε A^o/min (πλάσμα O_2)
Veronion 3	*	0.23	1.04	110^{o}C	3060
Veronion 5	**	0.39	1.37	110^{o}C	3440
Veronion 6	**	0.38	1.43	110^{o}C	3353
Veronion 17	**	0.37	1.12	130^{o}C	3000

Στον παραπάνω Πίνακα οι συμβολισμοί χρησιμοποιούνται για να δηλώσουν:

Απορρόφηση=την επιπρόσθετη απορρόφηση στα 193 και 248 nm σε υμένιο ρητίνης PMMA πάχους 0,5μm εξαιτίας της προσθήκης έκαστης ουσίας. Αναφέρεται ότι υμένιο της αρχικής ρητίνης του ιδίου πάχους έχει απορρόφηση 0.07 και 0 στα 193 και 248 nm αντίστοιχα.

Διαλυτότητα =το βαθμό διαλυτότητας στο διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε (MIBK και PGMEA για την περίπτωση του PMMA), που χαρακτηρίζεται ως *=καλός ή **=πολύ καλός.

[1] Ο συντακτικο τύποι των παραγώγων, που εδώ δίνονται με κωδική ονομασία, καταχωρούνται στον Πίνακα 20 στο τέλος του παρόντος κεφαλαίου.

Θερμική αντοχή= τη μέγιστη θερμοκρασία στην οποία έχει παραμείναι σχεδόν όλο το αρχικό ποσοστό της ουσίας στο υμένιο.

Ρυθμός εγχάραξης= το ρυθμό εγχάραξης σε πλάσμα οξυγόνου (σε μονάδες A^o/min) ρητίνης PMMA. Υπενθυμίζεται ότι ο ρυθμός εγχάραξης του αρχικού πολυμερούς μετρήθηκε στα 3433A^o/min.

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 16 καθίσταται σαφές ότι οι προς διερεύνηση παράμετροι των υλικών που συνετέθησαν αποδείχτηκαν κατώτερες των προσδοκιών μας (κυρίως σ' ό,τι αφορά τους ρυθμούς εγχάραξης και τη θερμική αντοχή τους), γεγονός που σήμαινε πως η προσπάθεια έπρεπε να συνεχιστεί και ίσως να στραφεί και προς διαφορετική κατεύθυνση. Λαμβάνοντας υπόψη ότι και άλλες ουσίες εκτός του ανθρακενίου, όπως το αδαμαντάνιο και τα στεροειδή [180-184], συμβάλλουν στη βελτίωση του ρυθμού εγχάραξης των ρητινών αποφασίστηκε να συντεθούν ουσίες που αποτελούνταν από περισσότερα του ενός ανθρακένια ή ουσίες μικτές, που αποτελούνταν από ανθρακένια και αδαμαντάνιο ή στεροειδές. Τα αποτελέσματα, που ουσιαστικά αποτελούν τα νέα παράγωγα του ανθρακενίου δεύτερης γενιάς, παρουσιάζονται στον Πίνακα 17, όπου επίσης καταχωρούνται και οι μετρούμενες τιμές των προς μελέτη φυσικοχημικών παραμέτρων των υλικών. (Τα σύμβολα επεξηγήθηκαν αναλυτικά στα σχόλια του Πίνακα 16. Συμπληρωματικά αναφέρονται τα σύμβολα #=κακή διαλυτότητα, ##=πολύ κακή διαλυτότητα και ΔΜ=δε μετρήθηκε ο ρυθμός εγχάραξης λόγω των μη αποδεκτών τιμών κάποιων άλλων παραμέτρων (ή κάποιας άλλης παραμέτρου).

Όπως μπορεί κανείς να συμπεράνει μελετώντας τα υλικά δεύτερης γενιάς του Πίνακα 17 υπερέχουν σημαντικά ως προς τις τιμές των παραμέτρων τους σε σχέση με τα υλικά του Πίνακα 16. Συγκεκριμένα, όταν τα ανθρακένια συνδέονται μέσω εστερομάδων δημιουργούνται υλικά με ιδιαίτερα υψηλή θερμική αντοχή που εξασφαλίζουν μεγάλη βελτίωση του ρυθμού εγχάραξης των πολυμερών στα οποία προστίθενται, χωρίς ταυτόχρονα να αυξάνουν ανεπίτρεπτα την απορρόφησή τους στη φασματική περιοχή που μας ενδιαφέρει. Η διαλυτότητα όμως των υλικών αυτών στους διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν δεν ήταν αποδεκτή. Από την άλλη μεριά, όταν η διασύνδεση των ανθρακενίων πραγματοποιείται μέσω μιας ανθρακικής αλυσίδας που περιέχει επίσης υδροξυλομάδα ή εστερομάδα ή αμινομάδα δημιουργεί υλικά με βελτιωμένη τόσο τη θερμική τους αντοχή και την αντίσταση κατά την εγχάραξη, όσο και τη διαλυτότητά τους. Δυστυχώς όμως σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρήθηκε δραματική αύξηση της απορρόφησης (>0.4) του αρχικού πολυμερούς. Παρόλα αυτά όμως είναι σαφές ότι τα

πολυαρωματικά υλικά δεύτερης γενιάς εξασφαλίζουν καλύτερες τιμές των ιδιοτήτων που μας ενδιαφέρουν σε σχέση με εκείνα που αποτελούν προιόν της αρχικής συνθετικής προσπάθειας, ενώ μεταξύ αυτών των υλικών καλύτερες προυποθέσεις συγκεντρώνουν εκείνα στα οποία τα δύο ανθρακένια συνδέονται μέσω ανθρακικής αλυσίδας, που περιέχει επιπρόσθετες ομάδες (οι οποίες παρουσιάστηκαν παραπάνω).

Πίνακας 17: Δεύτερης γενιάς παράγωγα του ανθρακενίου και τιμές των φυσικοχημικών παραμέτρων τους.

Κωδική ονομασία παραγώγου	Διαλυτότητα σε διαλύτες PGMEA, MIBK	Απορρόφηση στα 193nm ανά 0.5 μm πάχος υμενίου	Απορρόφηση στα 248nm ανά 0.5 μm πάχος υμενίου	Θερμική αντοχή	Ρυθμός εγχάραξης σε A^o/min (πλάσμα O_2)
Veronion 12	#	0.28	1.16	160^{o}C	2800
Veronion 2	##	0.29	0.63	130^{o}C	ΔΜ
Veronion 1	*	0.24	1.04	130^{o}C	3067
Veronion 10	**	0.16	0.48	160^{o}C	2700
Veronion 18	**	0.33	1.25	160^{o}C	2850
Veronion 4	**	0.42	0.67	110^{o}C Αντιδρά	3393
Veronion 8	*	0.22	0.31	160^{o}C	ΔΜ
Veronion 9	**	0.1	0.4	160^{o}C	2900

Σε μία τελευταία προσπάθεια για ακόμα καλύτερα αποτελέσματα αποφασίστηκε η σύνθεση νέων υλικών με περισσότερα από δύο ανθρακένια στο μόριό τους, που θα συνδέονταν μεταξύ τους με τον τρόπο που περιγράφτηκε προηγουμένως. Τα νέα υλικά και οι ιδιότητές τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 18 απ' όπου φαίνεται ότι υπάρχει ένα όριο στο βαθμό βελτίωσης του ρυθμού εγχάραξης καθώς αυξάνει ο αριθμός των ανθρακενίων στο υλικό, κάτι που συγχρόνως οδηγεί σε μειωμένη διαλυτότητα.

Πίνακας 18: Τρίτης γενιάς πρόσθετες πολυαρωματικές ουσίες με περισσότερα από δύο ανθρακένια στο μόριό τους και οι τιμές των ιδιοτήτων τους που μελετήθηκαν.

Κωδική ονομασία παραγώγου	Διαλυτότητα σε διαλύτες PGMEA, MIBK	Απορρόφηση στα 193nm ανά 0.5 μm πάχος υμενίου	Απορρόφηση στα 248nm ανά 0.5 μm πάχος υμενίου	Θερμική αντοχή	Ρυθμός εγχάραξης σε A^o/min (πλάσμα O_2)
Veronion 13	#	1.41	1.74	160^{o}C	2850
Veronion 16	#	0.33	0.75	160^{o}C	2750

Τελικά όμως αποδείχτηκε πως η παρουσία αδαμαντανίων ή στεροειδών στο μόριο των υλικών (τέταρτης γενιάς παράγωγα του ανθρακενίου) είχε ως συνέπεια σημαντική βελτίωση των τιμών όλων των ιδιοτήτων που μελετήθηκαν, όπως χαρακτηριστικά φαίνεται από τα αποτελέσματα του Πίνακα 19. Συγκεκριμένα, το απλούστερο μικτό παράγωγο, που αποτελείται από ένα ανθρακένιο το οποίο συνδέεται με ένα αδαμαντάνιο μέσω μιας εστερομάδας (Veronion 7) συνδυάζει την εξαιρετική θερμική αντοχή, το μεγάλο βαθμό διαλυτότητας και την μεγάλη βελτίωση της αντίστασης κατά την εγχάραξη με επιπρόσθετη απορρόφηση (0.05) μικρότερη από αυτή του αρχικού πολυμερούς στο ίδιο μήκος κύματος (0.07) και για το ίδιο πάχος υμενίου (0.5 μm), και φαίνεται να αποτελεί το πλέον υποσχόμενο πρόσθετο που εξασφαλίζει σε μεγάλο βαθμό όλες τις προδιαγραφές που ετέθησαν από την αρχή για το σχεδιασμό αυτών των υλικών.

Πίνακας 19: Τέταρτης γενιάς πρόσθετες μικτές ουσίες αποτελούμενες από ανθρακένια και αδαμαντάνια ή στεροειδή και οι τιμές των ιδιοτήτων που μελετήθηκαν.

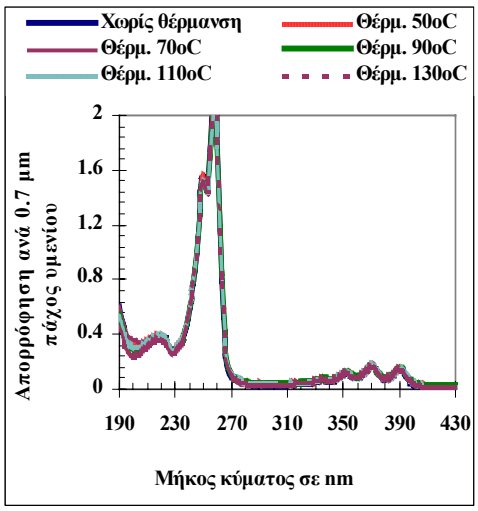
Κωδική ονομασία παραγώγου	Διαλυτότητα σε διαλύτες PGMEA, MIBK	Απορρόφηση στα 193nm ανά 0.5 μm πάχος υμενίου	Απορρόφηση στα 248nm ανά 0.5 μm πάχος υμενίου	Θερμική αντοχή	Ρυθμός εγχάραξης σε A^o/min (πλάσμα O_2)
Veronion 7	**	0.05	0.36	160^{o}C	2600
Veronion 11	**	0.26	0.86	130^{o}C	2800
Veronion 14	**	0.17	0.45	160^{o}C	3100
Veronion 15	*	0.20	0.52	160^{o}C	2700

Ανακεφαλαιώνοντας, στο σημείο αυτό θα μπορούσαμε να ισχυριστούμε ότι στα πλαίσια της προσπάθειας βελτίωσης του ρυθμού εγχάραξης των ακρυλικών πολυμερών ακολουθήθηκε η εξής πορεία:

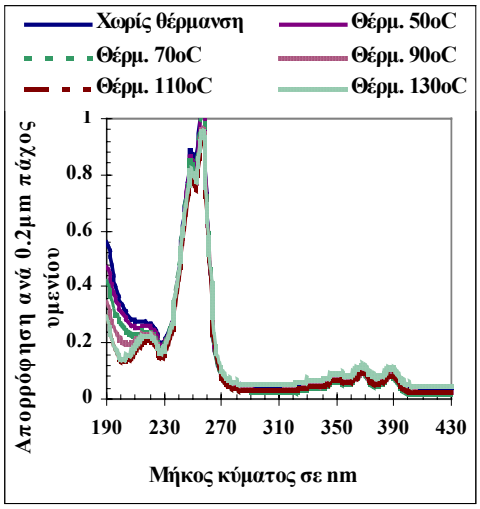
Σε μια πρώτη φάση βρέθηκε ότι η προσθήκη απλών παραγώγων του ανθρακενίου (που διατίθενται στο εμπόριο) σε ακρυλικά κυρίως πολυμερή βελτιώνει τη φτωχή τους αντίσταση κατά την εγχάραξη σε ποσοστό μέχρι και 30%, χωρίς παράλληλα να αυξάνει σημαντικά την απορρόφηση στην περιοχή μηκών κύματος που απορροφούν τα πολυμερικά υλικά. Η θερμική αντοχή όμως αυτών των μονοπαραγώγων του ανθρακενίου ήταν περιορισμένη, γεγονός που στάθηκε αφετηρία για την επέκταση της ερευνητικής προσπάθειας μέσω της σύνθεσης -με τη χρήση γνωστών ήδη αλλά και νέων μεθόδων και μάλιστα με ιδιαίτερα μεγάλη απόδοση- μόνο-, δι-, πολυ- αλλά και μικτών παραγώγων του ανθρακενίου, που περιείχαν κατάλληλες λειτουργικές ομάδες.

Ακολούθησε εκτίμηση της τιμής κάθε φυσικοχημικής παραμέτρου των υλικών αυτών που σχετίζεται με τα στάδια της λιθογραφικής τους διεργασίας (διαλυτότητα, απορόφηση, εξάχνωση/θερμική αντοχή) μέχρι και την εγχάραξη των ρητινών στις οποίες προστίθενται, για να βελτιώσουν το ρυθμό με τον οποίο αυτές εγχαράσσονται και υπολογισμός του ρυθμού αυτού. Καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι βελτιωμένα αποτελέσματα λαμβάνονται από τα μικτά παράγωγα. Το καλύτερο έδωσε εκείνο που αποτελείται από ένα ανθρακένιο και ένα αδαμαντάνιο που συνδέονται μεταξύ τους μέσω μιας εστερομάδας.

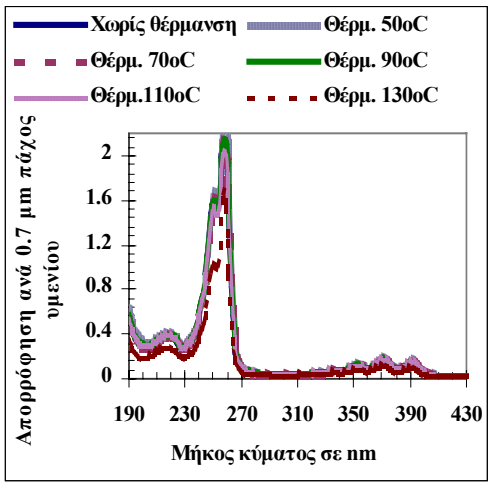
Στο Σχήμα 93 παρατίθενται τα φάσματα απορρόφησης UV υμενίων ρητίνης PMMA στα οποία έχουν προστεθεί τα παράγωγα του ανθρακενίου που παρουσιάστηκαν στους πίνακες 16-19 με τις κωδικές ονομασίες Veronion 1-18. Η κάθε ουσία έχει προστεθεί στο αρχικό διάλυμα της ρητίνης σε ποσοστό 7.5% επί του βάρους του πολυμερούς. Έχει ληφθεί εκτενής σειρά φασμάτων για κάθε υλικό, δηλαδή τόσο αμέσως μετά την επίστρωση του υμενίου όσο και μετά τη θέρμανσή του σε διάφορες θερμοκρασίες για 5min, με σκοπό να εκτιμηθεί η απορρόφηση και η θερμική αντοχή του υλικού.



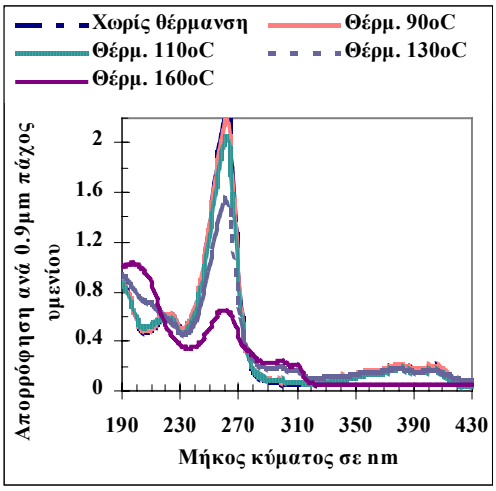
Veronion 1

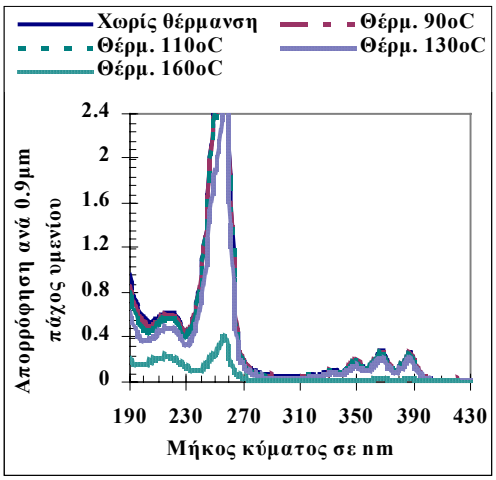


Veronion 2

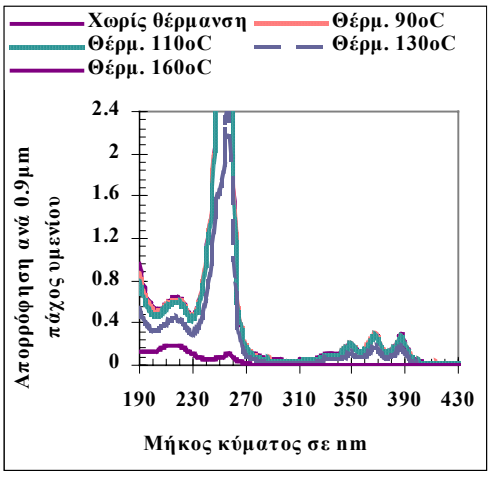


Veronion 3



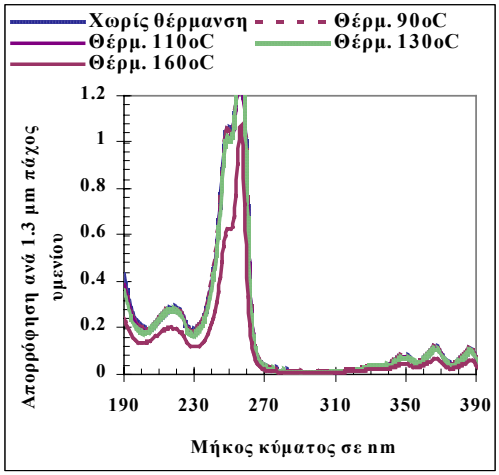


Veronion 5

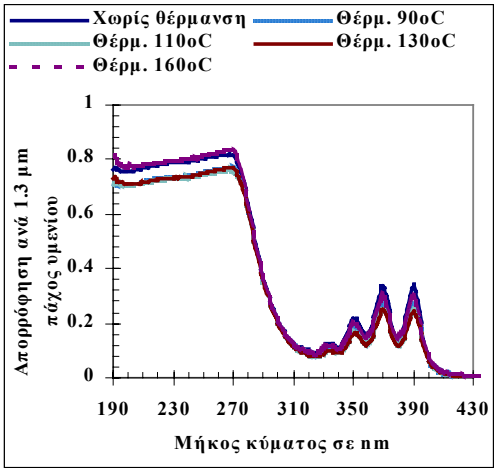


Veronion 6

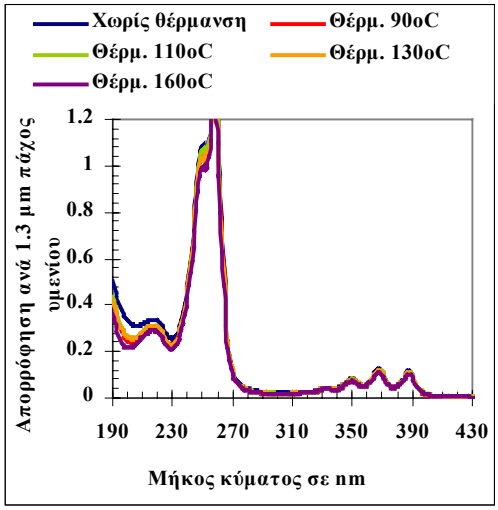
Σχήμα 93: Φάσματα απορρόφησης υμενίων ρητίνης PMMA με πρόσθετες ουσίες τα παράγωγα του ανθρακενίου του Πίνακα 20 για διάφορες θερμοκρασίες θερμικής διεργασίας. Χρόνος θέρμανσης 5min σε κάθε περίπτωση.



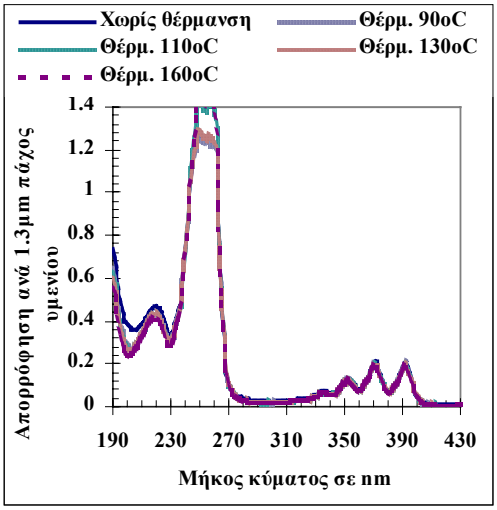
Veronion 7



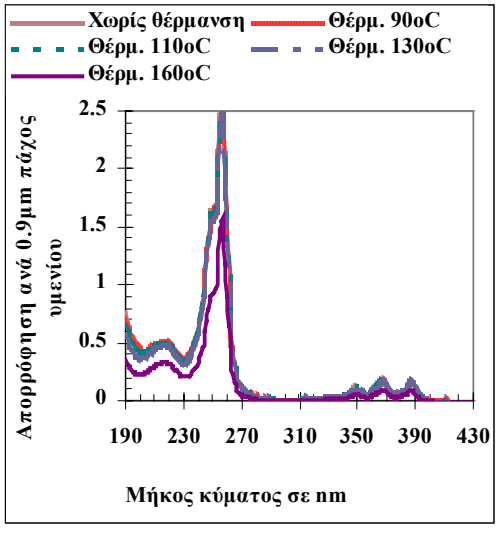
Veronion 8



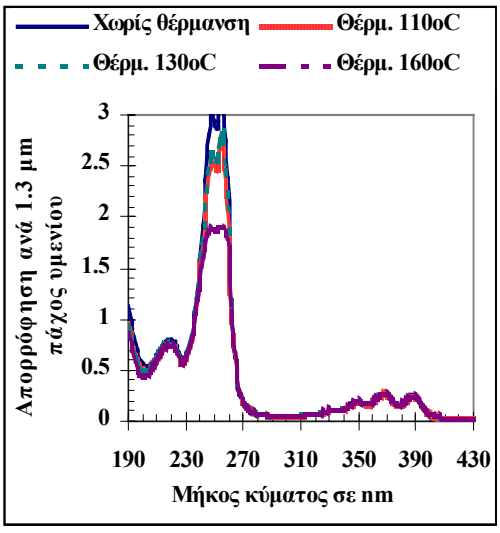
Veronion 9



Veronion 10

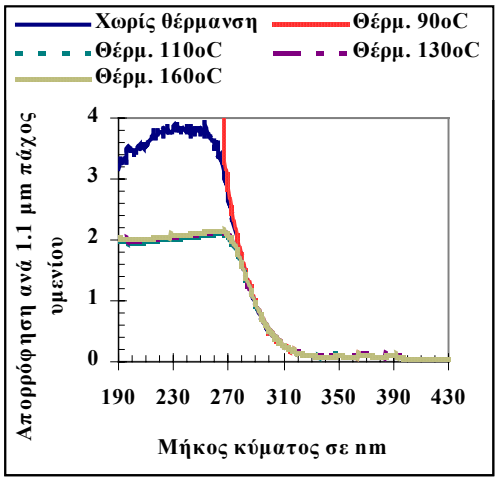


Veronion 11

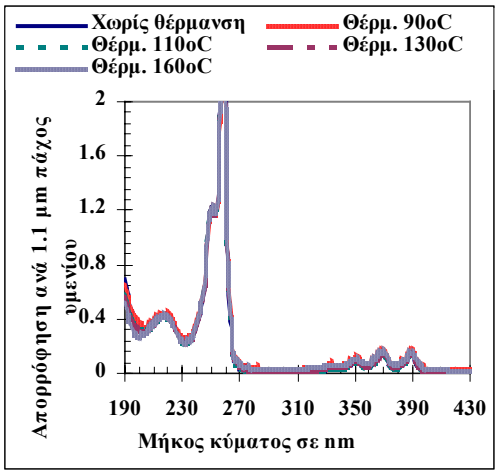


Veronion 12

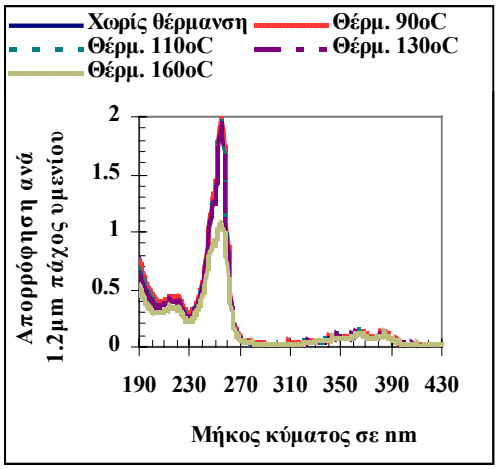
Σχήμα 93 (συνέχεια)



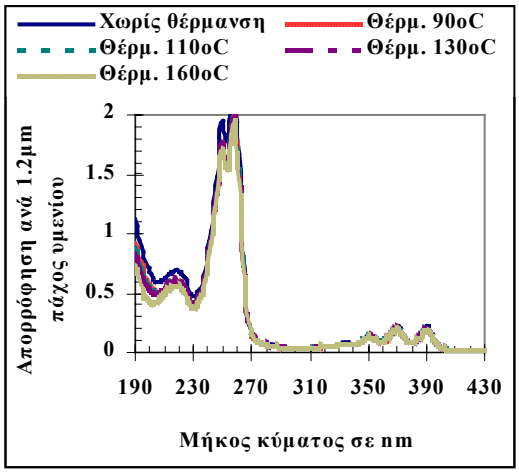
Veronion 13



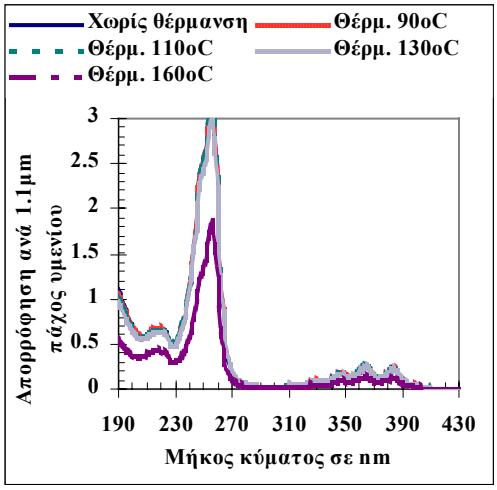
Veronion 14



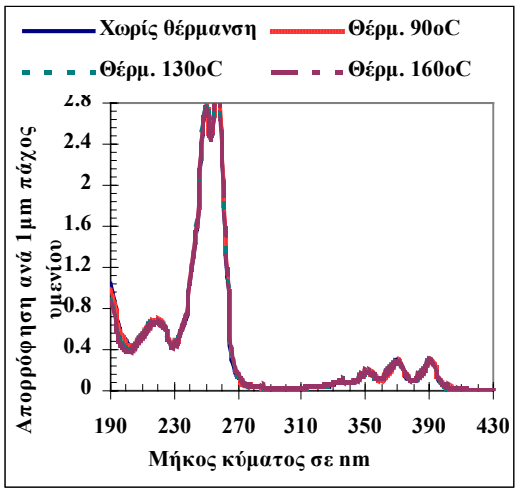
Veronion 15



Veronion 16



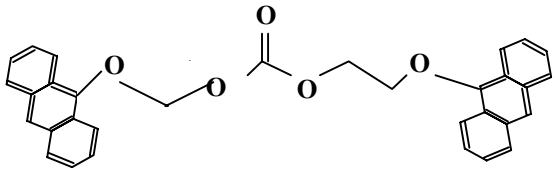
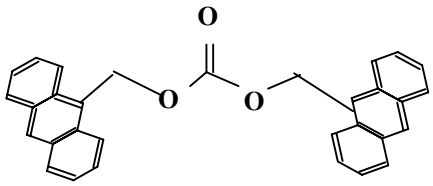
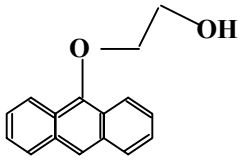
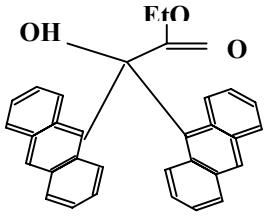
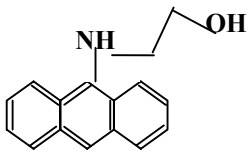
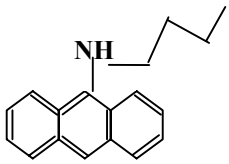
Veronion 17

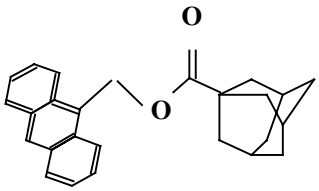
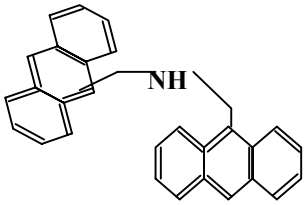
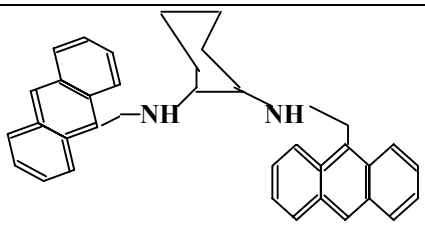
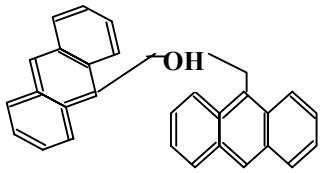
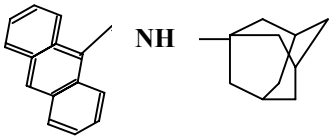
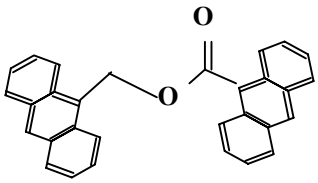
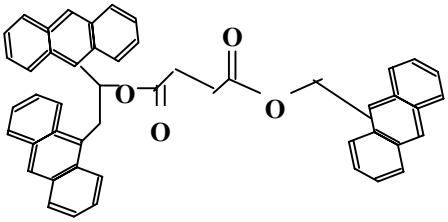


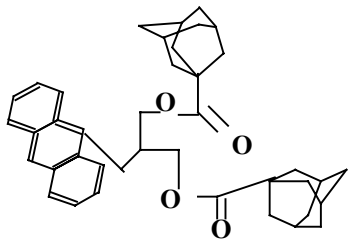
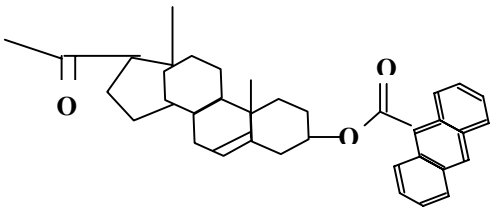
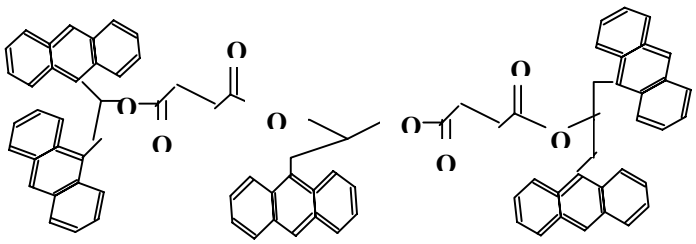
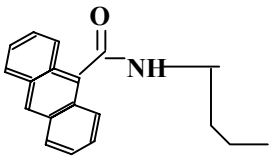
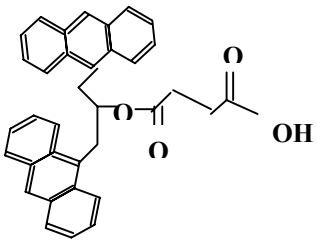
Veronion 18

Σχήμα 93 (συνέχεια)

Πίνακας 20: Συντακτικοί τύποιτων παραγώγων του ανθρακενίου που παρουσιάστηκαν στους πίνακες 16-19 με κωδική ονομασία.

Κωδική ονομασία	Συντακτικός τύπος
Veronion 1	
Veronion 2	
Veronion 3	
Veronion 4	
Veronion 5	
Veronion 6	

Veronion 7	
Veronion 8	
Veronion 9	
Veronion 10	
Veronion 11	
Veronion 12	
Veronion 13	

Veronion 14	
Veronion 15	
Veronion 16	
Veronion 17	
Veronion 18	

3.4: ΝΕΑ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗ ΡΗΤΙΝΗ ΥΨΗΛΗΣ ΕΥΑΙΣΘΗΣΙΑΣ ΓΙΑ ΛΙΘΟΓΡΑΦΙΑ ΔΕΣΜΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ, ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΚΑΙ ΑΚΡΑΙΟΥ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΜΕ ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΑ ΥΔΑΤΙΚΗΣ ΕΜΦΑΝΙΣΗΣ.

3.4.1:Χημικά ενισχυμένη ρητίνη με βάση μίγμα πολυ(παρα υδροξυστυρενίου) και πολυμερούς εποξειδωμένης νεολάκας.

Ρητίνες με βάση εποξειδικά πολυμερή είναι γνωστές εδώ και πολλά χρόνια, τόσο στην οπτική όσο και στη λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων [91]. Μια τέτοια ρητίνη παρουσιάστηκε στο θεωρητικό μέρος (1.3.4.2 α), έχει ως βάση πολυμερές εποξειδωμένης νεολάκας και αναφέρεται και ως EPR (EPoxy Resist) [92-98]. Η EPR παρουσιάζει μία από τις υψηλότερες αν όχι την υψηλότερη ευαισθησία που έχει αναφερθεί για αρνητική ρητίνη λιθογραφίας δέσμης ηλεκτρονίων υψηλής διακριτικής ικανότητας. Επιπλέον χαρακτηρίζεται από ικανοποιητικό εύρος χρήσιμης δόσης (10% για γραμμές 0.2μm, μια ιδιαίτερα αποδεκτή τιμή για βιομηχανική χρήση της ρητίνης). Ωστόσο, το βασικό μειονέκτημα της ρητίνης είναι η χρήση οργανικού εμφανιστή, που προκαλεί (έστω και περιορισμένα λόγω υψηλής πυκνότητας διασταυρώσεων πλέγματος), προβλήματα διόγκωσης, περιορίζοντας τη διακριτική ικανότητα του υλικού. Παράλληλα η χρήση οργανικών διαλυτών ως εμφανιστών δεν ενθαρρύνεται σε βιομηχανικό περιβάλλον. Η αντικατάσταση λοιπόν του εμφανιστή από άλλον μη οργανικό, θα περιόριζε ή ακόμα και θα εξάλειφε το πρόβλημα της διόγκωσης του υλικού, βελτιώνοντας σημαντικά τη διακριτική ικανότητα της ρητίνης.

Ταυτόχρονα όμως έπρεπε να αντιμετωπιστεί ένα ακόμα πρόβλημα, που παρουσιάστηκε σε υψηλής διακριτικής ικανότητας δομές που κατασκευάστηκαν με τη ρητίνη EPR, οι ανώμαλες άκρες των δομών, πρόβλημα γνωστό ως τραχύτητα (roughness).

Αιτία για το πρόβλημα αυτό φαίνεται να αποτελεί το πολύ μικρό μήκος διάχυσης του οξέος, που παράγεται κατά τη διάρκεια της έκθεσης και το οποίο συμμετέχει στο μηχανισμό δημιουργίας διασταυρώσεων πλέγματος μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων, μέσω του ανοίγματος των εποξειδικών δακτυλίων, οπότε και δεσμεύεται [92]. Στην περίπτωση λοιπόν που το μήκος διάχυσης του οξέος αυξανόταν σε κάποιο

βαθμό το πρόβλημα της τραχύτητας των γραμμών μπορούσε να περιοριστεί ή ακόμα και να επιλυθεί.

Προκειμένου να επιτευχθούν τα παραπάνω δημιουργήθηκε νέα χημικά ενισχυμένη ρητίνη βασισμένη σε μίγματα πολυμερούς εποξειδωμένης νεολάκας (EPNOV) και πολυ(παρα υδροξυστυρενίου) (PHS).

Σκοπός της συγκεκριμένης προσπάθειας υπήρξε η πιστοποίηση της δυνατότητας της νέας ρητίνης για υδατική εμφάνιση, η βελτίωση της διακριτικής της ικανότητας και η πρώτη αντιμετώπιση του προβλήματος των ανώμαλων άκρων των μικρών σε διαστάσεις δομών (<0.5μm).

3.4.1.1: Παρασκευή και πρώτη λιθογραφική αξιολόγηση της χημικά ενισχυμένης ρητίνης μίγματος πολυ(παρα υδροξυστυρενίου) και πολυμερούς εποξειδωμένης νεολάκας.

Προκειμένου να παρασκευαστεί ρητίνη με δυνατότητα εμφάνισης σε υδατικό διάλυμα βάσης αποφασίστηκε να χρησιμοποιηθεί ως βάση μίγμα πολυμερούς εποξειδωμένης νεολάκας (EPNOV) με πολυ(παρα υδροξυστυρένιο) (PHS), ένα γνωστό για την δυνατότητά του να διαλύεται σε αλκαλικό διάλυμα πολυμερές, λόγω της παρουσίας του φαινολικού υδροξυλίου στο μόριό του. Το παραπάνω αν συνδυαστεί με το υψηλό σημείο υαλώδους μετάπτωσης (T_g=156,5 ^oC), με την καλή διαλυτότητα σε μεγάλο αριθμό διαλυτών και την αρκετά καλή διαπερατότητα του πολυμερούς στα 248nm, καθιστά εύλογο το γεγονός ότι προτάθηκε συχνά ως πολυμερική βάση λιθογραφικών υλικών κυρίως στα 248 nm [185-189], αλλά με βάση πρόσφατες θεωρήσεις θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί και στα 13 nm (EUV) [2].

Αρχικά παρασκευάστηκαν μίγματα που περιείχαν τα πολυμερή EPNOV/PHS σε αναλογία 25/75% (ή 1:3) στα οποία προστέθηκε τριφαινυλοσουλφωνικό εξαφθοροαντιμονικό άλας ως φωτοευαίσθητη ουσία σε ποσοστό 5% επί της μάζας των πολυμερικών ουσιών στο διάλυμα. Οι ουσίες διαλύθηκαν σε PGMEA.

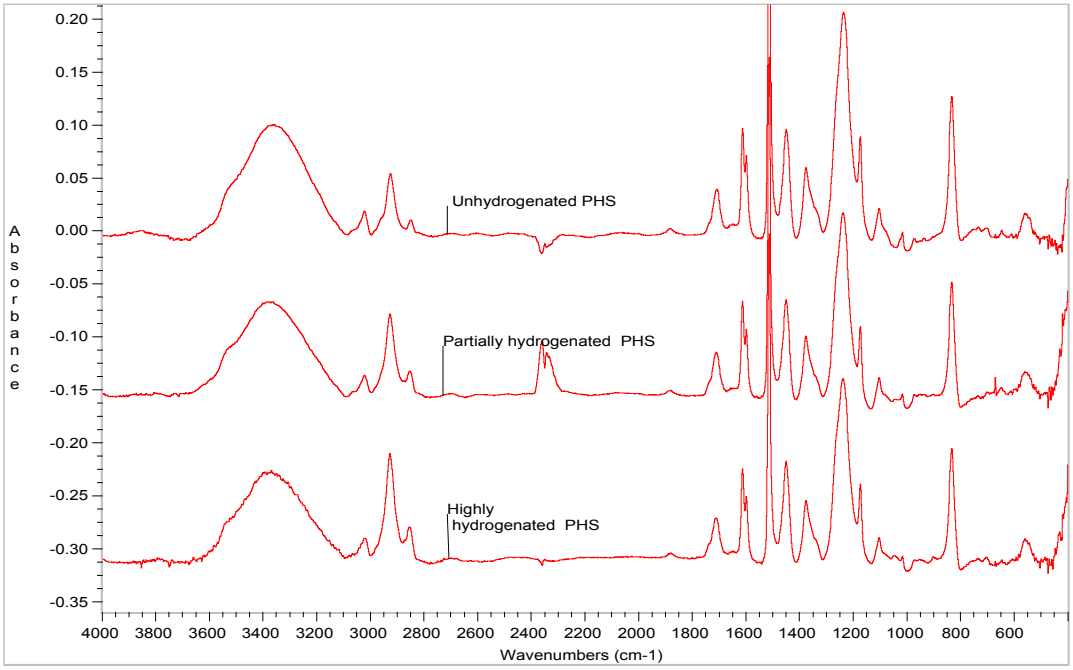
Με εκθέσεις του υλικού τόσο με τη χρήση λάμπας υδραργύρου-ξένου, όσο και με σύστημα δέσμης ηλεκτρονίων διαπιστώθηκε η δυνατότητά του για λιθογραφική συμπεριφορά αρνητικού τόνου, με υψηλή ευαισθησία και αντίθεση και μάλιστα με το πλεονέκτημα της υδατικής εμφάνισης. (Τα λιθογραφικά αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικότερα στην ενότητα που ακολουθεί). Ωστόσο, ένα ιδιαίτερα σημαντικό

πρόβλημα εμφανίστηκε. Παρατηρήθηκε ότι μετά το πέρας της λιθογραφικής διεργασίας του υλικού παρέμενε μικρό αλλά παρατηρήσιμο υπόλειμμα στις περιοχές που δε φωτίστηκαν, γεγονός που αποδόθηκε στη δημιουργία υμενίου ρητίνης μικρού πάχους σε όλη την επιφάνεια του δισκίου. Μια πιθανή αιτία για το παραπάνω θα μπορούσε να αποτελεί το υψηλό ποσοστό του αρχικού πολυμερούς (του πολυ(παρα υδροξυστυρενίου)) σε προσμίξεις, κυρίως σε κινοειδείς δομές, κάτι που θα εξηγούσε το σχεδόν κόκκινο χρώμα της αρχικής ουσίας, που οφείλεται σε υπολογίσιμο ποσοστό απορρόφησης στην περιοχή του ορατού.

Λαμβάνοντας υπόψη το παραπάνω πρόβλημα και βασιζόμενοι σε προηγούμενα βιβλιογραφικά δεδομένα [190] χρησιμοποιήσαμε ένα μερικώς υδρογονωμένο πολυ(παρα υδροξυστυρένιο) της εταιρίας Maruzen, το οποίο είχε προταθεί για καλύτερο έλεγχο του ρυθμού εμφάνισης. Το πολυμερές αυτό παρουσίαζε επιθυμητή θερμική σταθερότητα, τα διαλύματά του έχουν μεγάλο χρόνο ζωής, κυρίως όταν ως διαλύτης χρησιμοποιείται ο γαλακτικός αιθυλεστέρας [191] και έχει μικρότερη απορρόφηση στα 248 nm από το μη υδρογονωμένο υλικό (Σχήμα 95) [192,193]. Παρατηρήθηκε όμως πως διαλύματα υλικών με σχετικά μεγάλο βαθμό υδρογόνωσης παρουσίαζαν φαινόμενα διαχωρισμού φάσεων. Επίσης, οι δομές που ελήφθησαν από αυτά τα υλικά παρουσίαζαν επίσης πρόβλημα τραχύτητας, όπως θα συζητηθεί σε ενότητα που ακολουθεί.

Ο έλεγχος του βαθμού υδρογόνωσης των υλικών έγινε και με χρησιμοποίηση φασματοσκοπικών μεθόδων. Ελήφθησαν φάσματα υπερύθρου και υπεριώδους- ορατού τριών διαφορετικών πολυ(παρα υδροξυστυρενίων), τα οποία παρουσιάζονται στο Σχήμα 94 και 95 αντίστοιχα.

Στο φάσμα υπερύθρου του μη υδρογονωμένου υλικού (πρώτο σε σειρά τοποθέτησης από πάνω προς τα κάτω) διακρίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του πολυ(παρα υδροξυστυρενίου) [157,192]: α) ευρεία κορυφή στα 3330-3450 cm^{-1}, εξαιτίας της δόνησης τάσης του δεσμού O-H, β) κορυφή στα 3045cm^{-1}, εξαιτίας της δόνησης τάσης του αρωματικού δεσμού C-H, γ) κορυφές στα 2857-2941cm^{-1}, εξαιτίας της δόνησης τάσης του κορεσμένου δεσμού C-H, δ) κορυφές στα 1580, 1495, 1468 cm^{-1}, εξαιτίας της δόνησης τάσης των δεσμών C-C του βενζολικού δακτυλίου, ε) κορυφή στα 1359 cm^{-1}, εξαιτίας της δόνησης επίπεδης κάμψης του δεσμού O-H, στ) κορυφή στα 1263 cm^{-1}, εξαιτίας της δόνησης τάσης του δεσμού C-O, ζ) κορυφές στα 805 και 745 cm^{-1}, εξαιτίας της δόνησης μη επίπεδης κάμψης του δεσμού C-H και η) κορυφή στα 550 cm^{-1}, εξαιτίας της δόνησης μη επίπεδης κάμψης του δεσμού O-H.



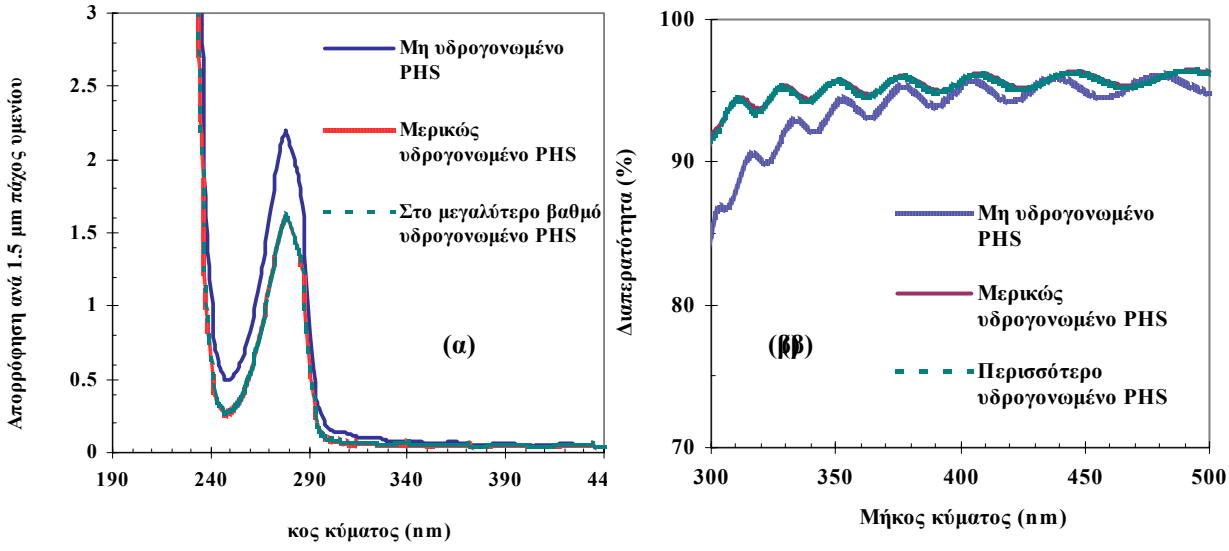
Σχήμα 94: Φάσματα υπερύθρου τριών πολυ(παρα υδροξυστυρενίων) με διαφορετικό βαθμό υδρογόνωσης.

Συγκρίνοντας τα φάσματα των τριών υλικών με το διαφορετικό βαθμό υδρογόνωσης φαίνεται πως η σχέση των ολοκληρωμάτων των κορυφών των μη αρωματικών δεσμών C-H (2857-2941cm^{-1}) προς τους αντίστοιχους αρωματικούς (3045cm^{-1}) μεταβάλλεται: 3:1 στο μη υδρογονωμένο, 6:1 στο μερικώς υδρογονωμένο και 8:1 στο περισσότερο υδρογονωμένο υλικό. Τα παραπάνω αποτελέσματα βρίσκονται σε συμφωνία με τα δεδομένα της βιβλιογραφίας [192]. Η αύξηση του ολοκληρώματος της κορυφής των κορεσμένων δεσμών C-H (ή ισοδύναμα η μείωση της κορυφής των αρωματικών δεσμών C-H) υποδηλώνει ότι μέρος των βενζολικών δακτυλίων των υλικών έχει υδρογονωθεί και η φαινόλη μετατράπηκε σε κυκλοεξανόλη.

Σημειώνουμε επίσης πως η προσεχτική παρατήρηση των πιο πάνω φασμάτων αποκαλύπτει την εμφάνιση κορυφής στο φάσμα του μη υδρογονωμένου υλικού μόνο σε κυματαριθμό 1650cm^{-1} η οποία οφείλεται πιθανότατα σε κινοειδείς δομές, που υπήρχαν ως προσμίξεις στο αρχικό υλικό, γεγονός που ίσως υποδηλώνει πως τα προβλήματα που σχετίζονται με αυτό το υλικό (κυρίως αυξημένη απορρόφηση και προβλήματα κατά την εμφάνισή του) επεξηγούνται με την παρουσία τέτοιου είδους προσμίξεων.

Η αντίστοιχη κορυφή έχει εξαφανιστεί από τα φάσματα των υδρογονωμένων υλικών.

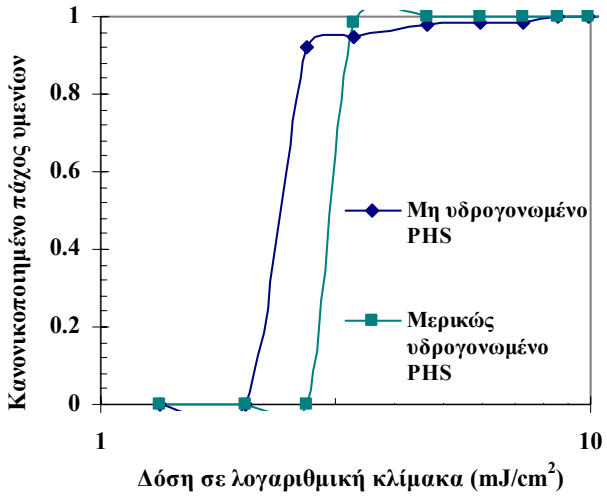
Στο Σχήμα 95 (α) φαίνονται τα φάσματα απορρόφησης UV των τριών πολυ-υδροξυστυρενίων, τα φάσματα υπερύθρου των οποίων παρουσιάστηκαν στο Σχήμα 94. Είναι εμφανής η μείωση της έντασης της κορυφής απορρόφησης στα 280nm στα υδρογονωμένα υλικά σε σχέση με το μη υδρογονωμένο. Υπενθυμίζεται ότι στο φάσμα υπεριώδους του βενζολίου εμφανίζονται τρεις κύριες κορυφές: στα 184nm (ισχυρή), 204nm (μέτρια) και 256nm (ασθενής), που οφείλονται σε π→π* ηλεκτρονικές μεταπτώσεις (η πρώτη κορυφή αντιστοιχεί σε επιτρεπτή και οι δύο επόμενες σε μη επιτρεπτές μεταπτώσεις). Στην περίπτωση της φαινόλης όμως η υποκατάσταση ατόμου Η με –ΟΗ έχει ως συνέπεια τη βαθυχρωμική μετατόπιση της κορυφής στα 256nm, με συνέπεια στην περίπτωση της πολυβινυλικής φαινόλης η κορυφή αυτή να εμφανίζεται στα 280nm. Μείωση του αριθμού των βενζολικών δακτυλίων ισοδυναμεί με ελάττωση της έντασης της κορυφής απορρόφησης στα 280nm, η οποία πράγματι παρατηρήθηκε στα υδρογονωμένα υλικά, των οποίων η ελάχιστη τιμή απορρόφησης στα 248nm είναι μικρότερη από την αντίστοιχη του μη υδρογωνομένου υλικού, γεγονός που τα καθιστά ακόμα ελκυστικότερα για οπτική λιθογραφία με τη χρήση laser KrF.



Σχήμα 95: Φάσματα απορρόφησης UV υμενίων με βάση πολυ-υδροξυστυρένια με διαφορετικό βαθμό υδρογόνωσης. Η θερμική κατεργασία των υμενίων πριν τη λήψη των φασμάτων έγινε στους 90^{o}C για 2min. Το πάχος όλων των υμενίων μετρήθηκε 15.000A^{o}.

Στο Σχήμα 95 (β) φαίνονται τα φάσματα διαπερατότητας UV υμενίων των παραπάνω υλικών στην περιοχή του ορατού φωτός. Είναι φανερή η μικρή μεν αλλά παρατηρήσιμη απορρόφηση (μικρότερη διαπερατότητα) του μη υδρογονωμένου υλικού σε σχέση με τα υπόλοιπα δύο. Η απορρόφηση αυτή δικαιολογείται με την παραδοχή της παρουσίας κινοειδών δομών στο υλικό με τη μορφή προσμίξεων, όπως ήδη αναφέρθηκε προκειμένου να ερμηνευτεί η παρουσία ασθενούς κορυφή στα 1650cm^{-1} στο φάσμα υπερύθρου του ίδιου υλικού (σημειώνεται ότι η κυματοειδής μορφή των φασμάτων διαπερατότητας των υλικών στην περιοχή του ορατού φωτός οφείλεται στους κροσσούς συμβολής, που δημιουργούνται εξαιτίας των πολλαπλών ανακλάσεων του φωτός στο εσωτερικό των υμενίων. Το θέμα θα συζητηθεί στην ενότητα 3.4.2).

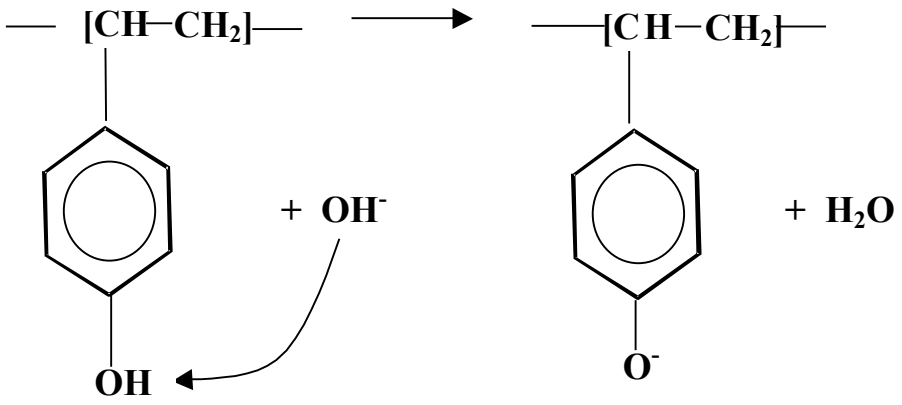
Η λιθογραφική συμπεριφορά του μερικώς υδρογονωμένου και μη υδρογονωμένου πολυ(παρα υδροξυστυρενίου) απεικονίζεται στο Σχήμα 96, όπου φαίνονται οι καμπύλες αντίθεσης υμενίων των πιο πάνω υλικών μετά από έκθεσή τους με φως μήκους κύματος 248nm (με τη χρήση λάμπας Hg-Xe και με την παρεμβολή κατάλληλου φίλτρου). Η θερμική κατεργασία των υμενίων πριν και μετά την έκθεσή τους έγινε στους 110^{o}C για 5min. Η εμφάνισή τους έγινε με εμβάπτιση των υμενίων σε υδατικό διάλυμα βάσης κανονικότητας 0.26N για χρόνους 3min στην περίπτωση του μη υδρογονωμένου και 5min στην περίπτωση του μερικώς υδρογονωμένου υλικού.



Σχήμα 96: Καμπύλες αντίθεσης υμενίων με βάση πολυ-υδροξυστυρένιο, για την περίπτωση του μη υδρογονωμένου και του μερικώς υδρογονωμένου υλικού.

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειώσουμε τη διαφορά στο χρόνο εμφάνισης των δύο υμενίων, όταν εμβαπτίζονται μετά την έκθεσή τους σε υδατικό διάλυμα βάσης. Η μικρή μείωση της ευαισθησίας και ο μεγαλύτερος χρόνος εμφάνισης του μερικώς υδρογονωμένου υλικού αποτελούν συνέπεια του γεγονότος ότι ο ρυθμός εμφάνισης στο υδατικό διάλυμα βάσης ελαττώνεται όσο αυξάνει ο βαθμός υδρογόνωσης των υλικών [194]. Αυτό ισοδυναμεί με περισσότερο «ελεγχόμενη» εμφάνιση.

Τα παραπάνω φαίνεται να αποτελούν συνέπεια του μηχανισμού εμφάνισης, που παρουσιάζει διαφορές, όταν αλλάζει ο βαθμός υδρογόνωσης των υλικών. Συγκεκριμένα, στο μη υδρογονωμένο πολυ(παρα υδροξυστυρένιο) ιόντα OH^- από το αλκαλικό διάλυμα αλληλεπιδρούν με το φαινολικό υδροξύλιο, αποσπώντας του κατιόν H^+, με συνέπεια τη δημιουργία πολυμερικού φαινολικού ανιόντος (σύμφωνα με το Σχήμα 97) και την επακόλουθη απόσπαση αλυσίδων από το πολυμερές, άρα τη διάλυσή του. Ο ρυθμός εμφάνισης φαίνεται πως καθορίζεται από τη διάχυση του εμφανιστή στο εσωτερικό του πολυμερούς μέσω των υδρόφιλων φαινολικών υδροξυλίων και τη διάλυση με το μηχανισμό που προτάθηκε προηγουμένως [195].



Σχήμα 97: Προτεινόμενος μηχανισμός εφάνισης του μη υδρογονωμένου πολυ(παρα υδροξυστυρενίου) σε υδατικό διάλυμα βάσης.

Στο υδρογονωμένο υλικό από την άλλη μεριά τα αλκοολικά υδροξύλια που δημιουργούνται (υπενθυμίζεται ότι με τη διαδικασία της υδρογόνωσης μέρος των φαινολικών ομάδων μετατρέπονται σε κυκλοεξανολικές) είνα λιγότερο όξινα από τα φαινολικά, με συνέπεια ο ιοντισμός τους να είναι δυσκολότερος. Επομένως, ο ρυθμός διάλυσης του πολυμερούς μειώνεται με την αύξηση της υδρογόνωσης.

Τα παραπάνω σε συνδυασμό με το γεγονός ότι η μερική υδρογόνωση ελάχιστα επηρεάζει τη συμπεριφορά του υλικού κατά την εγχάραξή του με πλάσμα, με συνέπεια ο ρυθμός εγχάραξής του να παραμένει χαμηλός και συγκρίσιμος με αυτόν των ρητινών νεολάκας [196-197], έχουν ως συνέπεια το μερικώς υδρογονωμένο πολυμερές εκτός από την καλή απορρόφηση στα 248nm, τη θερμική του σταθερότητα και την υποσχόμενη λιθογραφική συμπεριφορά να παρουσιάζει ικανοποιητική αντίσταση και κατά την εγχάραξή του με πλάσμα.

3.4.1.2: Επίδραση της περιεκτικότητας του μίγματος σε εποξειδωμένο πολυμερές στη λιθογραφική συμπεριφορά της νέας ρητίνης.

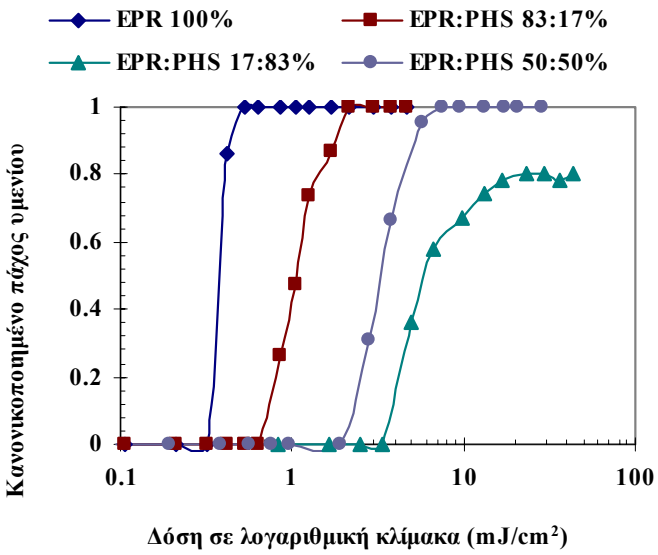
Παρασκευάστηκαν διαλύματα ρητίνης (στο εξής θα αναφέρεται ως ρητίνη aqueous base developable epoxy resist, ADEPR) που περιείχαν μίγματα πολυμερών εποξειδωμένης νεολάκας και υδροξυστυρενίου (μερικώς υδρογονωμένο με βαθμό υδρογόνωσης περίπου 10%) σε αναλογίες που παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 21, όπου επίσης φαίνεται η ευαισθησία (που ισοδυναμεί με τη δόση πλήρους αδιαλυτοποίησης του υλικού) της αρνητικού τόνου ρητίνης που έχει ως βάση το εκάστοτε μίγμα. Σε όλα τα διαλύματα χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης PGMEA, ενώ η ποσότητα του φωτοευαισθητοποιητή ($Ph_3S.SbF_6$) αποτελούσε το 6% της συνολικής ποσότητας των πολυμερών στο διάλυμα. Τα υμένια θερμάνθηκαν στους 110^oC για 5min (πριν και μετά την έκθεση) και εμφανίστηκαν με εμβάπτισή τους σε PGMEA.

Πίνακας 21: Ευαισθησία ρητίνης βασισμένης σε μίγματα εποξειδωμένης νεολάκας και πολυ(παρα υδροξυστυρενίου) ως συνάρτηση της επί της εκατό αναλογίας του μίγματος.

Επί τοις εκατό αναλογία μίγματος EPR:PHS	100:0	83:17	50:50	17:83	0:100
Ευαισθησία ρητίνης (σε mJ/cm^2).	0.672	0.827	1.654	23.162	ΔΜ

(ΔΜ=δε μετρήθηκε η αντίστοιχη τιμή).

Από τις τιμές του Πίνακα 21 γίνεται σαφές ότι, όσο μειώνεται το ποσοστό των εποξειδικών δακτυλίων στο μίγμα -και όσο ο εμφανιστής παραμένει οργανικός- η ευαισθησία της ρητίνης ελαττώνεται. Το ίδιο συμπέρασμα εξάγεται από τις καμπύλες αντίθεσης του Σχήματος 98.

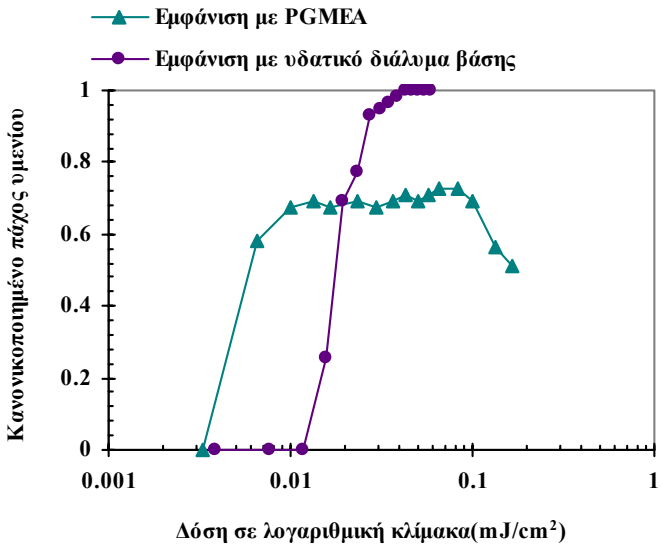


Σχήμα 98: Καμπύλες αντίθεσης ρητινών με βάση μίγματα πολυμερούς εποξειδωμένης νεολάκας-πολυ(παρα υδροξυστυρενίου) για διάφορες αναλογίες των μιγμάτων. Σε όλες τις περιπτώσεις η θέρμανση των υμενίων πριν και μετά την έκθεση έγινε στους 110^{o}C για 5min, ενώ χρησιμοποιήθηκε οργανικός εμφανιστής (PGMEA).

Γίνεται λοιπόν φανερό ότι η παρουσία των παρα-υδροξυστυρενίων στο μίγμα δεν βελτιώνει αλλά μάλλον συμβάλλει αρνητικά στη λιθογραφική απόδοση της ρητίνης, όταν η εμφάνισή της γίνεται με τη χρήση οργανικού διαλύτη. Επίσης, αυτό που έχει ιδιαίτερη σημασία να παρατηρήσει κανείς είναι η αδυναμία της ρητίνης που περιέχει σημαντικά μειωμένο ποσοστό εποξειδικών δακτυλίων (π.χ. 17%) να διατηρήσει όλο το αρχικό της πάχος (full thickness), ακόμα και όταν η δόση ακτινοβολίας είναι ίση ή μεγαλύτερη από αυτή που χρειάζεται για την πλήρη αδιαλυτοποίηση του υλικού. Η πιθανότερη εξήγηση είναι πως η αντίδραση αλλαγής διαλυτότητας του υλικού έχει μικρή απόδοση με συνέπεια να έχουμε πολύ μικρή πυκνότητα διασταυρώσεων πλέγματος. Αυτό το μικρό ποσοστό διασυνδέσεων μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων είναι αρκετό προκειμένου να επιτευχθεί αλλαγή στη διαλυτότητα της ρητίνης. Όμως δεν προβάλει ικανή αντίσταση στον οργανικό εμφανιστή, ο οποίος παρασύρει μέρος από τις επιφανειακές διαστρωματώσεις της ρητίνης.

Σε μία επόμενη προσπάθεια επιχειρήθηκε οι ίδιες ρητίνες να εμφανιστούν με μη οργανικό διαλύτη και συγκεκριμένα με υδατικό διάλυμα βάσης κανονικότητας 0.26N (AZ 726 mif). Κάτι τέτοιο στάθηκε δυνατό μόνο όταν η περιεκτικότητα του μίγματος σε πολυ(παρα υδροξυστυρένιο) ήταν μεγαλύτερη από 75% και σε μια πρώτη φάση

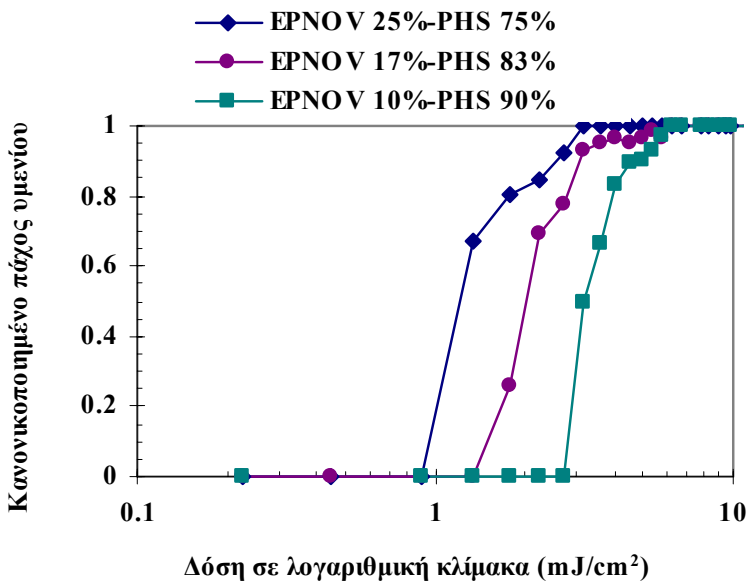
επιλύθηκε το πρόβλημα που εντοπίστηκε παραπάνω, και που αφορά στην αδυναμία ρητινών που βασίζονται σε μίγματα με μικρή περιεκτικότητα σε εποξειδικούς δακτυλίους να διατηρήσουν το αρχικό πάχος του υμενίου, όταν η εμφάνισή τους γίνεται με οργανικό διαλύτη. Η εμφάνιση με ήπιο υδατικό διάλυμα βάσης περιόρισε σημαντικά το προηγούμενο πρόβλημα με συνέπεια η ρητίνη να διατηρεί μετά το πέρας της εμφάνισης το αρχικό πάχος του υμενίου στις περιοχές που φωτίστηκαν με κατάλληλη δόση ακτινοβολίας, όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στο Σχήμα 99.



Σχήμα 99: Καμπύλες αντίθεσης ρητινών με βάση μίγμα EPR-PHS σε αναλογία 17-83%, για την περίπτωση οργανικής και μη οργανικής εμφάνισης. Η θέρμανση των υμενίων πριν και μετά την έκθεση έγινε στους 110^{o}C για 5min.

Από το ίδιο Σχήμα γίνεται επίσης φανερό ότι, όταν η εμφάνιση του υμενίου της ρητίνης πραγματοποιείται με υδατικό διάλυμα βάσης αντί του οργανικού διαλύτη, παρατηρείται αύξηση στην αντίθεση της ρητίνης, γεγονός που ισοδυναμεί με την επίτευξη καλύτερης διακριτικής ικανότητας. Όσο μάλιστα αυξάνει η περιεκτικότητα του πολυμερικού μίγματος σε πολυ(παρα υδροξυστυρένια) βελτιώνεται ακόμα περισσότερο η αντίθεση του υλικού, όπως μπορεί κανείς να συμπεράνει από την παρατήρηση των καμπυλών αντίθεσης του Σχήματος 100, όπου απεικονίζεται η λιθογραφική συμπεριφορά υπό τις ίδιες συνθήκες τριών μιγμάτων πολυμερούς εποξειδωμένης νεολάκας και πολυ-υδροξυστυρενίου σε διαφορετικές αναλογίες. Από το ίδιο Σχήμα όμως γίνεται επίσης φανερό ότι όσο αυξάνει η περιεκτικότητα του μίγματος σε πολυ(παρα υδροξυστυρένιο) μειώνεται η ευαισθησία της ρητίνης παράλληλα με την αύξηση της αντίθεσής της.

Αποφασίστηκε λοιπόν ότι πρέπει να υιοθετηθεί η βέλτιστη δυνατή αναλογία μεταξύ των συστατικών του μίγματος, η οποία φαίνεται να είναι η EPNOV/PHS 17:83%, αφού απ' ό,τι φαίνεται από το Σχήμα 100 η ρητίνη που έχει ως βάση το πολυμερικό μίγμα έχει την ίδια περίπου ευαισθησία με τη ρητίνη που έχει ως βάση το μίγμα EPNOV/PHS 25:75% και σχεδόν ίση αντίθεση με το μίγμα EPNOV/PHS 10:90%.



Σχήμα 100: Καμπύλες αντίθεσης ρητινών με βάση μίγμα EPR-PHS σε διάφορες αναλογίες για την περίπτωση υδατικής (μη οργανικής) εμφάνισης. Η θέρμανση των υμενίων πριν και μετά την έκθεση έγινε στους 110^{o}C για 5min, ενώ ως εμφανιστής χρησιμοποιήθηκε ήπιο υδατικό διάλυμα βάσης κανονικότητας 0.26N.

Πειράματα λιθογραφίας υψηλής διακριτικής ικανότητας, με τη χρήση ηλεκτρονικής δέσμης, έδωσαν απομονωμένες γραμμές διάστασης 0.1μm και πυκνές γραμμές διάστασης μέχρι και 0.2μm, χωρίς κανένα πρόβλημα ανώμαλου ανάγλυφου (line edge roughness) (οι γραμμές υψηλής διακριτικής ικανότητας παρατίθενται στην ενότητα 3.4.1.4). Επιπλέον, η ρητίνη δεν παρουσιάζει θερμική αστάθεια, στα διαλύματά της δεν παρατηρήθηκαν συσσωματώματα (όπως συνέβη με διαλύματα ρητινών που περιείχαν πολυ(παρα υδροξυστυρένια) με μεγαλύτερο βαθμό υδρογόνωσης) και ο ρυθμός εγχάραξής της παραμένει στα επίπεδα των ρητινών νεολάκας. Με άλλα λόγια πρόκειται για μια από τις περισσότερο υποσχόμενες, υψηλής ευαισθησίας και αντίθεσης αρνητικού τόνου ρητίνες ηλεκτρονικής λιθογραφίας.

3.4.1.3: Μηχανισμός αδιαλυτοποίησης της χημικά ενισχυμένης ρητίνης ADEPR.

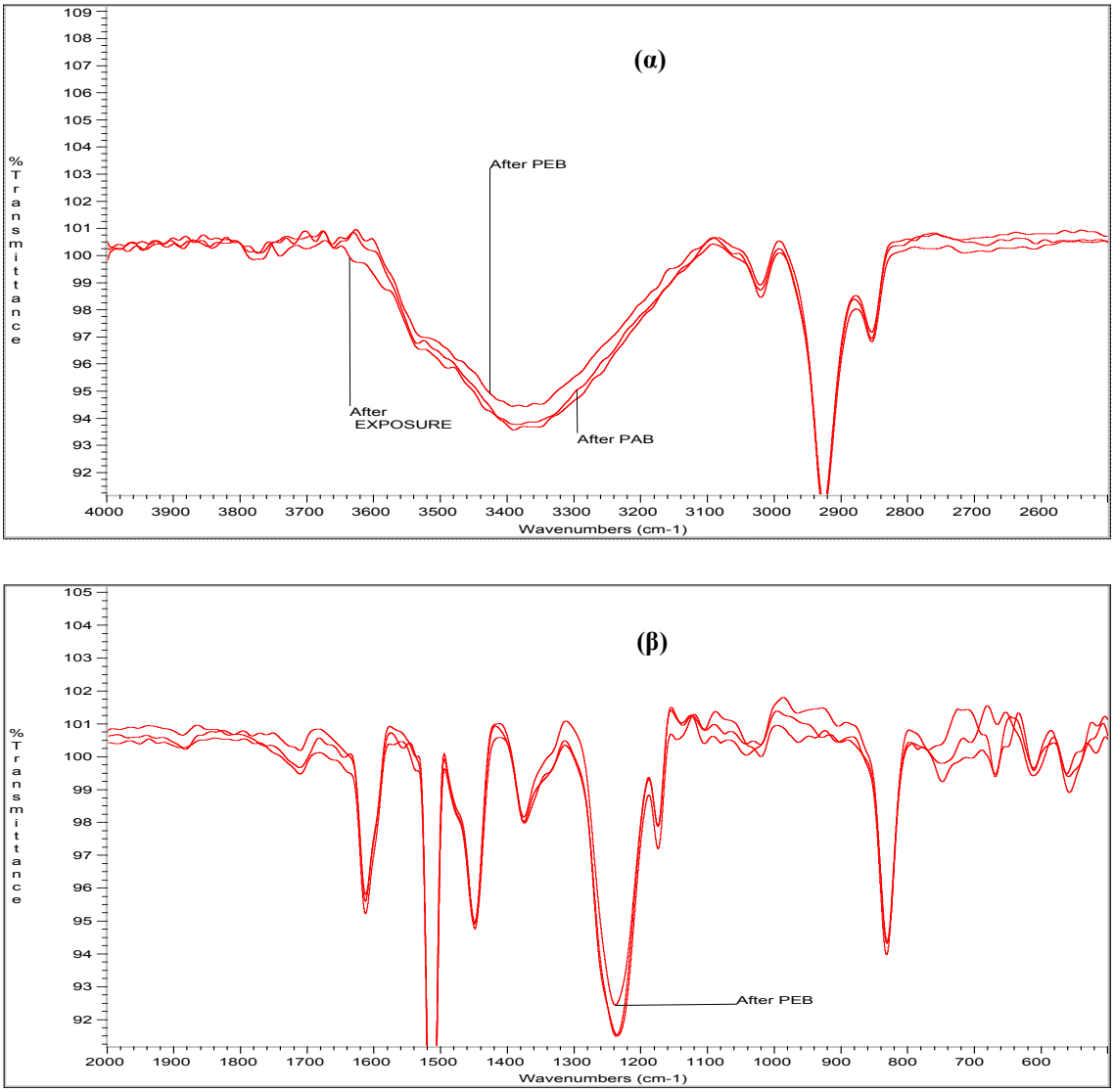
Στο Σχήμα 20 του θεωρητικού μέρους παρουσιάστηκε διεξοδικά ο μηχανισμός αδιαλυτοποίησης μετά από έκθεση της ρητίνης με βάση εποξειδωμένη νεολάκα (EPR), ο οποίος διαφέρει από τους μηχανισμούς αντίδρασης των περισσοτέρων ρητινών χημικής ενίσχυσης, αφού το φωτοπαραγόμενο οξύ δε δρα ως καταλύτης, αλλά δεσμεύεται κατά την αντίδραση δημιουργίας διασταυρώσεων πλέγματος [204]. Για την ακρίβεια, το οξύ (H^+) δεσμεύεται από το πολυμερές κατά το άνοιγμα του εποξειδικού δακτυλίου του, σχηματίζοντας υδροξυλομάδες, ενώ το ενεργό ενδιάμεσο καρβοκατιόν, που επίσης δημιουργείται, είναι υπεύθυνο για τη συνέχιση της αντίδρασης. Εξαιτίας όμως του μεγάλου μεγέθους του περιορίζεται η διάχυση του καρβοκατιόντος και το μικρό μήκος διάχυσης αυτής της αντίδρασης θεωρείται υπεύθυνο για το πρόβλημα των ανώμαλων άκρων (line edge roughness) των μικρών σε διαστάσεις δομών.

Στην περίπτωση όμως της χημικά ενισχυμένης ρητίνης ADEPR εκτός από το μηχανισμό δημιουργίας διασταυρώσεων πλέγματος μεταξύ γειτονικών μορίων εποξειδωμένης νεολάκας μέσω ανοίγματος του εποξειδικού δακτυλίου, ενδέχεται να δημιουργούνται διασυνδέσεις και μεταξύ όμορων μορίων των δύο διαφορετικών πολυμερών. Με άλλα λόγια ενδέχεται να πραγματοποιείται παράλληλα με αυτόν που περιγράφτηκε ανωτέρω και ένας δεύτερος μηχανισμός αντίδρασης, μέσω του οποίου διασυνδέονται μόρια εποξειδωμένης νεολάκας (EPNOV) με διπλανά τους μόρια υδροξυστυρενίου (PHS).

Σύμφωνα με τα λιθογραφικά αποτελέσματα του Σχήματος 100 ακόμα και στην περίπτωση που η αναλογία των συστατικών της ρητίνης γίνει 10:90 (EPNOV: PHS) εξακολουθούμε να έχουμε λιθογραφία αρνητικού τόνου και μάλιστα χωρίς σημαντική μείωση της ευαισθησίας της ρητίνης. Το γεγονός επίσης ότι με τη ρητίνη ADEPR επιλύθηκε το πρόβλημα της τραχύτητας των γραμμών (βλ. ενότ. 3.4.1.4) (που παρουσιάζεται με τη χρήση της EPR), μαρτυρεί την πραγματοποίηση μηχανισμού αντίδρασης με μεγαλύτερο μήκος διάχυσης σε σχέση με εκείνον που συντελεί στην αδιαλυτοποίηση της τελευταίας. Τα παραπάνω συνηγορούν υπέρ της συμμετοχής και των πολυ(παρα υδροξυστυρενίων) στην αντίδραση αλλαγής διαλυτότητας της ρητίνης (μέσω ενός μηχανισμού που λαμβάνει χώρα παράλληλα με εκείνον που παρουσιάστηκε στο Σχήμα 20), προκειμένου να δικαιολογηθεί η λιθογραφική της συμπεριφορά, όταν μειώνεται δραστικά το ποσοστό των εποξειδικών δακτυλίων.

Προκειμένου να μελετηθεί ο μηχανισμός αυτής της παράλληλης αντίδρασης ελήφθησαν φάσματα υπερύθρου IR της ρητίνης πριν και μετά την έκθεσή της με φως

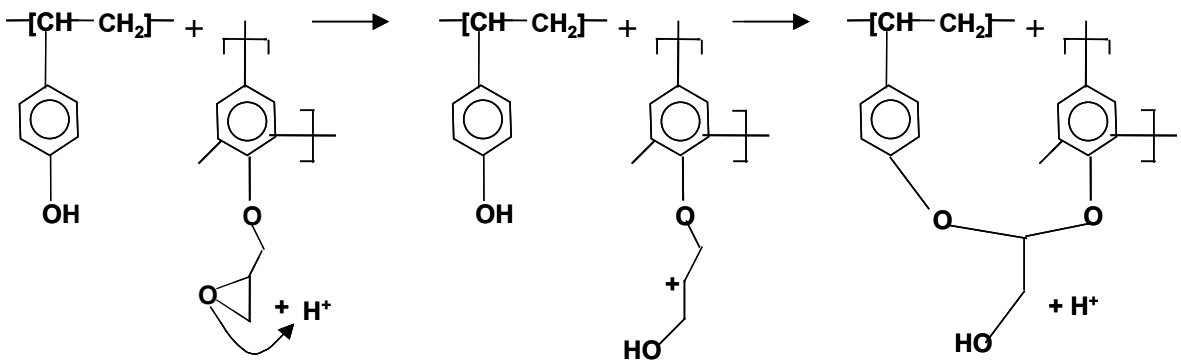
σε κατάλληλη δόση ακτινοβολίας, καθώς και μετά τη θερμική κατεργασία, που ακολουθεί την έκθεση. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 101.



Σχήμα 101: Φάσματα διαπερατότητα IR υδατοδιαλυτής ρητίνης χημικής ενίσχυσης ADEPR με αναλογία συστατικών 17:83 % (epnov:phs) μετά από κάθε λιθογραφικό στάδιο. Συγκεκριμένα, ελήφθησαν φάσματα μετά από τη θέρμανση που ακολουθεί την επίστρωση (PAB) στους 110^{o}C για 5min, μετά από έκθεση (EXPOSURE) με φως μέσω φίλτρου για 75 sec (όταν η λιθογραφικά χρησιμοποιούμενη δόση είναι περίπου 15sec) και τέλος μετά από τη θερμική κατεργασία μετά την έκθεση (PEB), που έγινε στους 110^{o}C για 5min. Οι δύο περιοχές συχνοτήτων διαχωρίστηκαν με σκοπό να μεγεθυνθούν οι κορυφές που παρουσιάζουν πρακτικό ενδιαφέρον (3330-3450 cm^{-1}: δόνηση τάσης του δεσμού O-H και 1265cm^{-1} δόνηση τάσης του δεσμού C-O του εποξειδικού δακτυλίου).

Στα φάσματα του Σχήματος 101 (α) και 101 (β) φαίνεται ότι μετά την έκθεση και τη θέρμανση που ακολουθεί δεν παρουσιάζονται εμφανείς διαφορές σε σχέση με το μη εκτεθημένο υλικό. Σίγουρα όμως δεν λαμβάνει χώρα αύξηση του ποσοστού των υδροξυλομάδων της ρητίνης ADEPR μετά την έκθεση και θέρμανση, όπως προκύπτει από την παρατήρηση των κορυφών στα 3330-3450cm^{-1} (η οποία οφείλεται στη δόνηση τάσης του δεσμού O-H) και στα 1350cm^{-1} (που αντιστοιχεί σε δόνηση κάμψης του ίδιου δεσμού). Η παραπάνω παρατήρηση έρχεται σε αντιδιαστολή με το γεγονός ότι ο μηχανισμός αντίδρασης της EPR, που προβλέπει αδιαλυτοποίηση μέσω του ανοίγματος μέρους των εποξειδικών δακτυλίων του πολυμερούς, έχει ως συνέπεια τη δημιουργία υδροξυλομάδων σε θέσεις εποξειδικών δακτυλίων που άνοιξαν, κάτι που συνεπάγεται την αύξηση των κορυφών του φάσματος που οφείλονται στις υδροξυλομάδες, όπως έχει επιβεβαιωθεί και πειραματικά [97].

Σημειώνεται ότι η μείωση του ποσοστού των εποξειδικών δακτυλίων διαπιστώνεται στο Σχήμα 101 (β) με την ελάττωση της έντασης της κορυφής στα 1265cm^{-1} που οφείλεται σε δόνηση τάσης του δεσμού C-O του εποξειδικού δακτυλίου.



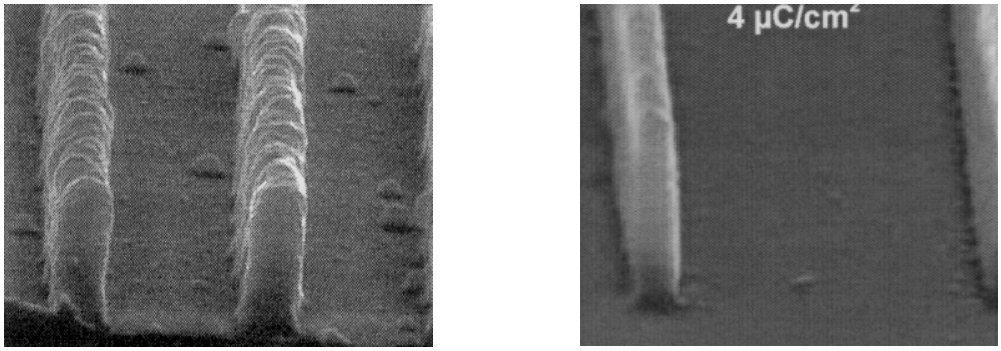
Σχήμα 102: Επιπρόσθετος μηχανισμός αντίδρασης χημικής ενίσχυσης της υδατοδιαλυτής ρητίνης ADEPR, στην οποία το φωτοχημικά παραγόμενο οξύ δρα ως καταλύτης, με συμμετοχή του πολυ(παρα υδροξυστυρενίου).

Οι προηγούμενες παρατηρήσεις συνιστούν ότι παράλληλα με το μηχανισμό δημιουργίας διασταυρώσεων πλέγματος μεταξύ γειτονικών μορίων της εποξειδωμένης νεολάκας (Σχήμα 20), λαμβάνει χώρα αντίδραση που οδηγεί σε μείωση των φαινολικών υδροξυλομάδων του πολυ(παρα υδροξυστυρενίου) με παράλληλη δημιουργία ίσου

αριθμού αλκοολικών υδροξυλομάδων (Σχήμα 102) και μείωση των εποξειδικών δακτυλίων της νεολάκας, πιθανώς μέσω διασύνδεσης μορίων των δύο διαφορετικών πολυμερών της ρητίνης. Στην αντίδραση αυτή το οξύ δρα ως καταλύτης και δεν ενσωματώνεται σε κάποιο από τα πολυμερικά μόρια, αφού το μήκος διάχυσης αυτής της αντίδρασης πρέπει να είναι σημαντικά μεγαλύτερο σε σχέση με εκείνο της αντίστοιχης αντίδρασης της ρητίνης EPR, όπως εξηγήθηκε παραπάνω.

3.4.1.4: Μικρολιθογραφικά αποτελέσματα.

Τα πρώτα αποτελέσματα μικροδομών, που ελήφθησαν χρησιμοποιώντας μίγματα πολυμερούς εποξειδωμένης νεολάκας και πολυ-υδροξυστυρενίου με μεγάλο βαθμό υδρογόνωσης φαίνονται στο Σχήμα 103 [96]. Τα υλικά αποστάλησαν στο εργαστήριο CSELT στην Ιταλία, για λιθογραφική αξιολόγηση χρησιμοποιώντας ένα σύστημα έκθεσης Leica VB6.

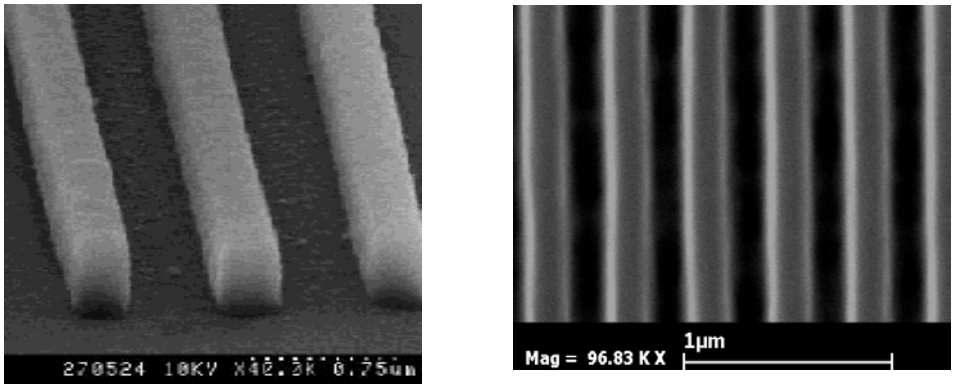


(α) (β)

Σχήμα 103: (α) Γραμμές-διαστήματα 1:2 με διάσταση 150nm και (β) απομονωμένες γραμμές με διάσταση 100nm. Οι εκθέσεις έγιναν μ' ένα σύστημα έκθεσης με δέσμη ηλεκτρονίων Leica VB6 (CSELT), με ενέργεια στα 50KeV, διάμετρο δέσμης 15-25nm και ρεύμα της δέσμης 0.2-0.3nA.

Από το Σχήμα 103 γίνεται φανερή η ικανότητα των υλικών με βάση την ρητίνη ADEPR για αποτύπωση δομών υψηλής διακριτικής ικανότητας. Παράλληλα όμως διαπιστώνεται πρόβλημα τραχύτητας των δομών, ακριβώς όπως και στην περίπτωση της εποξειδικής ρητίνης EPR [92]. Το πρόβλημα αυτό οφειλόταν στο βαθμό

υδρογόνωσης του πολυ(παρα υδροξυστυρενίου), που χρησιμοποιήθηκε στο μίγμα της ρητίνης, αλλά και στο είδος του διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε αρχικά (PGMEA). (Παρατηρήθηκε ότι τα διαλύματα σε PGMEA, μετά την πάροδο χρονικού διαστήματος από την παρασκευή τους παρουσίαζαν διαχωρισμό φάσης των συστατικών τους). Στη συνέχεια ελήφθησαν δομές χρησιμοποιώντας τη ρητίνη με τη βελτιστοποιημένη σύσταση, δηλαδή βασισμένη σε μίγμα πολυμερούς εποξειδωμένης νεολάκας και μερικώς υδρογονωμένου πολυ(παρα υδροξυστυρενίου), διαλυμένα σε γαλακτικό αιθυλεστέρα. Η λιθογραφική αξιολόγηση των υλικών αυτή τη φορά έγινε από την ομάδα του Δρ. Ν. Γλέζου με το σύστημα δέσμης ηλεκτρονίων EBPG-3, που στο μεταξύ είχε εγκατασταθεί στο Ινστιτούτο Μικροηλεκτρονικής. Τα πρώτα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 104, απ' όπου γίνεται φανερό πως το πρόβλημα της τραχύτητας των γραμμών έχει βελτιωθεί σημαντικά [96]. Αυτό φαίνεται να είναι συνέπεια του γεγονότος ότι τα υμένια που παρασκευάστηκαν με τη νέα ρητίνη ήταν περισσότερο ομογενοποιημένα.



(α) (β)

Σχήμα 104: (α) Γραμμές-διαστήματα με διάσταση 300nm-750nm αντίστοιχα και (β) πυκνές γραμμές με διάσταση 200nm. Οι εκθέσεις έγιναν με το σύστημα έκθεσης με δέσμη ηλεκτρονίων EBPG-3. Η ενέργεια της δέσμης ήταν στα 50KeV.

Φαίνεται όμως ότι επιδρά και ο μηχανισμός αντίδρασης που προτάθηκε στο Σχήμα 102 και ο οποίος λαμβάνει χώρα παράλληλα με την αντίδραση αδιαλυτοπίησης της εποξειδικής ρητίνης EPR, που παρουσιάστηκε στο Σχήμα 20.

Το μήκος διάχυσης σ' αυτή την αντίδραση είναι αρκετά μεγαλύτερο από το αντίστοιχο της αντίδρασης μεταξύ μορίων της εποξειδωμένης νεολάκας. Αυτό αναμένεται να έχει

ως συνέπεια τη βελτίωση της τραχύτητας των άκρων των δομών μικρών διαστάσεων ή με άλλα λόγια την επίτευξη καλύτερης διακριτικής ικανότητας από τη ρητίνη. Και αυτό διότι η διάχυση του οξέος σ' αυτήν την περίπτωση μπορεί να ελεγχεί μέσω κυρίως της αλλαγής των παραμέτρων, που σχετίζονται με το στάδιο της θερμικής κατεργασίας μετά την έκθεση (θερμοκρασία και χρόνος θέρμανσης). Αντίθετα στην περίπτωση της EPR φαίνεται ότι έχουμε εξαιρετικά μικρό μήκος διάχυσης [92,198], που σημαίνει πρακτικά ότι το οξύ παγιδεύεται σχεδόν αμέσως μετά την έναρξη της αντίδρασης (cage effect).

Καταλήγουμε λοιπόν ότι η νέα ρητίνη, που βασίζεται σε μίγμα πολυμερούς εποξειδωμένης νεολάκας και πολυ(παρα υδροξυστυρενίου) EPNOV/PHS, παρουσιάζει καταρχήν το πλεονέκτημα της υδατικής εμφάνισης σε σχέση με την EPR που χρειάζεται οργανικό εμφανιστή, και συνεπώς δεν έχει προβλήματα διόγκωσης κατά την εμφάνιση. Η παρουσία μερικώς υδρογονωμένου πολυ(παρα υδροξυστυρενίου) έχει ως συνέπεια να κατασκευάζονται ομογενοποιημένα υμένια, τα οποία δεν παρουσιάζουν πρόβλημα τραχύτητας των δομών που αποτυπώνονται σ' αυτά, όπως συμβαίνει στην περίπτωση της EPR. Στο παραπάνω φαίνεται να συντελεί και ο μηχανισμός αντίδρασης της νέας ρητίνης, που έχει ως συνέπεια να αυξηθεί το μήκος διάχυσης του οξέος που παράγεται κατά την έκθεση και να βελτιωθεί έτσι το πρόβλημα της τραχύτητας των υπομικρονικών δομών. Επιπρόσθετα, η ρητίνη παρουσιάζει μεγάλη ευαισθησία (πχ σε ενέργεια δέσμης ηλεκτρονίων 30KV η δόση που απαιτείται για να εμφανιστούν γραμμές:διάκενα 300nm (1:1) είναι 1.5μC/cm^2), κάτι που, σε συνδυασμό με τα παραπάνω, την καθιστά υποψήφια για λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων (πχ κατασκευή μασκών), αλλά και ακτίνων Χ και ακραίου υπεριώδους.

3.4.2: Οπτικός χαρακτηρισμός υμενίων ρητίνης ADEPR με τη χρήση μετρήσεων διαπερατότητας και την εφαρμογή του μοντέλου των Forouhi-Bloomer.

Οι οπτικές μετρήσεις λεπτών οργανικών υμενίων χρησιμοποιούνται σε αρκετές επιμέρους δραστηριότητες της λιθογραφίας, όπως είναι η μέτρηση του συντελεστή απορρόφησης στα μήκη κύματος έκθεσης των υλικών, του πάχους των υμενίων με τη χρήση ελλειψομέτρου, οι φασματοσκοπικές μετρήσεις (υπερύθρου και υπεριώδους) για τη διαπίστωση χημικών αλλαγών στο υλικό [199]. Στις παραπάνω περιπτώσεις το πάχος του υλικού και ο δείκτης διάθλασής του διαφέρουν για κάθε υλικό και για κάθε υμένιο και μετρώνται με τη χρήση κατάλληλης, ξεχωριστής για κάθε παράμετρο μεθόδου (για παράδειγμα, μπορεί καταρχήν να μετρηθεί το πάχος του υμενίου με τη χρήση προφιλομέτρου και στη συνέχεια, με δεδομένη την τιμή του πάχους, μπορεί να γίνει η μέτρηση του δείκτη διάθλασης με το ελλειψόμετρο).

Από την άλλη μεριά, η περιοχή του φάσματος του υλικού όπου παρουσιάζει μικρή απορρόφηση (αυτή η περιοχή για την πλειοψηφία των ρητινών λιθογραφίας υψηλής διακριτικής ικανότητας αντιστοιχεί σε μήκη κύματος του ορατού φάσματος του φωτός) αγνοείται από τους λιθογράφους, αφού η παρουσία κροσσών συμβολής (interference fringes) καθιστά επίπονο τον υπολογισμό του συντελεστή απορρόφησης και του δείκτη διάθλασης σ' αυτή την περιοχή. Σημειώνεται ότι ο συντελεστής απορρόφησης και ο δείκτης διάθλασης δεν παραμένουν σταθεροί αλλά μεταβάλλονται με το μήκος κύματος. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως διασπορά του μιγαδικού δείκτη διάθλασης.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας αποφασίστηκε η εφαρμογή του μοντέλου των Forouhi-Bloomer (FB), το οποίο καταστρώθηκε για να περιγράψει τη διασπορά του δείκτη διάθλασης σε ανόργανα μονωτικά στερεά [200], προκειμένου να υπολογιστεί το πάχος και παράλληλα η μεταβολή του πραγματικού και του φανταστικού μέρους του δείκτη διάθλασης υμενίων ρητίνης ADEPR με το μήκος κύματος του φωτός. Τα παραπάνω μπορούν να επιτευχθούν, χρησιμοποιώντας μόνο μετρήσεις διαπερατότητας [201]. Αυτή η μέθοδος είχε ήδη εφαρμοστεί επιτυχώς σε περιπτώσεις υμενίων πολυκρυσταλλικού πυριτίου και οξειδίου του κασσιτέρου (SnO_2), που επιστρώθηκαν με τη χρήση της μεθόδου εναπόθεσης από ατμό (Chemical Vapor Deposition, CVD) [202,203].

Η μέθοδος συνίσταται στη δημιουργία θεωρητικών φασμάτων και στη συνέχεια στο "ταίριασμα" (fitting) των φασμάτων αυτών με τα πειραματικά. Το "ταίριασμα"

επιτυγχάνεται μεταβάλλοντας τις παραμέτρους που καθορίζουν τη διασπορά του μιγαδικού δείκτη διάθλασης και το πάχος του υμενίου, κάνοντας χρήση μεθόδων παλινδρομικής ανάλυσης [204], μέχρι να επιτευχθεί ελαχιστοποίηση της ποσότητας:

$$f=\frac{1}{N}\Sigma\{\frac{T_{\theta\epsilon\omega\rho\eta\tau\iota\kappa\acute{o}}-T_{\pi\epsilon\iota\rho\alpha\mu\alpha\tau\iota\kappa\acute{o}}}{0.1\,T_{\pi\epsilon\iota\rho\alpha\mu\alpha\tau\iota\kappa\acute{o}}})^2 \qquad (26)$$

Όπου N=ο αριθμός των σημείων στα οποία έγινε η ελαχιστοποίηση (περίπου 300 σημεία σε απόσταση 5nm μεταξύ τους), $T_{\Theta\epsilon\omega\rho\eta\tau.}$ και $T_{\Pi\epsilon\iota\rho\alpha\mu.}$ οι θεωρητικές και πειραματικές τιμές της διαπερατότητας αντίστοιχα (το Πρόγραμμα Ελαχιστοποίησης του Φάσματος στο Ορατό-Υπεριώδες παρουσιάζεται στο παράρτημα Δ). Με άλλα λόγια ο υπολογιστής μεταβάλλει τη διασπορά του δείκτη διάθλασης και το πάχος του υμενίου μέχρι το θεωρητικό φάσμα να συμπέσει με το πραγματικό.

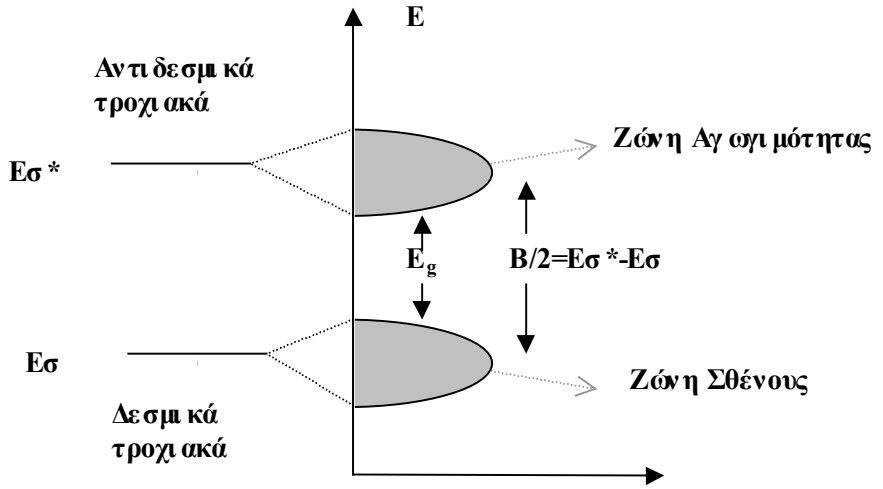
Η δημιουργία των θεωρητικών φασμάτων γίνεται με τη χρήση δύο μοντέλων: του οπτικού και του φυσικού (τα μοντέλα περιγράφονται αναλυτικά στις ενότητες που ακολουθούν). Το οπτικό μοντέλο παράγει το φάσμα των κροσσών συμβολής από ένα σύστημα ενός λεπτού υμενίου πάνω σ' ένα παχύτερο υπόστρωμα. Το φυσικό μοντέλο δίνει τη διασπορά του μιγαδικού δείκτη διάθλασης του υμενίου συναρτήσει ορισμένων παραμέτρων. Στην εργασία αυτή επιλέγη το φυσικό μοντέλο Forouhi-Bloomer (FB), διότι οι πέντε παράμετροί του συνδέονται άμεσα με τις ηλεκτρονικές καταστάσεις στα υμένια. Έτσι το "ταίριασμα" του θεωρητικού φάσματος με το πειραματικό μας δίνει τις πέντε παραμέτρους του FB και το πάχος του υμενίου. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται όχι μόνο ο προσδιορισμός του πάχους και του δείκτη διάθλασης του υμενίου, αλλά λαμβάνεται επίσης και μία εικόνα των ηλεκτρονικών καταστάσεών του.

Η επιλογή της συγκεκριμένης ρητίνης για την εφαρμογή της μεθόδου για πρώτη φορά σε υμένια οργανικών υλικών έγινε, εξαιτίας της ιδιότητάς της να αποτελείται από πολυμερική βάση δύο συστατικών η αναλογία των οποίων μπορεί να μεταβάλλεται με ταυτόχρονη αλλαγή των φασμάτων διαπερατότητας του υλικού.

Καταγράφηκαν φάσματα διαπερατότητας ρητίνης με διαφορετικές αναλογίες συστατικών και κάθε φορά προσαρμόζονταν σε αυτά θεωρητικά φάσματα που δημιουργήθηκαν με την εφαρμογή του μοντέλου (FB). Η ταύτιση θεωρητικών και πειραματικών αποτελεσμάτων οδήγησε στον υπολογισμό των παραμέτρων του μοντέλου και τελικά στη μέτρηση του πάχους και του δείκτη διάθλασης N= n-ik (του πραγματικού μέρους, n, και του φανταστικού μέρους, k) της ρητίνης, για κάθε αναλογία των συστατικών της.

3.4.2.1: Θεωρητική παρουσίαση του μοντέλου των Forouhi-Bloomer (FB).

Το φυσικό μοντέλο που χρησιμοποιείται από τους Forouhi-Bloomer, για να προσομοιώσει τη διασπορά του δείκτη διάθλασης σε υμένια των υλικών θεωρεί ότι η πυκνότητα των ηλεκτρονικών καταστάσεων ενός άμορφου μονωτικού υλικού περιγράφεται από δύο παραβολικές ζώνες, που διαχωρίζονται από ένα ενεργειακό χάσμα E_g (Σχήμα 105). Αυτές οι ζώνες δημιουργούνται από την πρόσθεση και τη διεύρυνση των μοριακών τροχιακών: η ζώνη σθένους από τα δεσμικά (π) και η ζώνη αγωγιμότητας από τα αντιδεσμικά (π*) τροχιακά.



Σχήμα 105: Καταστάσεις μοριακών τροχιακών $|\sigma\rangle$ και $|\sigma^*\rangle$ (και οι αντίστοιχες ενέργειες Εσ και Εσ*) και ενεργειακές ζώνες στις οποίες μεταπίπτουν, όταν σχηματίζεται το στερεό. Όταν η φωτονική ενέργεια είναι ίση με $h\omega/2\pi$=Εσ*-Εσ η απορρόφηση μεγιστοποιείται.

Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό το πραγματικό και φανταστικό μέρος του δείκτη διάθλασης του στερεού υλικού σε συνάρτηση με την ενέργεια δίνεται από τις σχέσεις που ακολουθούν:

$$n(E)=n_\infty(B_0 E+C_0)/(E^2-BE+C) \quad (27) \quad \text{και}$$

$$k(E)=0, \text{ για } E<E_g \quad (28)$$

$$k(E)=A.(E-E_g)^2/(E^2-BE+C), \text{ για } E> E_g \quad (29)$$

όπου: $B_0=(A/Q).[-(B^2/2)+E_gB-E_g^2+C]$, $C_o=(A/Q).[(E_g^2+C)(B/2)-2E_gC]$,

$Q=(1/2)(4C-B^2)^{1/2}$.

Οι πέντε παράμετροι του μοντέλου FB, που μετεβάλλονται προκειμένου να επιτευχθεί το "ταίριασμα" των θεωρητικών με τα πειραματικά φάσματα, είναι οι:

A, B, C, n_∞, E_g.

Σχετικά με τις παραμέτρους του μοντέλου διευκρινίζεται ότι:

- το n_∞ αντιστοιχεί στο δείκτη διάθλασης του υλικού στις υψηλές ενέργειες,
- το A συνδέεται με τα στοιχεία μήτρας, που αντιστοιχούν στη χωρική αλληλεπικάλυψη των τροχιακών και το χρόνο ζωής, τ, των ηλεκτρονίων που εμπλέκονται στις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις, μέσω της σχέσης $A=\text{const.}(|\langle\pi^*|\times|\pi\rangle|^2/\tau)$,
- το B είναι το διπλάσιο της ενεργειακής απόστασης ανάμεσα στις δεσμικές και αντιδεσμικές καταστάσεις, δηλαδή $B/2=E\sigma^*-E\sigma$,
- το C είναι ίσο με $C=B^2/4+(h/2\pi)^2\gamma^2/4$ και συνδέεται με το B και το χρόνο ζωής τ των ηλεκτρονίων μέσω της σχέσης: $\tau=2\pi.(4C-B^2)^{1/2}/h=2\pi.2Q/h$, όπου h=η σταθερά του Plank (επίσης $\gamma=1/\tau$).

Από τις προηγούμενες σχέσεις γίνεται φανερό ότι, για να δοθεί μία πειστική εικόνα των ηλεκτρονικών καταστάσεων από το μοντέλο FB πρέπει: (α) όλες οι παράμετροί του να είναι θετικές και (β) $B/2>E_g$.

Πρέπει να τονιστεί επίσης ότι οι τιμές των n και k (υπενθυμίζεται ότι το φανταστικό μέρος του δείκτη διάθλασης συνδέεται με το συντελεστή απορρόφησης του υλικού με τη σχέση $\alpha=2\omega k/c$) που λαμβάνονται από τις εξισώσεις (27) και (28), (29) αντίστοιχα συνδέονται μεταξύ τους με τις σχέσεις των Kramers-Kronig. Από την μαθηματική αυτή απαίτηση προκύπτει ότι $Q>0$.

Το μοντέλο FB σχεδιάστηκε για στερεά ανόργανα μονωτικά υλικά, όπου οι δεσμικές και αντιδεσμικές μοριακές καταστάσεις διευρύνονται, σχηματίζοντας δύο ενεργειακές ζώνες. Στην περίπτωση των μοριακών στερεών όμως, όπως είναι οι πολυμερικές ρητίνες, αυτή η διεύρυνση δεν είναι σημαντική και οι ενέργειες E_g και $B/2$ δε διαφέρουν σημαντικά. Επίσης το γ είναι μικρό, αφού ο χρόνος ζωής των ηλεκτρονίων, τ, παίρνει μεγάλες τιμές στα μοριακά στερεά. Από τα παραπάνω συνεπάγεται ότι το Q πλησιάζει πολύ το μηδέν στην περίπτωση των μοριακών στερεών. Τα παραπάνω συμπεράσματα επιβεβαιώθηκαν πειραματικά με την επεξεργασία των φασμάτων ρητινών.

Όταν η ενέργεια E πλησιάσει την τιμή του $B/2=E_{\sigma^*}-E_\sigma$ ο παρανομαστής των εξισώσεων (27) και (29) γίνεται $E^2-BE+C=B^2/4-B^2/2+C=C-B^2/4=(4C-B^2)/4=Q^2$ δηλαδή πλησιάζει πολύ κοντά στο μηδέν, οπότε ο πραγματικός και μιγαδικός δείκτης διάθλασης, n και k,

αντίστοιχα παίρνουν πολύ υψηλές τιμές, αφύσικες για μοριακά στερεά. Αυτό λοιπόν είναι και το όριο εφαρμογής του μοντέλου, το οποίο δηλαδή πρέπει να εφαρμόζεται σε ενέργειες αρκετά μικρότερες από την τιμή B/2, ώστε να δώσει σωστές τιμές για τα n και k. Στην περίπτωση των ανόργανων υμενίων αυτό συμβαίνει πάντα, διότι αυτά αρχίζουν να απορροφούν πολύ πριν η ενέργεια πλησιάσει την τιμή του B/2, επειδή οι ζώνες είναι διευρυμένες και συμβαίνουν πολλές ηλεκτρονικές μεταπτώσεις πολύ πριν φτάσουμε στο μέσο της ζώνης.

Στην περίπτωση των μοριακών στερεών όμως οι ζώνες είναι λεπτές, οι απορροφήσεις μικρές και, όταν η ενέργεια πλησιάζει στο κέντρο των ζωνών τα n και k παίρνουν αφύσικα υψηλές τιμές, όπως εξηγήθηκε παραπάνω. Αυτό είναι εμφανές στα θεωρητικά φάσματα διαπερατότητας, τα οποία τότε εμφανίζουν ασυνήθης κροσσούς συμβολής. Η εμφάνιση τέτοιων κροσσών λοιπόν σε κάποια ενέργεια αποτελεί ένδειξη ότι στην ενέργεια αυτή πραγματοποιούνται ηλεκτρονικές μεταπτώσεις.

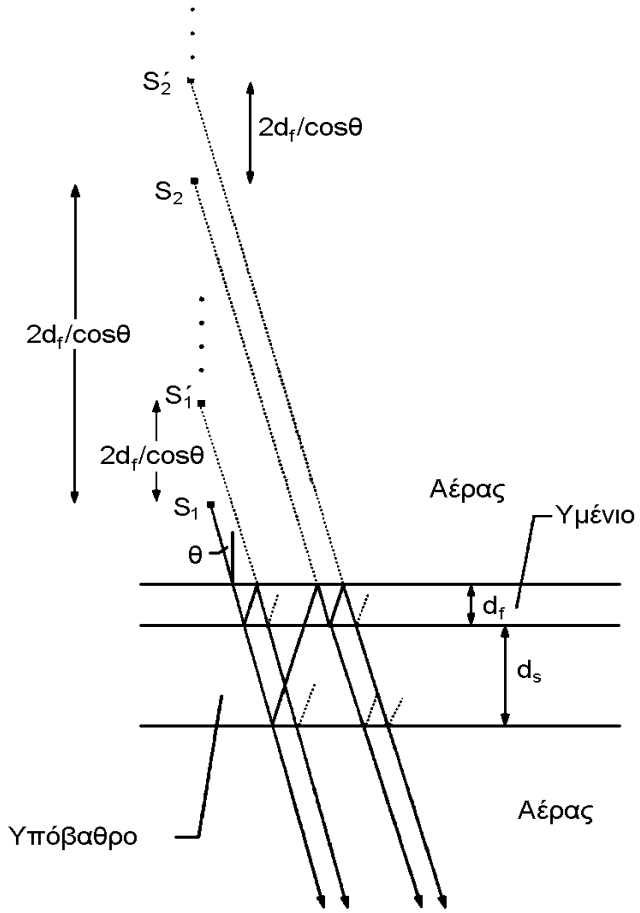
Παρά το γεγονός λοιπόν ότι το μοντέλο FB αποτυγχάνει να υπολογίσει τη διασπορά του δείκτη διάθλασης των μοριακών στερεών στις ενέργειες με τιμές κοντά στην ενεργειακή διαφορά δεσμικής και αντιδεσμικής κατάστασης, εξακολουθεί να δίνει σημαντικές πληροφορίες προσδιορίζοντας τις θέσεις, όπου εμφανίζονται τέτοιες καταστάσεις, αφού σ' αυτές τις θέσεις τα θεωρητικά φάσματα εμφανίζουν ασυνήθης κροσσούς και αποκλείνουν σημαντικά από τα πειραματικά φάσματα, όπως θα δούμε στη συνέχεια.

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι το μοντέλο FB εμπεριέχει σημαντική ποσότητα «φυσικής», σε αντίθεση με άλλα μοντέλα που υπολογίζουν τη διασπορά του δείκτη διάθλασης (τύπος του Cauchy, Sellmeier κλπ), τα οποία βασίζονται σε παραμέτρους που δεν έχουν φυσικό περιεχόμενο. Το παραπάνω παρατίθεται προκειμένου να αιτιολογηθεί η επιλογή του μοντέλου FB στην περίπτωσή μας.

3.4.2.2: Οπτικό μοντέλο χαρακτηρισμού λεπτών υμενίων.

Στην περίπτωση ενός υμενίου, που έχει επιστρωθεί σε υπόστρωμα με άπειρο πάχος σχηματίζονται δύο ομάδες πηγών φωτός (S, S_2', S_2'',… S_1, S_1', S_1'',…), που οφείλονται στις πολλαπλές ανακλάσεις πάνω στις διεπιφάνειες υμενίου-υποστρώματος, όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στο Σχήμα 106. Οι πηγές που ανήκουν σε μία ορισμένη ομάδα είναι σύμφωνες μεταξύ τους, αλλά όχι και με τις πηγές των υπόλοιπων ομάδων,

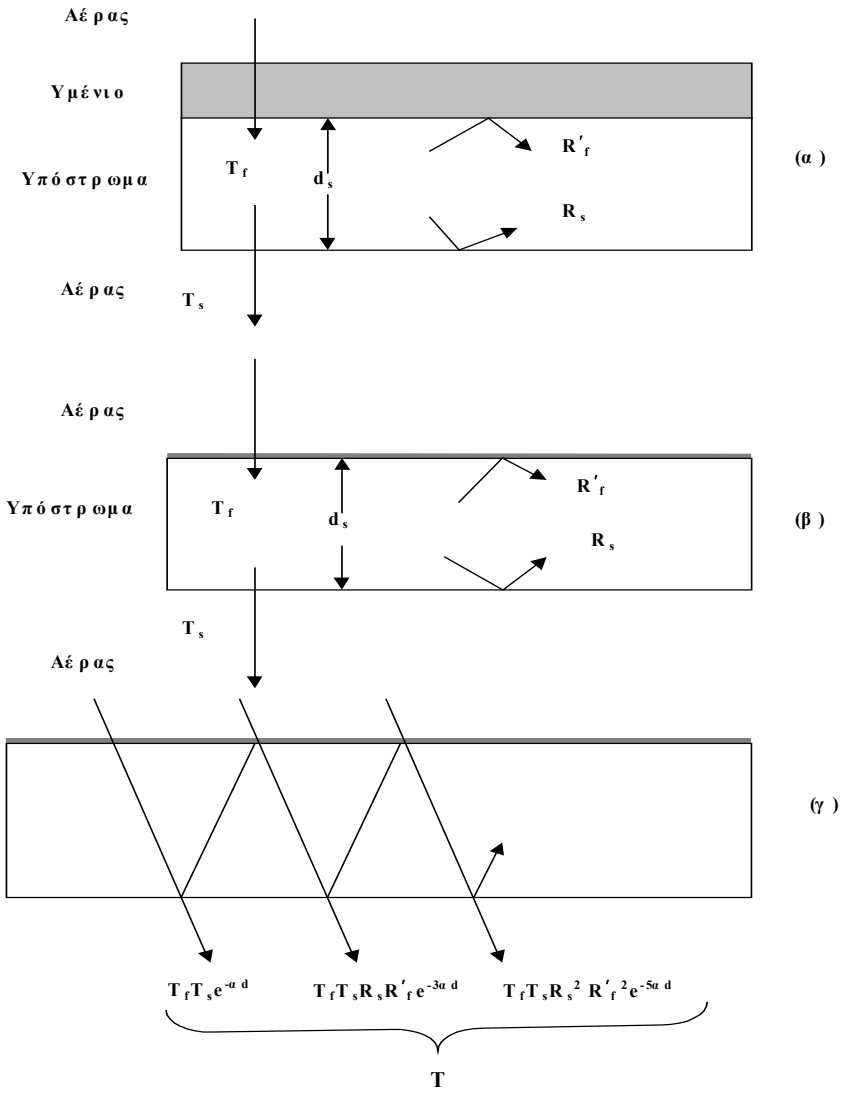
επειδή είναι κοντά η μία με την άλλη και συνεπώς συμβάλλουν με αποτέλεσμα τη δημιουργία κροσσών συμβολής στα φάσματα διαπερατότητας και ανακλαστικότητας.



Σχήμα 106: Στην περίπτωση υμενίου που επιστρώνεται σε υπόστρωμα με άπειρο πάχος οι πολλαπλές ανακλάσεις δημιουργούν δύο ομάδες πηγών φωτός (S, S_2', S_2'',… S_1, S_1', S_1'',…) που είναι σύμφωνες μεταξύ τους.

Στην περίπτωση όμως που το υμένιο έχει επιστρωθεί σε υπόστρωμα με πεπερασμένο πάχος οι πηγές της μιας ομάδας είναι σύμφωνες μεταξύ τους, αλλά όχι και με τις πηγές των υπολοίπων ομάδων, αφού κάθε μέλος μιας ομάδας πηγών απέχει από το αντίστοιχο μέλος μιας άλλης ομάδας απόσταση ίση με το διπλάσιο του πάχους του υποστρώματος (στην περίπτωση της κάθετης πρόσπτωσης του φωτός) όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στο Σχήμα 107. Η απόσταση αυτή είναι πολύ μεγαλύτερη από το μήκος κύματος και θεωρείται συγκρίσιμη με το άνοιγμα του ανιχνευτή και με τη διαδρομή του φωτός μέσα στο όργανο [205]. Αυτό έχει ως συνέπεια το φως που εκπέμπεται από τις πηγές μιας ορισμένης ομάδας να μην συμβάλλει με εκείνο που εκπέμπεται από πηγές άλλης

ομάδας, οπότε η φάση κάθε πηγής παραμένει αναλλοίωτη. Σε αντιδιαστολή, οι εντάσεις των πηγών αθροίζονται.



Σχήμα 107: Το υμένιο μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα σύστημα ενός υμενίου που είναι αναπτυγμένο πάνω σε ημιάπειρο υπόστρωμα. Η διεπιφάνεια υποστρώματος–αέρα βρίσκεται σε απόσταση d_s από τη διεπιφάνεια υμενίου–υποβάθρου. Λόγω της μεγάλης διαφοράς του πάχους του υμενίου από το πάχος του υποστρώματος, το σύστημα μπορεί να αναχθεί στη μελέτη της διέλευσης φωτεινής δέσμης T_f από υπόστρωμα πεπερασμένου πάχους (Σχήμα β). Η δέσμη T_f υπολογίζεται από το πρόβλημα διέλευσης υμενίου αναπτυγμένου πάνω σε ημιάπειρο υπόβαθρο. Η συνολική διαπερατότητα υπολογίζεται με τη μέθοδο των πολλαπλών ανακλάσεων όπως φαίνεται στο Σχήμα γ. Κάθε ένας από τους όρους $T_f T_s e^{-(2n+1)\alpha d}$ θα έπρεπε να πολλαπλασιαστεί με τον όρο φάσης $e^{-2ni\delta}$. Επειδή η πίσω όψη του υποβάθρου είναι τραχεία το δ μηδενίζεται και οι όροι φάσης μπορούν να παραληφθούν.

Στο Σχήμα 107 (α) το σύστημα υμένιο-υπόστρωμα θεωρείται ότι αποτελείται από το φιλμ, το οποίο έχει επιστρωθεί πάνω σε ημιάπειρου πάχους υπόστρωμα και από μια διεπιφάνεια υποστρώματος-αέρα, που βρίσκεται σε απόσταση d_s (=πάχος υποστρώματος) από το φιλμ. Στη διαμόρφωση αυτή το T_f αναφέρεται στο οπτικό σύστημα αέρας-υμένιο-(ημιάπειρο) υπόστρωμα, όταν ακτινοβολείται από την πλευρά του αέρα, το R'_f αναφέρεται στο σύστημα (ημιάπειρο) υπόστρωμα-υμένιο-αέρας, όταν ακτινοβολείται από την πλευρά του υποστρώματος και τα T_s και R_s αναφέρονται στη διεπιφάνεια υποστρώματος-αέρα.

Αυτή η διαμόρφωση μπορεί κατ' επέκταση να περιοριστεί σ' ένα σύστημα δύο διεπιφανειών σε απόσταση d_s όπως φαίνεται στο Σχήμα 107 (β). Η διαπερατότητα T_f και η ανάκλαση R'_f που αφορούν τη διεπιφάνεια υμενίου-υποστρώματος σ' ένα τέτοιο σύστημα υπολογίζονται εύκολα ως συναρτήσεις του πάχους του υμενίου και της διασποράς του δείκτη διάθλασης [206] (βλ. Παράρτημα Δ). Παρόμοια, η διαπερατότητα T_ς και η ανάκλαση R'_ς της διεπιφάνειας υποστρώματος-αέρα εξάγονται από τις εξισώσεις Fresnel και Poynting (βλ. Παράρτημα Δ), ως συναρτήσεις του (μιγαδικού) δείκτη διάθλασης του υποστρώματος. Η διαπερατότητα του συστήματος υμένιο-υπόστρωμα υπολογίζεται αθροίζοντας τις εντάσεις των δεσμών φωτός, που σχηματίζονται μέσα στο υπόστρωμα, όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στο Σχήμα 107 (γ), οπότε παρέχεται από σχέση της μορφής:

$$T=T_fT_se^{-\alpha sds}(1+R_sR'_fe^{-2\alpha sds}+R_s^2R'^2_fe^{-4\alpha sds}+\ldots)=T_fT_se^{-\alpha sds}/1-R_sR'_fe^{-2\alpha sds}. \qquad (30)$$

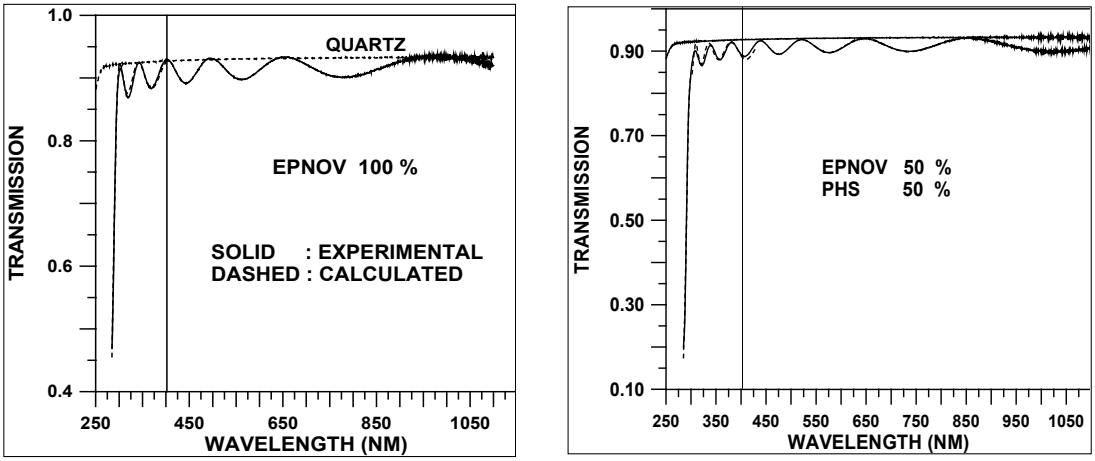
όπου α_s=συντελεστής απορρόφησης του υποστρώματος=$4\pi k_s/\lambda$ (το k_s είναι το φανταστικό μέρος του δείκτη διάθλασης του υποστρώματος και το λ είναι το μήκος κύματος στο κενό) και d_s=το πάχος του υποστρώματος.

3.4.2.3: Εφαρμογή των αρχών του οπτικού και φυσικού μοντέλου στον υπολογισμό της διασποράς του δείκτη διάθλασης και του πάχους υμενίων ρητίνης ADEPR.

Από τα προηγούμενα γίνεται φανερό ότι ο θεωρητικός υπολογισμός του φάσματος διαπερατότητας (με τη χρήση του οπτικού μοντέλου που παρουσιάστηκε ανωτέρω) ενός υμενίου που έχει επιστρωθεί σε υπόστρωμα με πεπερασμένο πάχος γίνεται εύκολα, όταν είναι γνωστή η διασπορά του δείκτη διάθλασης και του πάχους του υμενίου. (Η διασπορά του δείκτη διάθλασης μπορεί να περιγραφεί από το μοντέλο FB, που περιέχει τις παραμέτρους n_∞, A, B, C και E_g. Το πάχος του υμενίου είναι μία επιπλέον

παράμετρος). Στη συνέχεια το «ταίριασμα» των θεωρητικών με τις πειραματικά μετρούμενες τιμές της διαπερατότητας του υμενίου γίνεται μεταβάλλοντας αυτές τις παραμέτρους και οδηγεί στον προσδιορισμό των τιμών των παραμέτρων του μοντέλου FB και κατ' επέκταση της διασποράς του δείκτη διάθλασης και του πάχους του υμενίου.

Στο Σχήμα 108 (α) παρουσιάζεται το πειραματικό και θεωρητικό φάσμα διαπερατότητας (εστιγμένη καμπύλη) που προέκυψε από το μοντέλο προσομοίωσης FB (οι τιμές των παραμέτρων του οποίου φαίνονται στον Πίνακα 22) υμενίου ρητίνης εποξειδωμένης νεολάκας (EPNOV). Επίσης φαίνεται το φάσμα διαπερατότητας του υποστρώματος. Το γεγονός ότι τα μέγιστα του φάσματος της ρητίνης συμπίπτουν με τη διαπερατότητα του χαλαζία (quartz) δείχνουν ότι δεν έχουμε πρόσθετη απορρόφηση λόγω διάχυσης του φωτός, που μπορεί να προκληθεί από σωματίδια μέσα στο υμένιο ή από επιφανειακή τραχύτητα. Την πρόσθετη αυτή απορρόφηση που δε μεταβάλλεται με το μήκος κύματος την προσομοιάσαμε προσθέτοντας έναν συντελεστή k_{bg} στη σχέση (29) που δίνει τη διασπορά του k με την ενέργεια.



Σχήμα 108: Πειραματικά (συνεχής καμπύλη) και θεωρητικά (εστιγμένη καμπύλη) φάσματα διαπερατότητας ρητίνης ADEPR για διαφορετικές αναλογίες των συστατικών πολυμερών της (α) EPNOV 100% και (β) EPNOV 50%/PHS 50%.

Αρχικά η ελαχιστοποίηση της παραμέτρου f του μοντέλου είχε επιχειρηθεί πάνω σε όλο το φάσμα και διαπιστώθηκε ότι στην περιοχή των 400nm (το αρχικό αυτό Σχήμα δεν παρουσιάζεται εδώ) το θεωρητικό φάσμα παρουσιάζει ταλαντώσεις με συνέπεια να αποκλίνει από εκείνο που καταγράφηκε πειραματικά. Αιτία αποτελεί το γεγονός ότι το

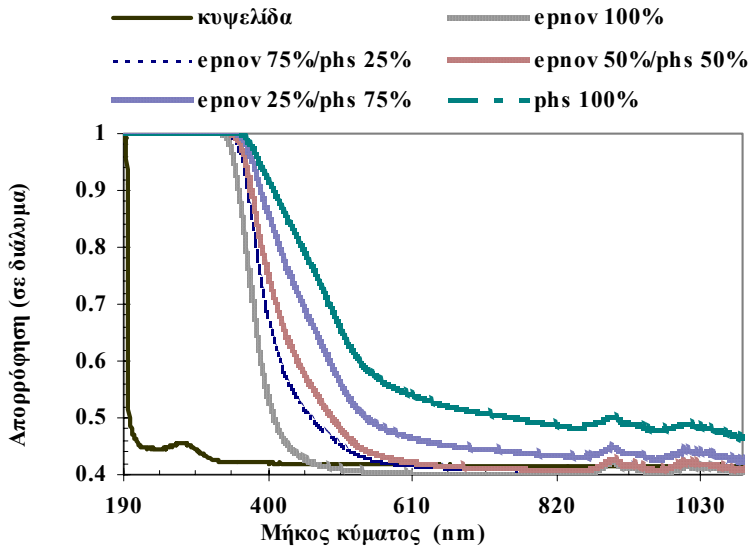
πολυμερές αρχίζει να απορροφά σημαντικά σ' αυτό το μήκος κύματος, όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στο Σχήμα 109, όπου παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης των διαλυμάτων των πολυμερών, που αποτελούν τη βάση της ρητίνης ADEPR, σε διάφορες αναλογίες μεταξύ τους. Τα φάσματα καταγράφηκαν με την τοποθέτηση στην πορεία της δέσμης του οργάνου κυψελίδας, που περιείχε το αντίστοιχο διάλυμα. Στα διαλύματα δεν είχε προστεθεί η φωτοευαίσθητη ουσία (που είναι απαραίτητη για την προετοιμασία της ρητίνης, εφόσον προκαλεί την έναρξη της αντίδρασης χημικής ενίσχυσης).

Πίνακας 22: Τιμές των παραμέτρων του μοντέλου προσομοίωσης FB και πάχη (d σε nm) των υμενίων ρητίνης ADEPR για διάφορες αναλογίες των συστατικών της πολυμερικής βάσης. Οι συμβολισμοί LW, IW και SW αναφέρονται σε μεγάλα, ενδιάμεσα και μικρά μήκη κύματος αντίστοιχα.

Παράμετροι του μοντέλου FB	EPNOV (LW)	EPNOV (SW)	PHS (LW)	PHS (IW)	PHS (SW)
n_∞	1.5291	1.6322	1.5188	1.5881	1.6318
A	0.095258	0.089739	0.071459	0.00511741	0.33016
B (eV)	9.1354	8.9721	9.1465	8.7165	8.0855
Q (eV^2)	0.055295	0.40015	0.063209	0.99982	0.33016
E_g (eV)	4.8647	4.1360	4.8587	4.7250	4.1611
d (nm)	619.30	619.30	1284.1	1284.1	1284.1
k_{bg}	0.0	0.0	0.00052691	0.00046054	0.0015248

Αποφασίστηκε λοιπόν να επαναληφθεί η διαδικασία ελαχιστοποίησης της παραμέτρου f σε καθεμία από τις δύο περιοχές μηκών κύματος, στις οποίες διαχωρίζεται το φάσμα του Σχήματος 108 (α) με την κατακόρυφη ευθεία. Αρχικά η διαδικασία εφαρμόστηκε στην περιοχή των μεγάλων μηκών κύματος (Long Wavelingths, LW), όπου το πολυμερές EPNOV δεν απορροφά (Σχήμα 110), άρα k_{bg}=0. Σ' αυτήν την περιοχή η ταύτιση θεωρητικού και πειραματικού φάσματος ήταν απόλυτη (βλ. Σχήμα 108 (α)), επιτρέποντας τον υπολογισμό του πάχους του υμενίου με μεγάλη ακρίβεια (βλ. Πίνακα 22), όπως επίσης και της διασποράς του πραγματικού μέρους του δείκτη διάθλασης. Στη συνέχεια έγινε επανάληψη της εφαρμογής της μεθόδου στην περιοχή των μικρών

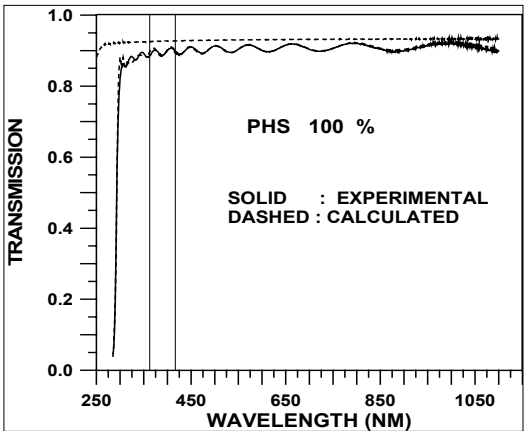
μηκών κύματος (Short Wavelingths, SW), θεωρώντας το πάχος του υμενίου σταθερό και ίσο με την τιμή που υπολογίστηκε στο προηγούμενο βήμα. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 108 (α) και πάλι η ταύτιση των δύο φασμάτων είναι εξαιρετική.



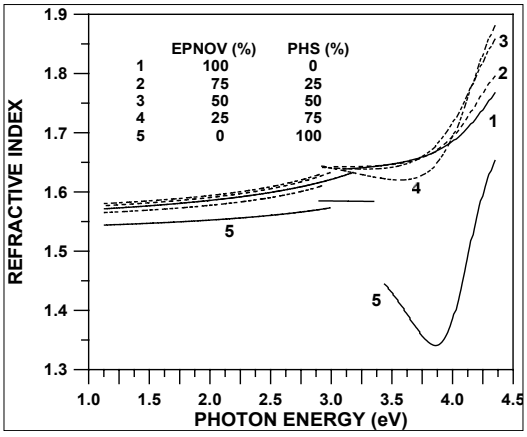
Σχήμα 109: Φάσματα απορρόφησης διαλυμάτων πολυμερών EPNOV και PHS σε διάφορες μεταξύ τους αναλογίες. Στα διαλύματα δεν έχει προστεθεί φωτοευαίσθητη ουσία.

Η ίδια διαδικασία εφαρμόστηκε και για τα υπόλοιπα υμένια (Σχήμα 108 (β)), αλλά για την περίπτωση που το πολυμερές ήταν το PHS 100% (μπορεί κανείς να παρατηρήσει στο Σχήμα 109 τη μεγαλύτερη απορρόφηση του υλικού σε σχέση με τα υπόλοιπα) χρειάστηκε η περιοχή μηκών κύματος να διαιρεθεί σε τρεις υποπεριοχές και να γίνει εφαρμογή της μεθόδου σε καθεμία ξεχωριστά, προκειμένου να επιτευχθεί και πάλι απόλυτη ταύτιση του θεωρητικού με το πειραματικό φάσμα. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 110. Οι ταλαντώσεις του θεωρητικού φάσματος σε μήκος κύματος 320nm περίπου, υποδεικνύουν την παρουσία περισσοτέρων ζωνών απορρόφησης σ' αυτήν την περιοχή. Και σ' αυτή την περίπτωση το πάχος του υμενίου υπολογίστηκε στην περιοχή των μεγάλων μηκών κύματος και χρησιμοποιήθηκε ως δεδομένο στην προσαρμογή των δύο φασμάτων στις άλλες περιοχές μηκών κύματος (μεσαία και μικρά). Σημειώνεται ότι το συγκεκριμένο υμένιο του πολυ-υδροξυστυρενίου εμφανίζει απορρόφηση ακόμα και στα μεγάλα μήκη κύματος (το οποίο είναι εμφανές στο Σχήμα 110, όπου έχουν καταγραφεί τα πειραματικά φάσματα των υλικών), αφού η διαπερατότητά του είναι πάντα μικρότερη από αυτή του δισκίου

χαλαζία, που έχει χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα (Σχήμα 110). Αυτή η μικρή απορρόφηση φαίνεται να οφείλεται στην παρουσία προσμίξεων στο υλικό και δεν παρουσιάζει καμία διασπορά. Για να την προσομοιώσουμε προσθέσαμε στο k, όπως υπολογίζεται από την εξίσωση (29), την ποσότητα k_{bg}, όπως αναφέρθηκε παραπάνω.



Σχήμα 110: Πειραματικά (συνεχής καμπύλη) και θεωρητικά (εστιγμένη καμπύλη) φάσματα διαπερατότητας υμενίου PHS. Το φάσμα χωρίστηκε σε τρεις περιοχές, προκειμένου να επιτευχθεί ικανοποιητική ταύτιση του θεωρητικού με το πραγματικό.



Σχήμα 111: Διασπορά του πραγματικού μέρους του δείκτη διάθλασης μιγμάτων πολυμερών εποξειδωμένης νεολάκας και υδροξυ-στυρενίου σε διάφορες αναλογίες. Στις ενέργειες που εμφανίζονται ασυνέχειες υπάρχουν ζώνες απορρόφησης.

Η εφαρμογή της παραπάνω διαδικασίας σε υμένια με βάση μίγματα των πολυμερών EPNOV και PHS σε διάφορες αναλογίες επέτρεψε τον υπολογισμό του πάχους και της διασποράς του δείκτη διάθλασης των υμενίων, μέσω του υπολογισμού των παραμέτρων του μοντέλου FB που προέκυψαν μετά από την ταύτιση του θεωρητικού με το πειραματικό φάσμα. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα πάχη των υμενίων, που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο που περιγράφτηκε προηγουμένως, συγκρίθηκαν με τις τιμές τους που προσδιορίστηκαν μετά από μετρήσεις με το προφιλόμετρο και η ταύτισή τους ήταν εντυπωσιακή. Θα μπορούσε λοιπόν η εφαρμογή της μεθόδου να δώσει απάντηση στις περιπτώσεις που η μέτρηση του πάχους των φιλμ με άλλους τρόπους

είναι δύσκολη ή ανέφικτη, εξαιτίας της φύσης των υλικών από τα οποία επιστρώνονται τα φιλμ (π.χ. υλικά τα οποία στις συνήθεις θερμοκρασιακές συνθήκες δεν κρυσταλλώνονται).

Στο Σχήμα 111 παριστάνεται γραφικά η διασπορά του πραγματικού μέρους n του δείκτη διάθλασης των υλικών σε συνάρτηση με την ενέργεια Ε των φωτονίων (E=hc/λ, όπου h=η σταθερά του Plank, c=η ταχύτητα του φωτός στο κενό, λ=το μήκος κύματος της φωτεινής ακτίνας) με βάση τις τιμές των παραμέτρων του μοντέλου FB και την εξίσωση (27) του παρόντος κεφαλαίου. Οι τιμές τις ενέργειας, όπου εμφανίζονται ασυνέχειες του δείκτη διάθλασης αντιστοιχούν σε ζώνες απορρόφησης του αντίστοιχου υλικού. Όπως γίνεται φανερό από το Σχήμα 111 για όλα τα υλικά σε ενέργειες αμέσως μεγαλύτερες από εκείνες, όπου εμφανίζονται οι ασυνέχειες ο δείκτης διάθλασης παρουσιάζει μείωση με την αύξηση της ενέργειας. Αυτό είναι ένα ακόμα γεγονός (ανώμαλη διασπορά του δείκτη διάθλασης) που επιβεβαιώνει την παρουσία ζωνών απορρόφησης στα σημεία που εμφανίζονται οι ασυνέχειες των καμπύλων.

ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΓΙΑ ΤΟ ΜΕΛΛΟΝ.

Αντικείμενο της παρούσας διατριβής ήταν η ανάπτυξη νέων υλικών και διεργασιών μικρολιθογραφίας στα πλαίσια της ευρύτερης ερευνητικής δραστηριότητας για διερεύνηση και αξιολόγηση νέων πολυμερικών υλικών για λιθογραφία υψηλής διακριτικής ικανότητας, με στόχο τη σμίκρυνση των διαστάσεων των ΟΚ.

Η κατεύθυνση που ακολουθήθηκε περιελάμβανε α) διερεύνηση πολυμερών με ελαφρά τροποποιημένη δομή σε σχέση με πολυμερή που ήδη χρησιμοποιούνται και β) διαφοροποίηση της σύστασης σύνθετων πολυμερικών υλικών με χρήση κατάλληλων οργανικών προσθέτων ή/και μιγμάτων πολυμερών, με στόχο σε κάθε περίπτωση τη βελτίωση των λιθογραφικών χαρακτηριστικών.

Τα υλικά που προτάθηκαν και αξιολογήθηκαν στη διατριβή αυτή ανήκουν στις δύο κυριότερες κατηγορίες πολυμερικών υλικών που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές μικρολιθογραφίας, δηλαδή στα ακρυλικά και φαινολικά υλικά.

Κοινό χαρακτηριστικό των παρεμβάσεων που έγιναν και στις δύο κατηγορίες υλικών ήταν η εισαγωγή υδρόφιλων ομάδων με στόχο τη διαφοροποίηση των ιδιοτήτων εμφάνισης προς την κατεύθυνση της χρήσης υδατικών εμφανιστών.

Στην περίπτωση των ακρυλικών πολυμερών διερευνήθηκε η χρήση ομοπολυμερών από την τάξη των υδροξυαλκυλεστέρων. Η κύρια έμφαση δόθηκε τελικά στην παρασκευή και αξιολόγηση υλικών με βάση τον πολυ(μεθακρυλικό υδροξυαιθυλεστέρα). Ιδιαίτερη έμφαση επίσης δόθηκε στη δυνατότητα ενίσχυσης της αντίστασης στην εγχάραξη σε ακρυλικά ομοπολυμερή.

Στην περίπτωση των φαινολικών πολυμερών διερευνήθηκε η δυνατότητα τροποποίησης της πολυμερικής σύστασης σε υλικά εποξειδικής βάσης που συμπεριφέρονται ως αρνητικού τόνου μηχανισμού χημικής ενίσχυσης μέσω προσθήκης υδρόφιλων πολυμερών, παραγώγων των πολυ(παρα υδροξυστυρενίων), στη σύστασή τους.

Τα συμπεράσματα από τη μελέτη αυτή περιγράφονται στη συνέχεια:

(α) Υδροξυ-υποκατεστημένα ακρυλικά πολυμερή έχουν κατάλληλη απορρόφηση για χρήση σε υλικά λιθογραφίας για έκθεση στα 193 nm, αλλά και στα 248 nm και δέσμη ηλεκτρονίων. Ομοπολυμερή μεθακρυλικού υδροξυπροπυλεστέρα και μεθακρυλικού

υδροξυαιθυλεστέρα συμπεριφέρονται ως υλικά θετικού τόνου σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις. Η ευαισθησία στην περίπτωση του πολυ(μεθακρυλικού υδροξυαιθυλεστέρα) είναι σημαντικά μεγαλύτερη (επί 10 φορές) σε σύγκριση με το PMMA. Η εμφάνιση μπορεί να γίνει με υδατικούς εμφανιστές και συγκεκριμένα με υδατικά διαλύματα βάσης σε συγκεντρώσεις από 0.26N έως και 0.008N. Δομές υπομικρονικών διαστάσεων έως και 0.25μm ελήφθησαν με λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων και στα 193 nm. Περαιτέρω βελτίωση της διακριτικής ικανότητας περιορίζεται από φαινόμενα διόγκωσης, που οφείλονται στο μεγάλο ποσοστό υδροξυλομάδων στο μόριο του υλικού. Καλύτερα αποτελέσματα λαμβάνονται σε αραιότερους εμφανιστές.

Συνολικά, υλικά με βάση τα ομοπολυμερή αυτά φαίνονται περισσότερο κατάλληλα για εφαρμογή σε κατασκευή μασκών ή σε ειδικού τύπου διαδικασίες, όπως αυτές που απαιτούνται στην κατασκευή μικροσυστημάτων.

Η μελέτη του μηχανισμού αλλαγής διαλυτότητας έδειξε ότι η θετική λιθογραφική συμπεριφορά οφείλεται σε φωτοχημικά εκκινούμενη διάσπαση της κύριας αλυσίδας του πολυμερούς.

(β) Η προσθήκη φωτοπαραγωγού οξέος σε πολυμερικά υλικά μεθακρυλικού υδροξυαιθυλεστέρα οδηγεί σε χημεία διασταύρωσης του πολυμερούς και σε αρνητικού τόνου συμπεριφορά. Η χημεία αυτή διερευνήθηκε για πρώτη φορά στα πλαίσια της παρούσης διατριβής. Η φασματοσκοπική μελέτη οδηγεί στην υποστήριξη μηχανισμού διασταύρωσης που βασίζεται σε οξεοκαταλυόμενη μετεστεροποίηση, με συμμετοχή της υδροξυαιθυλικής ομάδας. Η συμμετοχή και μηχανισμού αιθεροποίησης υποδεικνύεται επίσης από τα φασματοσκοπικά δεδομένα.

Η λιθογραφική αξιολόγηση στην περίπτωση αυτή δείχνει ότι έχουμε υλικό αρνητικού τόνου, ικανοποιητικής ευαισθησίας, τόσο στα 193 nm όσο και σε δέσμη ηλεκτρονίων, όπως αναμένεται λόγω του μηχανισμού χημικής ενίσχυσης. Η εμφάνιση στην περίπτωση αυτή γίνεται είτε σε πολικούς οργανικούς διαλύτες (πχ μεθανόλη, γαλακτικός αιθυλεστέρας) είτε σε μίγματα οργανικών διαλυτών με νερό (μεθανόλη:νερό σε αναλογίες από 1:1 έως 1:3).

Φαινόμενα διόγκωσης παρατηρήθηκαν και σε αυτήν την περίπτωση, περιορίζοντας τη διακριτική ικανότητα στην περιοχή των 0.8-1.0 μm.

Η εργασία αυτή όμως αποτέλεσε τη βάση για ανάπτυξη νέου ακρυλικού συμπολυμερούς από συνάδελφο της ίδιας ερευνητικής ομάδας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», όπου ο μεθακρυλικός υδροξυαιθυλεστέρας χρησιμοποιείται για την

επίτευξη της χημείας διασταύρωσης ενώ άλλες ομάδες χρησιμοποιούνται για την επίτευξη υδατικής εμφάνισης και αντιμετώπιση του φαινομένου διόγκωσης.

(γ) Προκειμένου να βελτιωθεί η φτωχή αντίσταση των ακρυλικών πολυμερών κατά την εγχάραξή τους με πλάσμα αρχικά διερευνήθηκε η επίδραση της προσθήκης σε διαλύματα ακρυλικών πολυμερών απλών αρωματικών και κυκλοαλειφατικών ουσιών σε ορισμένες αναλογίες. Διαπιστώθηκε βελτίωση του ρυθμού εγχάραξης των υλικών, κυρίως όταν σ' αυτά προστίθενται αρωματικές ουσίες, παράγωγες του ανθρακενίου. Παράλληλα, πιστοποιήθηκε η δυνατότητα των νέων υλικών (πολυμερές+πρόσθετη ουσία) για λιθογραφική συμπεριφορά, χωρίς ιδιαίτερη μείωση της ευαισθησίας τους, λόγω της προσθήκης της αρωματικής ουσίας. Αποφασίστηκε όμως ότι η βελτίωση του ρυθμού εγχάραξης των πολυμερών δεν ήταν η επιθυμητή, ενώ το ποσοστό της ουσίας στο διάλυμα του πολυμερούς δεν ήταν δυνατό να αυξηθεί, εξαιτίας της υψηλής απορρόφησης των αρωματικών δακτυλίων στη φασματική περιοχή, που μας ενδιαφέρει. Παράλληλα, παρατηρήθηκε ότι οι ουσίες αυτές παρουσίαζαν περιορισμένη θερμική αντοχή

Για τους παραπάνω λόγους αποφασίστηκε η σύνθεση νέων μικτών ουσιών, που στο μόριό τους περιείχαν κυρίως ανθρακένια και αδαμαντάνια, με στόχο τη μείωση της απορρόφησης των μορίων τους. Τα αποτελέσματα ήταν ιδιαίτερα υποσχόμενα, όταν τα νέα υλικά προστέθηκαν σε διαλύματα ακρυλικών πολυμερών σε ορισμένες αναλογίες. Διαπιστώθηκε μεγάλη αύξηση της αντίστασης κατά την εγχάραξη των πολυμερών, ενώ η απορρόφηση παρέμεινε σε χαμηλά επίπεδα. Τέλος, η θερμική αντοχή των υλικών ήταν αρκετά καλή, ώστε να επιτρέπει τη θέρμανση των ακρυλικών πολυμερών πριν την έκθεση σε υψηλή θερμοκρασία, που είναι απαραίτητη για την επίτευξη καλύτερων λιθογραφικών αποτελεσμάτων.

(δ) Παρουσιάστηκε νέα αρνητικού τόνου ρητίνη για λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων, ακτίνων Χ και ακραίου υπεριώδους (13nm), η οποία βασίζεται σε μίγμα πολυμερών εποξειδωμένης νεολάκας και παρα υδροξυστυρενίου. Πρόκειται για ρητίνη υψηλής ευαισθησίας και αντίθεσης, με αυξημένη αντίσταση κατά την εγχάραξη με πλάσμα και με το πλεονέκτημα της υδατικής εμφάνισης. Παρατηρήθηκαν όμως προβλήματα στη διάρκεια της λιθογραφικής της διεργασίας (υπόλειμμα από το υμένιο στις περιοχές που δεν εκτέθηκαν σε ακτινοβολία, ανομοιογενείς άκρες των δομών με μικρές διαστάσεις), τα οποία τελικά επιλύθηκαν με τη χρήση μερικώς υδρογονωμένου πολυ(παρα υδροξυστυρενίου). Ο μηχανισμός αντίδρασης αδιαλυτοποίησης της ρητίνης εξήχθη κυρίως με τη χρήση φασματοσκοπίας υπερύθρου, οπότε και διαπιστώθηκε η συμμετοχή

και των αρωματικών υδροξυλίων του πολυ(παρα υδροξυστυρενίου) στη δημιουργία σταυροδεσμών. Με την εφαρμογή θεωρητικού μοντέλου οπτικής, βασισμένου στη θεωρία των Forouhi-Bloomer, μετρήθηκαν παράμετροι όπως το πάχος και ο δείκτης διάθλασης των υμενίων με βάση την προηγούμενη ρητίνη. Το «ταίριασμα» των θεωρητικών φασμάτων, που παρήχθησαν, με τα πειραματικά φάσματα, που καταγράφησαν, είχε ως συνέπεια τον προσδιορισμό των παραμέτρων του μοντέλου, και έπειτα του πάχους και της διασποράς του δείκτη διάθλασης των υμενίων, χωρίς να χρειάζεται οποιαδήποτε άλλη μέτρηση για τον προσδιορισμό τους. Με την παραπάνω μέθοδο, τέλος, λαμβάνεται μια σαφής εικόνα των ηλεκτρονικών καταστάσεων των υμενίων, κάτι που χρησιμοποιείται π.χ. για την ανακάλυψη τυχόν προσμίξεων σε αυτά.

(ε) Τέλος πρέπει να σημειωθεί ότι τόσο η μεθοδολογία χρήσης φασματοσκοπίας μάζας που αναπτύχθηκε για τη μελέτη χημικών αντιδράσεων σε λιθογραφικά υλικά, όσο και η μεθοδολογία οπτικών χαρακτηρισμών λεπτών υμενίων έχουν σημαντικά στοιχεία πρωτοτυπίας και εφαρμόζονται για πρώτη φορά στη μελέτη λιθογραφικών διεργασιών και υλικών.

Ανακεφαλαιώνοντας, στο σημείο αυτό κρίνεται σκόπιμο να επαναλάβουμε ότι ο βασικός στόχος αυτής της διατριβής ήταν η ανάπτυξη νέων ή η τροποποίηση ήδη γνωστών υλικών μικρολιθογραφίας με τη δυνατότητα της εμφάνισης σε υδατικό διάλυμα βάσης. Οι υδατικοί εμφανιστές δίνουν τη δυνατότητα για περισσότερο ελεγχόμενη εμφάνιση, χωρίς προβλήματα διόγκωσης, και είναι αποδεκτοί για περιβαλλοντικούς λόγους. Η υδατική εμφάνιση επετεύχθη τόσο στην περίπτωση των υλικών με βάση υδροξυ αλκυλεστέρες, για λιθογραφία θετικού τόνου, όσο και στην περίπτωση των υλικών με βάση μίγματα πολυμερών εποξειδωμένης νεολάκας και παρα υδροξυστυρενίων, για λιθογραφία αρνητικού τόνου. Στην περίπτωση των χημικά ενισχυμένων ρητινών με βάση υδροξυ αλκυλεστέρες, για λιθογραφία αρνητικού τόνου, απαιτήθηκε οργανικός εμφανιστής (μεθανόλη) αραιωμένος με νερό, ενώ χρησιμοποιήθηκε νερό και για την έκπλυση μετά την εμφάνιση.

Για όλες τις κατηγορίες των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν διερευνήθηκε και διαπιστώθηκε η δυνατότητα νέων φωτοχημικών μηχανισμών απεικόνισης.

Τέλος, προτάθηκαν τρόποι βελτίωσης της αντίστασης των φωτοπολυμερικών υλικών που μελετήθηκαν κατά την εγχάραξή τους με πλάσμα αερίων.

Προοπτικές για τη συνέχιση της ερευνητικής δραστηριότητας σε τομείς που μελετήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής, με βάση τη γνώση και την εμπειρία που προέκυψε, έχουν δημιουργηθεί στις εξής περιοχές:

(α) Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας σχετικά με τη δυνατότητα λιθογραφικής συμπεριφοράς θετικού τόνου και το μηχανισμό εμφάνισης φωτοπολυμερικού υλικού με βάση πολυ(μεθακρυλικό υδροξυαιθυλεστέρα), που παρουσιάζει προβλήματα διόγκωσης στον εμφανιστή, λόγω του μεγάλου ποσοστού των υδροξυλομάδων στο μόριό του, χρησιμοποιήθηκαν από άλλο μέλος της ίδιας ερευνητικής ομάδας για τη σύνθεση πολυμερούς με μικρότερο ποσοστό υδροξυλίων στο μόριό του για να περιοριστεί το πρόβλημα της διόγκωσης. Το φωτοπολυμερικό υλικό που παρασκευάστηκε με βάση το νέο πολυμερές βρέθηκε ότι διαλυόταν σε υδατικό διάλυμα βάσης ακόμα και πριν την έκθεσή του με φως.

Επίσης, τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας για το μηχανισμό αντίδρασης χημικά ενισχυμένης ρητίνης με βάση πολυ(μεθακρυλικό υδροξυαιθυλεστέρα) (PHEMA) χρησιμοποιήθηκαν από άλλο μέλος της ίδιας ερευνητικής ομάδας για τη σύνθεση συμπολυμερούς που περιέχει το μονομερές (HEMA) για να επιτευχθεί η χημική αντίδραση που επιφέρει αλλαγή στη διαλυτότητα του υλικού μετά την έκθεσή του. Το φωτοπολυμερικό υλικό που παρασκευάστηκε με βάση το νέο συμπολυμερές παρουσιάζει ιδιαίτερα υψηλή ευαισθησία και αντίθεση και το πλεονέκτημα της υδατικής εμφάνισης.

(β) Καινούργιες χημικές και φυσικοχημικές προσεγγίσεις για φωτο/ακτινοπολυμερικά υλικά, των οποίων η δυνατότητα χρησιμοποίησης στην οπτική, ηλεκτρονική κλπ λιθογραφία αποφασίζεται μετά από σφαιρική μελέτη των φυσικοχημικών τους παραμέτρων (θερμικές ιδιότητες, φάσματα απορρόφησης, χημεία αλλαγής διαλυτότητας, ρυθμός εγχάραξης, οπτικές ιδιότητες, είδος εμφανιστή).

(γ) Μελέτη και εξαγωγή των μηχανισμών των φωτοχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την ακτινοβόληση των υλικών, κυρίως καθώς οδεύουμε σε όλο και μικρότερα μήκη κύματος, οπότε παράλληλα με τον κύριο μηχανισμό αντίδρασης πραγματοποιούνται και άλλοι δευτερεύοντες μηχανισμοί και κυρίως απευθείας φωτοδιάσπαση (photoablation) τμημάτων της πολυμερικής αλυσίδας. Η γνώση αυτών των μηχανισμών θεωρείται υψίστης σημασίας, προκειμένου να προβλεφθούν τα πτητικά προιόντα που παράγονται μέσω τέτοιων διεργασιών και να προστατευθούν οι ιδιαίτερα ευαίσθητοι και τεράστιου κόστους φακοί των συστημάτων έκθεσης σ' αυτά τα μήκη κύματος από τη λεγόμενη «οπτική μόλυνση». Η μελέτη των μηχανισμών των

αντιδράσεων μπορεί να γίνεται με συνδυασμό διαφόρων μεθόδων φασματοσκοπίας, όπως φασματοσκοπίας μάζας, υπερύθρου και υπεριώδους/ορατού, παρέχοντας έτσι όσο το δυνατόν ακριβή και αξιόπιστα αποτελέσματα.

(δ) Η εμπειρία που αποκτήθηκε με τη μελέτη της θεωρίας των μοριακών τροχιακών θα μπορούσε να βρει εφαρμογή στον τομέα των πολυμερικών υλικών, που παρουσιάζουν ηλεκτρική αγωγιμότητα (πολυμερή με εκτεταμένες συζυγίες διπλών δεσμών στο μόριό τους) με την εξαγωγή των ενεργειακών ζωνών των υλικών αυτών.

Τέτοιου είδους πολυμερή θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στη Μικροηλεκτρονική σε θέσεις ημιαγώγιμων και αγώγιμων υλικών.

(ε) Τέλος, η εφαρμογή του θεωρητικού οπτικού μοντέλου βασισμένου στη θεωρία των Forouhi-Bloomer σε υμένια οργανικών υλικών (για πρώτη φορά) μπορεί να παρέχει τις τιμές του πάχους και του δείκτη διάθλασής τους, κυρίως σε περιπτώσεις που η μέτρησή τους με άλλες μεθόδους παρουσιάζει δυσκολίες, αλλά και να αποκαλύψει την εικόνα των ηλεκτρονικών τους καταστάσεων, δίνοντας χρήσιμες πληροφορίες για τη δομή, την καθαρότητα κτλ των υλικών.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α.

Διαδικασία Κλασμάτωσης του πολυμερούς Epikote 164 (για 300g υλικού).

Α. Διάλυση 300g Epikote 164 σε 1200 ml μεθυλικής ισοβουτυλικής κετόνης (Methyl IsoButyl Ketone, MIBK).

Β. Απομάκρυνση του κλάσματος του πολυμερούς μεγάλου μοριακού βάρους (κεφαλή):

1) Το διάλυμα θερμαίνεται στους 40^{o}C.
2) Προστίθενται 842 ml μεθανόλης (οπότε και παρατηρείται πτώση της θερμοκρασίας στους 30^{o}C). Παράγεται υπόλευκο γαλάκτωμα.
3) Το γαλάκτωμα αφήνεται να κατακαθίσει σε σταθερή θερμοκρασία (θ=21±1^{o}C) για χρονικό διάστημα 4 ημερών, ώστε να γίνει ο διαχωρισμός των φάσεων.
4) Αφού γίνει σαφής διαχωρισμός των δύο φάσεων, η υγρή φάση αποχωρίζεται σε άλλο ποτήρι ζέσεως. Λαμβάνεται ιδιαίτερη μέριμνα, ώστε να μην αναμιχθεί η στερεή φάση (πολυμερές μεγάλου μοριακού βάρους) με την υγρή, παρεμποδίζοντας έτσι το διαχωρισμό μέσω της απομάκρυνσης της υγρής φάσης.
5) Η στερεή φάση ζυγίζεται μετά από εξάτμιση του διαλύτη για τον έλεγχο της επιτυχίας του διαχωρισμού.

Γ. Απομάκρυνση του κλάσματος του πολυμερούς μικρού μοριακού βάρους (ουρά).

1) Στην υγρή φάση προστίθενται 1200 ml μεθανόλης. Παράγεται υπόλευκο γαλάκτωμα.
2) Το μίγμα αφήνεται σε ηρεμία για 4 ημέρες σε σταθερή θερμοκρασία (21±1^{o}C), ώστε να γίνει διαχωρισμός φάσεων.

Δ. Λήψη του κλάσματος του πολυμερούς μέσου μοριακού βάρους (καρδιά).

1) Αφού γίνει σαφής διαχωρισμός των δύο φάσεων, η υγρή φάση αποχωρίζεται σε άλλο ποτήρι ζέσεως.
2) Η υγρή φάση είναι το πολυμερές μικρού μοριακού βάρους. Αφήνεται να εξατμιστεί ο διαλύτης και φυλάσσεται.
3) Η στερεή φάση, δηλαδή το πολυμερές μέσου μοριακού βάρους συλλέγεται σε ύαλο ωρολογίου και αφήνεται, για να εξατμιστεί το μεγαλύτερο μέρος του

διαλύτη. Στη συνέχεια το πολυμερές που απομένει (μέσου μοριακού βάρους) ξηραίνεται σε φούρνο στους 60^{o}C υπό κενό (αν παραμείνουν ίχνη διαλύτη στο στερεό επιδρούν αρνητικά στη διεργασία της λιθογραφίας).

4) Τέλος, ζυγίζεται το πολυμερές μέσου μοριακού βάρους, που προέκυψε. Το βάρος του συνήθως αντιστοιχεί περίπου στο 50% του αρχικού βάρους.

Μετά την κλασμάτωση το πολυμερές μέσου μοριακού βάρους είναι έτοιμο να χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή ρητίνης χημικής ενίσχυσης γνωστής ως EPR. Για το λόγο αυτό διαλύεται σε διαλύτη PGMEA σε κατάλληλη περιεκτικότητα και στο διάλυμα προστίθεται επιπλέον ποσότητα φωτοευαίσθητης ουσίας.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β.

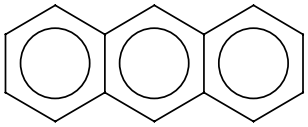
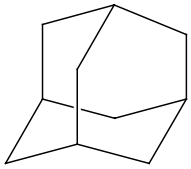
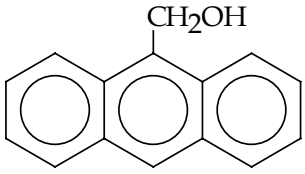
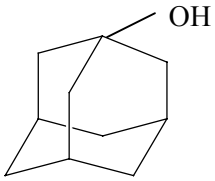
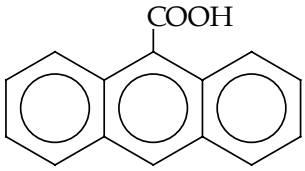
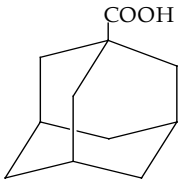
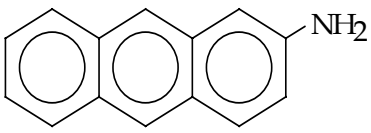
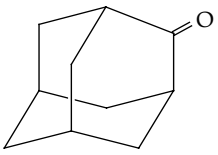
Προσδιορισμός της περιοχής τιμών δ ενός πολυμερούς σε μια ομάδα διαλυτών.

1-2 γραμμάρια πολυμερούς τοποθετούνται σε δοκιμαστικό σωλήνα και στη συνέχεια προστίθεται μια ποσότητα διαλύτη της ομάδας που μας ενδιαφέρει. Η ποσότητα του διαλύτη καθορίζεται από τις συνηθισμένες απαιτήσεις της εφαρμογής για ανάλογα διαλύματα. Το μίγμα θερμαίνεται υπό ανάδευση και εξετάζεται στη συνήθη θερμοκρασία. Το σύστημα διαλύτη-πολυμερούς θεωρείται σαν πλήρως συμβιβαστό, όταν το προϊόν της εν θερμώ αναμίξεως είναι μονοφασικό στη συνήθη θερμοκρασία και δεν παρουσιάζει νεφώσεις, από διογκωμένα σωματίδια πολυμερούς. Η πορεία επαναλαμβάνεται με ένα πρόγραμμα επιλογής διαλυτών, μέχρι να καθοριστούν οι οριακοί διαλύτες για τους οποίους παρατηρείται πλήρης συμβιβαστότητα. Με αυτόν τον τρόπο υπολογίζεται η περιοχή τιμών της παραμέτρου δ για τη συγκεκριμένη ομάδα διαλυτών.

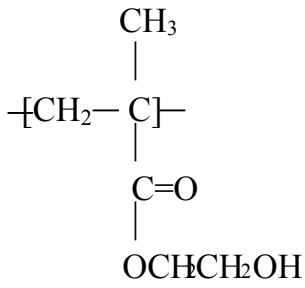
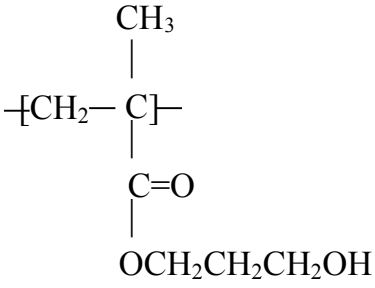
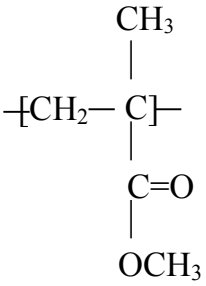
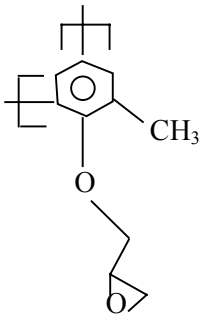
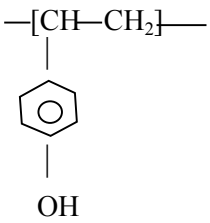
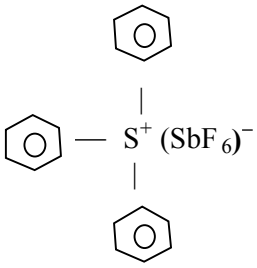
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ.

Δομές πολυμερών –φωτοευαισθητοποιητών.

Μοριακοί τύποι αρωματικών και κυκλοαλειφατικών ουσιών, που προστέθηκαν σε ακρυλικά πολυμερικά υλικά με σκοπό τη βελτίωση των ρυθμών εγχάραξής τους.

Αρωματικά πρόσθετα	Κυκλοαλειφατικά πρόσθετα
 Ανθρακένιο	 Αδαμαντάνιο
 9-Υδροξυμεθυλοανθρακένιο	 Αδαμαντανόλη
 9-Καρβοξυλικό οξύ του ανθρακενίου	 Καρβοξυλικό οξύ του αδαμαντανίου
 2-Αμινοανθρακένιο	 2-Αδαμαντανόνη

Μοριακοί τύποι πολυμερικών υλικών και φωτοπαραγωγού οξέος.

 Πολυμεθακρυλικός υδροξυαιθυλεστέρας (PHEMA)	 Πολυμεθακρυλικός υδροξυπροπυλεστέρας (PHPMA)
 Πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας (PMMA)	 Πολυμερές εποξειδωμένης νεολάκας (EPNOV)
 Πολυ -(υδροξυστυρένιο) PHS	 Εξαφθοροαντιμονικό τριφαινυλοσουλφώνιο

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ.

Εξισώσεις οπτικού μοντέλου χαρακτηρισμού λεπτών υμενίων

Το φάσμα διαπερατότητας (που προσδιορίζεται μέσω της διέλευσης T_f) ενός υμενίου πάχους d_f με δείκτη διάθλασης $N_f=n_f-ik_f$, που περιβάλλεται από δύο ημι-άπειρα μέσα: τον αέρα με δείκτη διάθλασης n_0 και ένα (ημι-άπειρο επίσης) υπόβαθρο με δείκτη διάθλασης $N_{sub}=n_{sub}-ik_{sub}$, όταν ακτινοβολείται από την πλευρά του αέρα υπολογίζεται από τη σχέση:

$$T_f = \frac{n_{sub}}{n_0}\frac{\left[(1+g_1)^2+h_1^2\right]\left[(1+g_2)^2+h_2^2\right]}{\exp(2\alpha_1)+(g_1^2+h_1^2)(g_2^2+h_2^2)\exp(-2\alpha_1)+C\cos 2\gamma_1+D\sin 2\gamma_1}$$

Και η ανάκλαση από τη σχέση:

$$R_f = \frac{t_{12}^2+u_{12}^2}{p_{12}^2+q_{12}^2}$$

$$g_1 = \frac{n_0^2-n_f^2-k_f^2}{(n_0+n_f)^2+k_f^2} \qquad g_2 = \frac{n_f^2-n_{sub}^2+k_f^2-k_{sub}^2}{(n_f+n_{sub})^2+(k_f+k_{sub})^2}$$

$$h_1 = \frac{2n_0k_f}{(n_0+n_f)^2+k_f^2} \qquad h_2 = \frac{2(n_fk_{sub}-n_{sub}k_f)}{(n_f+n_{sub})^2+(k_f+k_{sub})^2}$$

$$\alpha_1 = \frac{2\pi k_f d_f}{\lambda} \qquad \lambda_1 = \frac{2\pi n_f d_f}{\lambda}$$

$$p_2 = \exp(\alpha_1)\cos(\gamma_1) \qquad q_2 = \exp(\alpha_1)\sin(\gamma_1)$$

$$t_2 = \exp(-\alpha_1)(g_2\cos\gamma_1+h_2\sin\gamma_1) \qquad u_2 = \exp(-\alpha_1)(h_2\cos\gamma_1-g_2\sin\gamma_1)$$

$$p_{12} = p_2+g_1t_2-h_1u_2 \qquad q_{12} = q_2+h_1t_2+g_1u_2$$

$$t_{12} = t_2+g_1p_2-h_1q_2 \qquad u_{12} = u_2+h_1p_2+g_1q_2$$

$$C = 2(g_1g_2-h_1h_2) \qquad D = 2(g_1h_2+g_2h_1)$$

Όπου:

Η διέλευση T_s και η ανάκλαση R_s από απορροφητικό υπόβαθρο με λεία επιφάνεια δίνονται από τις σχέσεις:

$$T_s = \frac{4n_0\sqrt{n_{sub}^2+k_{sub}^2}}{(n_0+n_{sub})^2+k_{sub}^2} \qquad R_s = \frac{(n_0-n_{sub})^2+k_{sub}^2}{(n_0+n_{sub})^2+k_{sub}^2}$$

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ

C.N.E.T	Centre National des Etudes de Telecommunications
CAR	Chemically Amplified Resist, Χημικά Ενισχυμένη Ρητίνη
DNQ	Diazonaphthoquinone, Διαζοναφθοκινόνη
DOF	Depth of Focus, Βάθος εστίασης
DSC	Differential Scanning Calorimetry, Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρρωσης
DUV	Deep Ultra Violet, Βαθύ Υπεριώδες
EPNOV	Epoxy Novolac, Εποξειδωμένη Νεολάκα (Πολυμερές)
EPR	Epoxy Novolac Resist, Φωτοπολυμερές Εποξειδωμένης Νεολάκας
E. R.	Etching Rate, Ρυθμός Εγχάραξης
HDP	High Density Plasma, Πλάσμα Υψηλής Πυκνότητας
LDP	Low Density Plasma, Πλάσμα Χαμηλής Πυκνότητας
NA	Numerical Aperture, Αριθμητικό Άνοιγμα (Φακού)
PAG	Photo Acid Generator, Φωτοπαραγωγός Οξέος
PAB	Post Apply Bake, Θέρμανση μετά την επίστρωση
PB	PreBake, Θέρμανση πριν την έκθεση
PEB	Post Exposure Bake, Θέρμανση μετά την έκθεση
PGMEA	Propylene Glycol Methyl Ether Acetate, Οξικός Εστέρας της 1-Μεθόξυ Προπανόλης-2
IPA	Isopropyl Alcohol, Ισοπροπανόλη
MIBK	Methyl Isobutyl Ketone, Μέθυλο ισοβουτυλική κετόνη
PHEMA	Poly(Hydroxy Ethyl Methacrylate), Πολυ(μεθακρυλικός 2-Υδροξυαιθυλεστέρας)
PHPMA	Poly(Hydroxy Propyl Methacrylate), Πολυ(μεθακρυλικός 2-Υδροξυπροπυλεστέρας)
PHS	Poly(Hydroxy Styrene), Πολυ(υδροξυ-στυρένιο)
PMMA	Poly(Methyl Methacrylate), Πολυ(μεθακρυλικός Μεθυλεστέρας)
R.A.L	Rutherford Appleton Laboratories
RIE	Reactive Ion Etching, Εγχάραξη με Ενεργά Ιόντα
SEM	Scanning Electron Microscope, Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρρωσης
T_d	Degradation Temperature, Θερμοκρασία Αποικοδόμησης

T_g	Glass Transition Temperature, Θερμοκρασία Υαλώδους Μετάπτωσης
O.K.	Ολοκληρωμένο Κύκλωμα
LSI	Large Scale of Integration, Ολοκλήρωση υψηλής βαθμίδας
VLSI	Very Large Scale of Integration, Ολοκλήρωση πολύ υψηλής βαθμίδας
MOS	Metal Oxide Semiconductor, (Τρανζίστορ) Οξειδίου του μετάλου-Ημιαγωγού
FET	Field EffectTransistor, Τρανζίστορ Επίδρασης Πεδίου
CVD	Chemical Vapor Deposition, Χημική Εναπόθεση από Ατμό
PVD	Physical Vapor Deposition, Φυσική Εναπόθεση από Ατμό
VUV	Vacuum Ultra Violet, Υπεριώδες Κενού
EUV	Extreme Ultra Violet, Ακραίο Υπεριώδες

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αναπτύχθηκαν νέα υλικά και διεργασίες μικρολιθογραφίας στα πλαίσια της ευρύτερης ερευνητικής δραστηριότητας για διερεύνηση και αξιολόγηση νέων πολυμερικών υλικών για λιθογραφία υψηλής διακριτικής ικανότητας, με στόχο τη σμίκρυνση των διαστάσεων των Ολοκληρωμένων Κυκλωμάτων.

Η κατεύθυνση που ακολουθήθηκε περιελάμβανε τη διερεύνηση πολυμερών με ελαφρά τροποποιημένη δομή σε σχέση με πολυμερή που ήδη χρησιμοποιούνται και τη διαφοροποίηση της σύστασης σύνθετων πολυμερικών υλικών με χρήση κατάλληλων οργανικών προσθέτων ή/και μιγμάτων πολυμερών, με στόχο σε κάθε περίπτωση τη βελτίωση των λιθογραφικών χαρακτηριστικών.

Τα υλικά που προτάθηκαν και αξιολογήθηκαν στη διατριβή αυτή ανήκουν στις δύο κυριότερες κατηγορίες πολυμερικών υλικών που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές μικρολιθογραφίας, δηλαδή στα ακρυλικά και φαινολικά πολυμερικά υλικά. Και στις δύο περιπτώσεις διερευνήθηκε η δυνατότητα βελτίωσης των λιθογραφικών χαρακτηριστικών μέσω εισαγωγής υδρόφιλων υδροξυλικών ομάδων στο πολυμερικό υλικό.

Στην περίπτωση των ακρυλικών πολυμερών διερευνήθηκε η χρήση ομοπολυμερών από την τάξη των υδροξυαλκυλεστέρων, τα οποία βρέθηκε ότι δίνουν θετική τόνου λιθογραφική συμπεριφορά κατά την έκθεσή τους τόσο με φως στα 193nm και 248nm, όσο και με δέσμη ηλεκτρονίων. Τα υλικά αυτά παρουσιάζουν περίπου 10 φορές μεγαλύτερη ευαισθησία από υλικά πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) και μάλιστα με το πλεονέκτημα της εμφάνισης σε υδατικά διαλύματα βάσης. Διερευνήθηκε η χημεία αλλαγής διαλυτότητας των υλικών και βρέθηκε ότι οφείλεται σε φωτοχημικά εκκινούμενο σπάσιμο δεσμών της κύριας αλυσίδας.

Στη συνέχεια βρέθηκε ότι η προσθήκη φωτοπαραγωγού οξέος στα παραπάνω υλικά δίνει αρνητικού τόνου χημικά ενισχυμένη ρητίνη μεγάλης ευαισθησίας, της οποίας οι εμφανιστές είναι είτε οργανικοί είτε μικτοί (νερό│οργανικός διαλύτης). Η αλλαγή διαλυτότητας του υλικού μέσω σχηματισμού διασταυρώσεων πλέγματος βρέθηκε ότι οφείλεται κυρίως σε αντίδραση μετεστεροποίησης, που πιθανώς συνοδεύεται και από αιθεροποίηση.

Η διακριτική ικανότητα όλων των υλικών με βάση τα υδροξυ-υποκατεστημένα ακρυλικά πολυμερή βρέθηκε ότι περιορίζεται από προβλήματα διόγκωσης στα

διαλύματα των εμφανιστών του. Ωστόσο τα ομοπολυμερή θετικού τόνου κρίνονται κατάλληλα για κατασκευή μασκών και εφαρμογές μικρομηχανικής, ενώ τα αποτελέσματα της παρούσης εργασίας για τη δυνατότητα σχηματισμού σταυροδεσμών μέσω της υδροξυαλκυλικής ομάδας αποτέλεσαν βάση για μεταγενέστερη εργασία, όπου το αντίστοιχο ακρυλικό μονομερές (HEMA) χρησιμοποιήθηκε στη σύνθεση συμπολυμερών, τα οποία δίνουν ρητίνες αρνητικού τόνου μεγάλης διακριτικής ικανότητας.

Σημαντικό μέρος της παρούσης εργασίας αναφέρεται στη διερεύνηση της δυνατότητας ενίσχυσης της αντίστασης των ακρυλικών πολυμερών στην εγχάραξη με πλάσμα μέσω χρήσης κατάλληλων προσθέτων. Διερευνήθηκαν καταρχήν χημικές ενώσεις, εμπορικά παράγωγα του ανθρακενίου και του αδαμαντανίου και στη συνέχεια νέες ενώσεις, που συντέθηκαν ειδικά για το σκοπό αυτό στα πλαίσια συνεργασίας με την ομάδα οργανικής σύνθεσης του Ινστιτούτου Φυσικοχημείας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος». Βρέθηκε ότι μικτά παράγωγα ανθρακενίου-αδαμαντανίου προσφέρουν σημαντική ενίσχυση της αντίστασης στο πλάσμα, με ταυτόχρονη διατήρηση των επιθυμητών φυσικοχημικών και λιθογραφικών χαρακτηριστικών των φωτοπολυμερικών συστημάτων.

Στην περίπτωση των φαινολικών πολυμερών διερευνήθηκε η δυνατότητα τροποποίησης της πολυμερικής σύστασης σε υλικά εποξειδικής βάσης που συμπεριφέρονται ως αρνητικού τόνου μηχανισμού χημικής ενίσχυσης μέσω προσθήκης υδρόφιλων πολυμερών, παραγώγων του πολυ(παρα υδροξυστυρενίου), στη σύστασή τους. Βρέθηκε ότι η προσθήκη πολυ(παρα υδροξυστυρενίου) με κατάλληλο βαθμό υδρογόνωσης στο εποξειδικό πολυμερές επιτρέπει το σχεδιασμό ρητίνης αρνητικού τόνου υψηλής ευαισθησίας και αντίθεσης με δυνατότητα εμφάνισης σε υδατικό διάλυμα βάσης, κατάλληλης για λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων, ακτίνων Χ και βαθέος υπεριώδους και χωρίς τα προβλήματα της τραχύτητας των υπομικρονικών δομών, που εμφανίζονται στην περίπτωση υλικών εποξειδικής βάσης. Σε υμένια της παραπάνω ρητίνης εφαρμόστηκε το θεωρητικό μοντέλο των Forouhi-Bloomer και μετρήθηκαν παράμετροι όπως το πάχος και ο δείκτης διάθλασης των υμενίων με χρήση αποκλειστικά μετρήσεων διαπερατότητας.

ABSTRACT

New materials and microlithographic processes were developed within the frame of a broader research activity aiming at the investigation and evaluation of new polymeric materials for high resolution lithography, targeting at the further decrease of integrated circuit critical dimensions.

The followed direction included the investigation of polymers with slightly modified structure relatively to others already in use and the alteration of the composition of complex polymeric materials, using appropriate organic additives or/and mixtures of polymers, aiming in every case at the improvement of the corresponding lithographic characteristics.

The materials, which have been formulated, investigated, and evaluated in this thesis, belong to the two most important classes of polymers that are being used for microlithographic applications, i.e., the acrylic and the phenolic polymers. For both classes the possibility of improving lithographic characteristics through the insertion of hydrophilic hydroxy groups in the polymer was investigated.

In the case of acrylic polymers the use of homopolymers belonging to the class of hydroxylalcylesters was investigated and it was found that they give a positive tone lithographic behavior after light exposure at wavelengths either of 193 and 248 nm or with electron beam. The sensitivity of these materials was found one order of magnitude higher than poly(methylmethacrylate), having the further advantage of being developed with aqueous basic solutions. The photochemistry of these materials has been investigated and it was found that they undergo photochemically initiated main chain scission. Additionally, it was found that the addition of a photoacid generator in these materials results in negative tone chemically amplified photoresists of high sensitivity whose developers are either purely organic or mixtures of water/organic solvent. The solubility change of these materials, through the formation of a network of crosslinks, was found to be due to a transesterification reaction possibly accompanied by etherification.

The resolution of all photosensitive materials based on the hyroxy-substituted acrylic polymers has been found to be limited by the swelling that they suffer in all developing solutions. However, the positive tone homopolymers were found to be appropriate for

mask-making applications. Moreover, the results of this work related to the possibility of forming crosslinks through the hydroxyethyl group have been used in a sequential work where the corresponding acrylic monomer (HEMA) has been used for the synthesis of copolymers, which give negative tone resists of high resolution.

A significant part of this work deals with the investigation of the possibility for enhancing the resistance of acrylic polymers to the plasma etching, using the appropriate additives. Initially, commercial anthracene and adamandane derivatives have been investigated. Next, mixed derivatives, synthesized especially for this purpose within the frame of a cooperation with the organic synthesis group of the Institute of Physical Chemistry of NCSR "Demokritos", have been also used. It was found that the use of selected mixed anthracene and adamandane derivatives results in a significant enhancement of resistance in plasma etching with a simultaneous conservation of the desired physical-chemical and lithographic characteristics of these photopolymeric systems.

In the case of phenolic polymers it was investigated the possibility of altering the polymeric composition in epoxy based materials, which show a negative tone behavior due to a chemical amplification mechanism, through the addition of hydrophilic polymers, derivatives of poly(para-hydroxystyrene), in their composition. It was found that the addition of poly(para-hydroxystyrene) with the appropriate degree of hydrogenation in polymeric material permits the design of negative tone, high resolution and contrast resists with the capability of development in aqueous basic solutions. These resists are appropriate for elecron-beam, X-ray and deep UV lithography, with reduced problems of roughness in sub-micron structures compared with materials based purely on epoxy polymers. For films of the above composition the Forouhi-Bloomer model has been applied and parameters such as their thickness and their refractive index dispersion have been measured using transmission measurements.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] J. M. Rabaey, "*Digital Integrated Circuits, A design perspective",* p. 19 Prentice Hall International Editions, New Jersey (1996).

[2] Wallraff G. M., Hinsberg W. D., "Lithographic Imaging Techniques for the Formation of Nanoscopic Features", *American Chemical Society*, Chem. Rev., 99, 1801-1821 (1999).

[3] Willson C. G., "*Introduction to Microlithography",* 2nd ed., ch. 3, p. 78 ACS Professional Reference Book, American Chemical Society, Washington DC, (1994).

[4] Reiser A., *"Photoreactive Polymers. The Science and Technology of Resists",* Ch. 5, p. 123, Wiley-Interscience, N. York (1989).

[5] Allen R. D., Conley W., Gelorme J. D., *SPIE* vol. 1672, *Advances in Resist Technology and Processing,* 513-524 (1992).

[6] Stewart K. J., Hatzakis M., Shaw J. M., Seeger D. E*., J. Vac. Sci. Technol*. B 7(6), 1734-1738 (1989).

[7] Moreau W. M., "Semiconductor Lithography. Principles, Practices and Materials", p. 199, Plenum Press, N. York (1988).

[8] Ito H., Willson C. G., Polym. Eng. Sci., 23, 1021 (1982).

[9] Thomson L. F., Wilson C. G., Bowden M. J., "Introduction to Microlithography", ACS Symposiun Series, p. 219 (1983).

[10] Lee K. Y., LaBianca N., Rishton S. A., Zolghamain S., Gelorme J. D., Shaw J., *J. Vac. Sci. Technol.* B 13(6), 3012 (1995).

[11] Despont M., Lorenz H., Fahmi N., Brugger J., Renaud P., Vettiger P., Proc. of 10th *IEEE*, Workshop on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS '97).

[12] (a) Amblard G., Byers J., Domke W-D., Rich G., Graffenberg V., Patel S., Miller D., Perez G., Proc. *SPIE*, 3999, 32 (2000).
(b) Cho S., Heyden AV., Byers J., Willson CG., Proc. *SPIE*, 3999, 62 (2000).
(c)Richter E., Elian K., Hien S., Kuhn E., Sebald M., Shirai N., Proc. *SPIE*, 3999, 62 (2000).

[13] (a) Haller I., Hatzakis M. and Srinivasan R, IBM *J. of Res. and Develop*. 12, 251-256 (1968).
(b) Hatzakis M., IBM *J. of Res. and Develop*., vol. 32, 441-453 (1988).

[14] Hatzakis M., *J. Vac. Sci. Technol*., 16(6), 1984-1988 (1979).

[15] Tsukasa Tada*, J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology*, vol 130 (4), 912-917 (1983).

[16] Willson C. G., Ito H., Miller D. C., Tessier T. G., *SPIE* Ellenville, 1982 (1982).

[17] Tsukasa Tada, *J. Electrochem. Soc.:* Accelerated Brief Communication, 1829-1830 (1979).

[18] Kakuchi M., Sugawara S., Murase K., and Matsuyama K., *Technical Notes*, vol 124 (10), 1648-1651 (1977).

[19] Chen W. and Ahmed H., *Appl. Phys. Lett*. vol. 62 (13), 1499-1501 (1993).

[20] Marrian C. R. K. and Dobisz E. A., *J. Vac. Sci. Technol*. B, vol 10 (6), 2877-2881 (1992).

[21] (a) Singer P., *Semiconductor International*, April, 50 (1993).
(b) Kaimoto Y., Nozaki K., Takechi S.and Abe N., Proc. *SPIE* 1672, 66 (1992).

[22] (a) Kunz RR., Allen RD., Hinsgerg WD., Wallraff GM., *SPIE*, 1925, 167 (1991).
(b) Allen R. D., Wallraff G. M., Hinsberg W. D., Conley W. E. and Kunz R. R., *Solid State Technology*, November1993, 53-66 (1993).
(c) Rahman MD., Bae J-B., Cook M., Durham DL.,Kudo T., Kim W-K., Padmanaban M., Dammel RR., Proc. *SPIE*, 3999, 220 (2000).
(d) Dammel RR., Bae JB., Kim WK.,Kudo T., McKenzie D., Padmanaban M., Rahman MD., *Polym. Mater. Sci. Engin*., 84, 283 (2001).

[23] Gonsalves K. E., Merhari L., Wu H., Hu Y "Organic-Inorganic Nanocomposites: Unique Resists for Nanolithography", *Advanced Materials*, 13,n. 10, p. 703 (2001).

[24] (a) Itani T., Toriumi M., Naito T., Ishikawa S., Miyoshi S., Yamazaki T., Watanabe M., J. *Vac. Sci. Technol.,* B(19), 2705 (2001).
(b) Bae YC., Douki K., Yu T., Dai J., Schmaljohann D., Koerner H., Ober CK., *Amer. Chem. Soc*., 14, 1306 (2002).

[25] (a) Wallraff G. M., Hinsberg W. D., *American Chemical Society*, Chem. Rev., 99, 1801-1821 (1999) and references (79,80).
(b) Skotnicki T., *Microel. Engin.* In press (2002).

[26] Gelimne , *J. Vac. Sci. Technol*.B (34) (1995).

[27] "*Basic Theory and Apllication of Transisrots",* p. 34, US, Department of Army.

[28] Hatzakis M., ″Materials and Processes for Microstructure Fabrication", *J. of Research and Delelopment*, vol 32, no 4 (1988).

[29] DeForest W. S., ″*Photoresists, Materials and Processes*", p. 76, McGraw-Hill, N. York (1975).

[30] F. Fang, M. Hatzakis and C. H. Ting, ″Electron Beam Fabrication of Ion Implanted High Performance Fet Circuits", *J. Vac. Sci. Technol*., vol. 10, no 6, 1082-1085 (1973).

[31] F. S. Ozdemir, E. D. Wolf and C. R. Buckey, ″Computer Controlled Scanning Electron Microscope System", *IEEE* Trans. Electron Devices ED-22, 385-392 (1975).

[32] International Technology Roadmap for Semiconductors, 1999 Edition.

[33] W. Hitinger, *Science, America*, p.48, August (1973).

[34] Hess D. W., Jensen K. F., ″Microelectronics Processing: Chemical Engineering Aspects", *Advances in Chemistry*, Series 221, DC (1989).

[35] Jain K., Wilson G. G., Lin B. J., *IEEE Electron Device Lett*. EDL-3 (3), 53 (1982).

[36] Linder R., Patzel R., *Microel. Engin*. 41/42, 75 (1998).

[37] Ishitani A., *Microel. Engin*. 41/42, 5, (1998).

[38] O' Brien J., Soane D. S., "Resists in Microlithography: Chemical Engineering Aspecs", *Advances in Chemistry* (1989).

[39] Nakase M., Shinozaki T., "Transistor Electron Devices" IEEE, ED-28, 1416 (1981).

[40] Moreau W. M., ″Semiconductor Lithography", p. 364, N. York (1990).

[41] Guthbert J. D., Solid State Technology D, 20 (10), (1977).

[42] Lin Y. C., Purdes A. J., Saller S. A., Hunter W. R., *Techn. Digest. Int. Electron Devices Meeting*, San Francisco, CA, 399 (1982).

[43] Brewar T., Carlson R., Arnold J., *J. Appl. Photog. Eng*. 7(6), 184 (1981).

[44] Jain K., Wilson G. G., Lin B. J., *IEEE Electron Device Lett*. EDL-3(3), 53 (1982).

[45] Hatzakis M., Stewart K., Shaw J, Rishton S., *J. Electrochem. Soc*., 138, 1076 (1991).

[46] Hatzakis M., *J. Electrochem. Soc*., 116, 1033 (1969).

[47] Wilson A., Proc. *IEEE*, 71, 575 (1983).

[48] Dexiang A., Jian-kun W., Pei-yong Q., *J. Vac. Sci. Technol*., vol. 19, 975 (1981).

[49] Wilson A., Speth A., Chang T., Kern A., *J. Vac. Sci. Technol*., vol. 12, 1235 (1975).

[50] Chang T.H.P. et al., *J. Vac. Sci. Technol*., vol. B10, 2743 (1992).

[51] Muray L. P. et al., *J. Vac. Sci. Technol*., vol. B10, 2749 (1992).

[52] Neureuther A. R., Kyser D. F., Ting C. H., *IEEE Trans. Electron Device*, 26(4), 641 (1979).

[53] Rakikh M., Kyser D. F., *J. Applied Physic*, 50(2), 1104 (1979).

[54] Gong B. G., Ye Y. D., *J. Vac. Sci. Technol*., 19(4), 1204 (1981).

[55] Lieberman M. A., Lichtenberg A. J., "*Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*".p. 95, John Wiley and Sons, N. York (1994).

[56] Chen F. F., "*Plasma Physics and Controlled Fusion",* vol 1, p. 89, Plenum Press, N York (1984).

[57] Sugawara M., *"Plasma Etching, Fundamentals and Applications"* p. 137, (1998).

[58] Γογγολίδης Ε., "Διεργασίες πλάσματος στη Μικροηλεκτρονικής", *Επιθεώρηση Φυσικής*, 21, 43-53 (1992).

[59] Wolf S., Tamber R. N., "*Silicon Processing for the VLSI*, vol 1, *Process Technology*" Lattice Press, Sunset Beach, CA (1986).

[60] Sze S. M., "*VLSI Technology*", p. 60, McGraw Hill, N. York (1983).

[61] Fresser H. S., Prins F. A., Kern D. P., *Microel. Engineering*, 27, 159 (1995).

[62] Tiwari S., *Microel. Engineering*, 46, 3 (1999).

[63] Wilson C. G., Thomson L. F., Bowden M. J., Eds., "*Introduction to Microlithography",* ACS Symposium, p. 219, DC (1983).

[64] Vinet F., Buffet N., Fanton P., Pain L., Paniez P., Proc. of *SPIE,* 2438, 202 (1995).

[65] Asakawa K., Ushirogouchi T. and Nakase M., *J. Vac. Sci. Technol*. B 13 (3), 833-839 (1995).

[66] Joubert O., Paniez P., Pelletier J. and Pons M., *Appl. Phys. Lett*. Vol 58 (9), 959-961 (1991).

[67] Joubert O., Paniez P., Pons M. and Pelletier J., *J. Appl. Phys*, vol 70 (2), 977-982 (1991).

[68] Pons M., Pelletier J., Joubert O. and Paniez P., *J. Appl. Phys*, vol 34, 3723-3730 (1995).

[69] Pons M., Joubert O., Paniez P and Pelletier J., *J. Appl. Phys*, vol 70 (4), 2376-2379 (1991).

[70] Joubert O., Fiori C., Oberlin J. C., Paniez P., Pelletier J., Pons M., Vachette T. and Weill A., *Appl. Phys. Lett*. Vol 69 (3), 1697-1702 (1991).

[71] Dems B. C. and Rodriguez F., *J. Vac. Sci. Technol*. B 8 (6), 1985-1989 (1990).

[72] Herzog R. F., Greeneich J. S., Everhart T.H., Van Duzer T., *IEEE Trans. Electron Device*, 19(5), 635 (1972).

[73] Greeneich J. S, *J. Appl. Phys*., 45(12) (1974).

[74] Reiser A., "*Photoreactive Polymers-The Science and Technology of Resists",*p. 127, J. Wiley and sons, N. York (1989).

[75] Moraeu W., Merrit D., Moyer W., Hatzakis M*., J. Vac. Sci. Technol*., 16, 1889 (1979).

[76] Thomson D., Pederson L. J., Tinine C. K., Tanaka K., *J. Vac. Sci. Technol*., A 13 (4), 1885 (1995).

[77] Berry A. K., Feely W. E., Thomson S. D., Calabrese G. S., Sinta R., Lamola A. A., Thackeray J. W., Orsula G. W., Proc. *SPIE*, 1262, 575 (1990).

[78] Allen M. T., Calabrese G. S, Fedynyshyn T.H., Lamola A. A., Small R. D., *Microel. Engineering*, 14, 283 (1992).

[79] Fujimoto M., Hashimoto T., Uchiyama T., Matsuura S. and Kasama K, Proc. of *SPIE,* 3051, 739 (1997).

[80] Hawrylyk R. J., *J. Vac. Scien. Technol*. B 19(1), 1 (1981).

[81] Chang T. H. P., *J. Vac. Scien. Technol*. 12, 1271 (1975).

[82] Flanders D. C., Smith H. I., Lehmann H. W., Winder R., Shaver D. C., *Appl. Phys. Lett*. 32, 112 (1978).

[83] Fedynyshyn T., Cronon M, Szmanda R., *J. Vac. Scien. Technol*. B(9), 3380 (1991).

[84] Fedynyshyn T. H., Szmanda C. R., Blacksmith R. F., Houck W. H., Pro. *SPIE* 1925, 2 (1993).

[85] Fedynyshyn T. H., Thackeray J. W., Georger J. H. and Denison M. D., *J. Vac. Scien. Technol.* B 12(6), 3888 (1994).

[86] Reichmanis E., *"The radiation Chemistry of Polymers for Electronic Apllications"* (1988).

[87] Iwasa S, Nakano K., Maeda K. and Hasegawa E., Proc. *SPIE*, 3333, 417 (1998).

[88] Naito T., Takahashi M., Ohfuji T. and Sasago M., Proc. *SPIE*, 3333, 503 (1998).

[89] Hattori T., Tsuchiya Y., Yamanaka R., Hattori K. and Shiraishi H., *J. Photopolym. Sci. Technol*., 10, 535 (1997).

[90] Allen R. D., Conley W., Gelorme J. D., *SPIE* vol. 1672, *Advances in Resist Technology and Processing,* 513-524 (1992).

[91] Stewart K. J., Hatzakis M., Shaw J. M., Seeger D. E*., J. Vac. Sci. Technol*. B 7(6), 1734-1738 (1989).

[92] Argitis P., Raptis I., Aidinis C. J., Glezos N., Baciocchi M., Everett J., Hatzakis M., *J. Vac. Sci. Technol*. B 13(6), 3030-3033 (1995).

[93] Hatzakis M., Stewart K., Shaw J., Rishton S., *J. Electoc. Soc*. 138, 1076 (1992).

[94] Glezos N. and Raptis I*., IEEE* Trans. on CAD 15(1), 92 (1996).

[95] Raptis I., Grella L., Argitis P., Gentilli M., Glezos N., *Microelectronic Engineering* 29 (1996).

[96] Argitis P., Glezos N., Vasilopoulou M., Raptis I., Hatzakis M., Everett J., Meneghini G., Palumbo A., Ardito M., Hudek P., Kistic I., *Microelectronic Engineering* 53, 453-456 (2000).

[97] Argitis P., Boyatzis S.,Raptis I., Glezos N., Hatzakis M., *SPIE* (1999).

[98] Turro N. J., "*Modern Molecular Photochemistry",* p.205, Benjamin/Cummings Co., (1978).

[99] Pearson R. J., *"Symmetry Rules for Chemical Reactions",* p. 182, John Wiley, N. York (1976).

[100] Turro N. J.et al., *Acc. Chem. Research*, 5, 92, (1972).

[101] Turro N. J., Farneth W. E., Devaquet A., *J. Am. Chem. Society*, 98, 7425 (1976).

[102] Saeva F. D., Breslin D. T., Luss H. R., *J. Am. Chem. Society*, vol. 113, no 14, 5333-5337 (1991).

[103] Dektar J. L., Hacker N. P., *J. Am. Chem. Society*, vol 112, 6004 (1990).

[104] Saeva F. D.,"Topics in Current Chemistry", Springer-Verlang, N. York (1990).

[105] Saeva F. D., Breslin D. T., *J. Org. Chem*., 54, 712 (1989)

[106] Saeva F. D., Breslin D. T., *J. Org. Chem*., 53, 713 (1988).

[107] (a) Hildebrand J. and Scott R., *"Solubility of Non-Electrolytes",* 3rd ed., Reinhold, N.York (1949).

(b) Reiser A., "*Photoreactive Polymers*", p. 59, John Wiley and Sons, N. York (1989).

(c) Reiser A., "*Photoreactive Polymers*", p. 60, John Wiley and Sons, N. York (1989).

[108] (a) Rothschild M., Goodman R. B., Hartney M. A., Horn M. W., Kunz R. R., Sedlacek J. H. C.and Saver D. C., *J. Vac. Sci. Technol*., B 10(6), 2989-2996 (1992).
(b) Nakase M., Naito T., Asakawa K., Hongu A., Shida N. and Ushirogouchi T., Proc. of *SPIE* 2438, 445-454 (1995).

[109] Hartney M. A., Hess D. W. and Soane D. S., *J. Vac. Sci. Technol*. B 7(1), 1 (1989).

[110] Pederson L. A., *J. Elecrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology*, 129(1), 205-208 (1982).

[111] Tepermeister I. and Sawin H. H., *J. Vac. Sci. Technol*. A 10(5), 3149-3157 (1992).

[112] Cain S. R., Egitto F. D. and Emmi F., *J. Vac. Sci. Technol*. A 5(4), 1578-1584 (1987).

[113] Taylor G. N. and Wolf T. M., *Polym. Eng. Sci*. 20, 1087 (1980).

[114] Taylor G. N. and Wolf T. M., *J. Electochem. Soc*. 127, 2665 (1980).

[115] Thomson L. F., Stillwagon L. E. and Doerries E. M., *J. Vac. Sci. Technol*., 15, 938 (1978).

[116] Gokan H., Esho S., Ohnishi Y., *J. Electrochem. Soc*., 130(1)143-146 (1983).

[117] Kunz R. R., Allen R. D., Hinsberg W. D. and Wallraff G. M., *SPIE*, vol. 1925/167 (1999).

[118] Okoroanyanwu U., Byers J. D., Cao T., Webber S. E. and Willson C. G., *Micro-and-Nanopatterning Polymers*, H. Ito et al, eds, ACS Symposim Series 706, 174-190 (1998).

[119] Hideo Hada, Takeshi Iwai and Toshimasa Nakayama*, SPIE,* vol. 3678, 676-683 (1999).

[120] Allen R. D., Wallraff G. M., Hinsberg W. D., Conley W. E. and Kunz R. R., *Solid State Technology*, 53-66, Novem. (1993).

[121] (a) Yih-O T. and Quano A. C., *IBM Journal of Research and Development*, 21 (2), 977).
(b) Gabor A. Pruette L. and Ober C*., Chem. Mater.* 8, 2282 (1996).
(c) Maeda K., Nakano K., Iwasa S., Hasegawa E., *Jpn. J. Appl. Phys*., 40, 7162 (2001).
(d) Gonsalves KE., Merhari L., Wu H., Hu Y., *Adv. Mater*., 13, 703 (2001).

[122] Allen R. D., Wallraff G. M., Di Pietro R. A., Hofer D. C. and Kunz R. R., Proc. *SPIE*, 2438, 474-485 (1995).

[123] Nakase M., Naito T., Asakawa K., Hongu A., Shida N. and Ushirogouchi T., *SPIE* vol. 2438, 445 (1995).

[124] Ushirogouchi T., Naito T., Asakawa K., Shida N., Nakase M. and Tada T., "*Microelectronics Technology",* ch. 16, p. 239, Am. Chem. Soc. (1995).

[125] Silverman J. P., *J. Vac. Sci. Techn.,* B, 15, 2117 (1997).

[126] Matswuzawa N., Oizumi H., Mori S., Irie S., Yano E., Okazaki S., Ishitani A., *Microelectron. Eng.,* 53, 671 (2000).

[127] Nagahara S., Kozawa T., Yamamoto Y., Tagawa S., *J. Photopolym. Sci. Techn.,* 11, 577 (1998).

[128] Argitis P., Raptis I., Aidinis C. J., Glezos N., Baciocchi M., Everett J. and Hatzakis M., *Journal of Vacuum Science and Technology*, B 13 (6), 30/30 (1995).

[129] Raptis I., Velessiotis D., Vasilopoulou M. and Argitis P., *Microel. Engineer*., 53, 489-492 (2000).

[130] Argitis P., Vassilopoulou M., Gogolides E., Tegou E., Raptis I., *«Microlithographic Materials and Processing Based on Hydroxy-Alkyl Methacrylates»* patent pending no 1003420 (2000).

[131] Lopez P. G., Rather D. B., Rapoza J. R., Horbett A. T., *Macromolecules*, 26, (1993), 3247-3253.

[132] Yi-Ming Sun and Hong-Ling Lee, *POLYMER*, vol 37,number 17, 3915-3919 (1996).

[133] Peppas N. A., Yang W. H. M., *Contact Intraocul. Lens Med. J*. 7, 300 (1981).

[134] DenizliA., Kiremitci M., Piskin E., *Biomaterials* 9, 363 (1988).

[135] Horbett T. A., "Advances in Biomatterials", John Wiley and Sons: Chichester England, 1982.

[136] Tan Z.C.H., Petropoulos C.C. and Rauner F.J., *J. Vac. Sci. Technol*., 1981, 1348-2350.

[137] Beiner M., Schroter K., Hempel E., Reissig S. and Donth E., *Macromolecule*s, 32, 6278-6282 (1999).

[138] Reissig S, Beiner M., Zeeb S., Horing S., Donth E., *Macromolecule*s, 32, 5701 (1999).

[139] Adam G., Gibbs J. H., *J. Chem. Phys*., 43,139 (1965).

[140] Floudas G., Placke P., Stepanek P., Brown W., Fytas G., Ngai K. L., *Macromolecules*, 28, 6799 (1997).

[141] Floudas G., Stepanek P., *Macromolecules*, 31, 6951 (1998).

[142] Schmidt-Rohr K., Radloff D., Pawelzik U., Boeffel C., Spiess H W., *Macromolecules*, 27, 4746 (1994).

[143] Kuebler S. C., Schaefer D. J., Boeffel C., Pawelzik U., Spiess H. W., *Macromolecules*, 30, 6597 (1997).

[144] Yi-Ming S. and Hong-Ling L., *Polymer*, 37 (17), 3915-3919 (1996).

[145] Franson N. M. and Peppas N. A., *J. Appl. Polym .Sci*., 28, 1299 (1983).

[146] Davidson G. W. and Peppas N. A., *J. Contol. Rel*., 3. 243 (1986).

[147] Kabra B. G., Gehrke S. H., Hwang S. T. and Ritschel W. A., *J. Appl. Polym .Sci*., 42, 2409 (1991).

[148] Silverstein R. M., Bassler G. C. and Morrill T. C., "Spectrometric Identification of Organic Compounds",4th ed., J. Wiley and Sons, N. York.

[149] Gross M. L., *"High Performance Mass Spectrometry: Chemical Applications*", ACS, Washington DC (1978).

[150] Moreau W. M., *"Semiconductor Lithography. Principles, Practices and Materials*", p. 59, Plenum Press, N. York (1988).

[151] Fox R., Issacs L. and Stokes S., *J. Polym .Sci*., A1, 1079 (1963).

[152] Αναστασοπούλου Ι., *«Ακτινοχημεία, Χημεία Ελευθέρων Ριζών»,* σελ. 217 (2001).

[153] Stern E. S.and Timmons T. C. G., "*Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry*", N. York (1971).

[154] (a) Peruch F., Cramail H., Deffieux A., *Macromolecule*s, 32, 7977-7983 (1999).
(b) Coevoet D., Cramail H., Deffieux A., *Macromol. Chem. Phys*., 200, 1208 (1999).

[155] Aviram A., Angelopoulos M., Babich E., Babich I., Petrilo K. and Seeger D., *SPIE* vol. 3331/349-358 (1998).

[156] Βασιλοπούλου Μ., Αργείτης Π., Μπογιατζής Σ. και Ράπτης Ι., *3ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής*, Αθήνα (2001).

[157] Pouchert C. J. (ed.), " The Aldrich Library of Infrared Spectra", Milwaukee, Wisc.: Aldrich (1975).

[158] Fedynyshyn T. H., Kunz R. R., Sinta R. F., Goodman R. B. and Doran S. P., *J. Vac. Sci. Technol*. B 18 (6), 3332-3339 (2000).

[159] Kunz R. R. and Downs D. K., *J. Vac. Sci. Technol*. B 17, 3330 (1999).

[160] Houlihan F. M. et al., Proc. of *SPIE* 3678, 264 (1999).

[161] Nakase M. et al., Japanase Laid-Open Patent Application, #1-244447 Assigned to Toshiba (1989).

[162] Verno C. F. et al., *Polymer International*, 27, 243 (1992).

[163] Chirila T. V. and Van Saarloos P. P., *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 44, 1355-1363 (1992).

[164] Greeneich J., *Journal of Electrochemical Soiety*., vol 122, 970 (1975).

[165] Diakoumakos K., Raptis I., Tserepi A., Argitis P*., Polymer*, 43 1103-1113 (2002).

[166] Douvas A., Argitis P., *J. Vac. Sci. Technol*. B 17, 3330 (2001).

[167] Saeva F. D. and Morgan B. P., *J. Am. Chem. Soc*., 106, 4121-4125 (1984).

[168] Dektar J. L. and Hacker N. P., *J. Am. Chem. Soc*., 112, 6004-6015 (1990).

[169] McKean D. R., Schaedeli U. and MacDonald S. A., *ACS Symposium Series* 412, 27 (1989).

[170] Schegel L., Ueno T., Hayashi N., Iwayanagi T., *J. Vac. Sci. Technol*. B(9), 278 (1991).

[171] Schegel L., Ueno T., Hayashi N., Iwayanagi T., *Jpn. J. Appl. Phys*. 30, 3132 (1991).

[172] Nakamura J., Ban H., Degushi K., Tanaka A., *Jpn. J. Appl. Phys*. 30, 2919 (1991).

[173] Nakamura J., Ban H., Tanaka A., *Jpn. J. Appl. Phys*. 31, 4294 (1992).

[174] Zuniga M., Neureuther A. R., *J. Vac. Sci. Technol*. B 13(6), 2957 (1995).

[175] Saeva F. D., Breslin D. T., Martic P. A., *J. Am. Chem. Soc*., 111, 1328 (1989).

[176] Argitis P., Vassilopoulou M. A., Gogolides E., Tegou E., Hatzakis M., Kollia Z. and Cefalas A. C., *Microel. Engineer*., 41/42, 355-358 (1998).

[177] Shimizu T. and Cornu V., *Jpn. J. Appl. Phys*., 31, 4312-4315 (1992).

[178] Ishii T., Nozawa H., Tamamura T., *Microel. Engin.* 35, 113-116 (1997).

[179] Argitis P. et al., US Patent (5,731,125) to JSR Company, February 1998.

[180] Becker H. D., Skelton B. W., White A. H., *Aust. J. Chem*., 42, 1869-1880 (1989).

[181] Becker H. D., Amin K. A., *J. Org. Chem*., 54, 3182-3188 (1989).

[182] Castellan A., Kessab L., Grelier S., Nourmamode A., Cotrait M., Marsau P., *J. Chem. Soc. Perkin Trans*. 2, 953-961 (1993).

[183] Powell M. F., *J. Org. Chem*., 52, 56-61 (1987).

[184] Ishikawa J., Sakamoto H., Nakao S., Wad H., *J. Org. Chem*., 64, 1913-1921 (1999).

[185] Fujiyama H., Takahashi A., «Properties and Applications of Poly(p-Vinylphenol), *J. Synth. Org. Chem. Jpn.,* 35, 877 (1977).

[186] Conley W., Brunsvold W., Ferguson R., Gelorme J., Holmes S., Martino R., Petryniak M., Rabidoux P., Sooriyakumaran R., Sturtevant J., Proc. *SPIE* Int. Soc. Opt. Eng., 1925, 120 (1993).

[187] Thackeray J. W., Adamas T., Cronin M. F., Denison M., Fedynyshyn T.H., Georger J., Mori J.M., Orsula G. W., Sinta R*., J. Photopolym. Sci. Technol*. 7(3), 619 (1994).

[188] Ito H., Breyta G., Hofer D., Sooriyakumaran R.,Petrilo K., Seeger D., *J. Photopolym. Sci. Technol*. 7(3), 433 (1994).

[189] Lee S., Frechet J. M. J., Willson C. G., *Macromolecules*, 27, 5114 (1994).

[190] Haller I., Hatzakis M. and Srinivasan R., *IBM J. of Res. And Develop*., 12, 251-256 (1968).

[191] Argitis P., Glezos N., Vasilopoulou M., Raptis I., Hatzakis M., Everett J., Meneghini G., Palumbo A., Ardito M., Hudek P., Kistic I., *Microelectronic Engineering* 53, 453-456 (2000).

[192] Masumoto T., Akaho M., Noguchi T., Otsu K., Matsukami T., Kaneko M., *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 2414 (1996).

[193] Argitis P., Raptis I., C. J. Aidinis, Glezos N., Baciocchi M., Everett J., Hatzakis M., *JVST* B 13(6), 3030 (1995).

[194] Yhe T. F., Shih H. Y., Reiser A., Toukhy M. A., Beauchemin B. T., *J. Vac. Sci. Technol*. B 10(2), 715 (1992).

[195] Hattori T., Ueno T., Shiraishi H., Hayashi N., Iwaynagi T., *Jpn. J. Appl. Phys*., 30 (11B), 3125 (1991).

[196] Pederson L. A., *J. Electrochem. Soc. Solid State Sci. Technol.*. 129(1), 205 (1982).

[197] Funhoff D., Binder H., Nguyen-Khim S., Schwalm R., *Prog. Org. Coat*. 20, 289 (1992).

[198] Argitis P., Raptis I., Glezos N., Hatzakis M., *ACS Symps. Series* 706(26), 345-357 (1998).

[199] Dammel A., Sagan J., Synowicki R., Woolam J*., SPIE* Vol. 3049, p. 963 (1997).

[200] Forouhi A. R., Bloomer I., *Phys. Rev*., B34, 7018 (1986).

[201] Davazoglou D., Vasilopoulou M. A., Argitis P., *Microel. Engineer*., 41/42, 619-622 (1998).

[202] Davazoglou D., *Appl. Phys. Lett*. 70, 246 (1997).

[203] Davazoglou D., *Thin Solid Films* 302, 204 (1997).

[204] Born M., Wolf E., "*Principles of Optics",* Pergamon, Oxford, p. 265, 3rd edn. (1965).

[205] Heavens S., "*Optical Properties of Thin Solid Films*", p. 172, Dover, N. York (1965).

[206] James F., *"Function Minimization", Proc. CERN*, Austria (1972).