

УДК 547.221

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСОЛОВ И ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ В УФ ДИАПАЗОНЕ ДЛИН ВОЛН И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ СОЗДАНИЯ СВЕРХТОНКИХ ЗАЩИТНЫХ ПЛЕНОК

В.И. Соколов, И.О. Горячук

НИИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

Аннотация: Изготовлены «свободные» сверхтонкие пленки из аморфных перфторированных сополимеров диоксолов и виниловых эфиров - аналогов полимеров TeflonAF и Cytop. Показано, что пленки толщиной 250 – 800 нм обладают высокой оптической прозрачностью в УФ диапазоне длин волн 190 – 250 нм и являются перспективными для защиты фотошаблонов и масок, используемых в микроэлектронике.

Ключевые слова: Аморфные перфторированные полимеры, диоксолы, виниловые эфиры, сверхтонкие свободные пленки, защитные тонкопленочные покрытия.

Введение

Аморфные перфторированные полимеры обладают высокой оптической прозрачностью, низким показателем преломления n , малой материальной дисперсией $dn/d\lambda$ в «телекоммуникационных» областях длин волн вблизи $\lambda = 850, 1300, 1550$ нм и используются для создания световедущих волокон и интегрально – оптических волноводов для высокоскоростной передачи оптических сигналов [1 - 4]. Дополнительно, такие полимеры обладают низкой диэлектрической проницаемостью, малым тангенсом диэлектрических потерь и высоким напряжением пробоя, что делает их перспективными для применения в микроэлектронике [5 - 7]. Еще одной областью использования аморфных перфторированных полимеров является создание так называемых «pellicles» - сверхтонких свободных пленок для защиты фотошаблонов и масок, используемых в микроэлектронных литографических устройствах [8 - 11]. Такие пленки должны обладать высокой оптической прозрачностью в УФ диапазоне спектра и иметь хорошие механические свойства (высокую прочность, устойчивость к растяжениям, изгибам и т.д.). Ассортимент коммерчески доступных аморфных перфторполимеров в настоящее время весьма ограничен и для изготовления защитных пленок обычно применяют перфторполимеры TeflonAF (разработка компании

DuPont) и Cytop (разработка фирмы Asahi Glass) [11]. В силу этого, синтез новых аморфных перфторированных полимерных материалов, обладающих комплексом полезных свойств и пригодных для создания сверхтонких пленок, является актуальной задачей.

Ранее мы сообщали о синтезе аморфных перфторированных сополимеров диоксолов и виниловых эфиров с использованием метода сверхвысокого давления [12, 13]. В настоящей работе сообщается о создании свободных пленок из таких полимеров толщиной 250 – 800 нм. Показано, что пленки обладают высокой оптической прозрачностью в УФ диапазоне спектра 190 – 250 нм и могут быть использованы для защиты фотошаблонов и масок.

Синтез аморфных перфторированных полимеров при сверхвысоком давлении

Для получения сополимеров использовались мономеры перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксол D1 и перфторнонилвиниловый эфир E6 производства компании «ПиМ-Инвест», представляющие собой прозрачные бесцветные жидкости. Перед синтезом мономер D1 очищали от стабилизатора путём перегонки. Синтез сополимеров проводили методом сверхвысокого давления без использования каких-либо инициаторов. Детали синтеза приведены в работах [12, 13]. На Рис. 1 представлен фрагмент структуры синтезированного нами сополимера диоксола D1 и эфира E6.

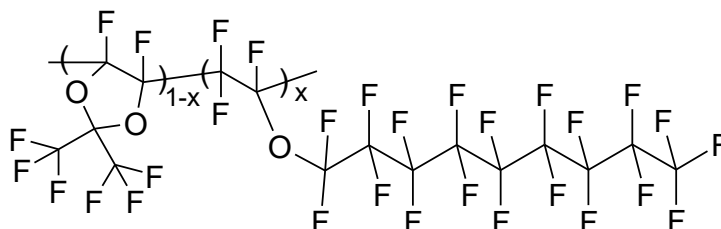


Рисунок 1. Фрагмент структуры сополимера перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксола D1 и перфторнонилвинилового эфира E6. x – молярная концентрация звеньев эфира в макромолекуле сополимера $D1_{1-x}E6_x$.

Полученные сополимеры $D1_{1-x}E6_x$ являются аморфными и имеют низкий показатель преломления $n = 1.305 – 1.325$ (в зависимости от молярной концентрации звеньев эфира в макромолекуле x). Они растворяются при комнатной температуре в перфторированных растворителях, таких как перфторгексан, перфтороктан, гексафторбензол и др. Это позволяет формировать тонкие пленки из данных сополимеров на различных подложках с использованием метода центрифугирования (spin-coating).

Изготовление сверхтонких полимерных пленок

Свободные пленки толщиной 250 – 800 нм из сополимеров $D1_{1-x}E6_x$ были изготовлены на кремниевых подложках по методике, описанной в работе [14]. Для этого

использовались растворы сополимеров в перфтороктане в весовой концентрации 1.5 – 5%. На Рис. 2 приведен спектр пропускания пленки толщиной $H_f \approx 700$ нм, изготовленной из сополимера $D1_{1-x}E6_x$ с $x = 0.3$. Характерные осцилляции коэффициента пропускания $T(\lambda)$ обусловлены интерференцией света в пленке. Как следует из Рис. 2, пленка является прозрачной в УФ области спектра (коэффициент пропускания составляет $T = 91.1\%$ вблизи $\lambda = 248$ нм и $T = 90\%$ вблизи $\lambda = 193$ нм). Таким образом, свободные пленки, сформированные из аморфных перфторированных сополимеров $D1E6$, синтезированных методом сверхвысокого давления без использования инициаторов, могут быть перспективны для защиты масок и фотошаблонов в литографических процессах с длинами волн 193 нм (ArF лазер) и 248 нм (KrF лазер).

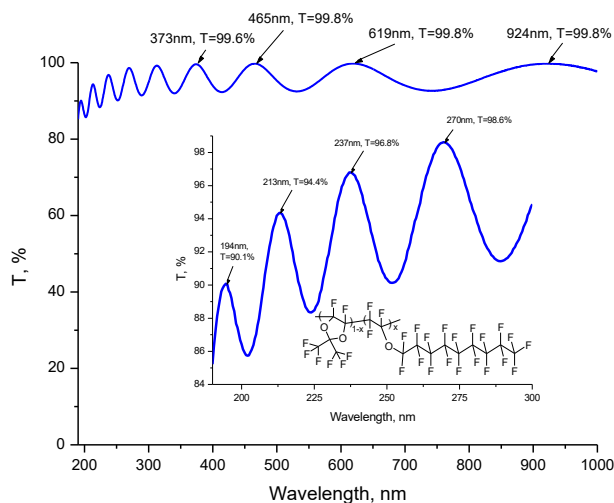


Рисунок 2. Спектр пропускания $T(\lambda)$ полимерной пленки толщиной $H_f \approx 700$ нм, изготовленной из аморфного перфторированного сополимера $D1_{1-x}E6_x$ с $x = 0.3$.

Заключение

Методом сверхвысокого давления без использования инициаторов радикальной полимеризации синтезированы аморфные перфторированные полимеры на основе диоксолов и виниловых эфиров, - аналоги полимеров TeflonAF и Cytop. Изготовлены свободные пленки толщиной 250 – 800 нм из данных сополимеров. Показано, что пленки обладают высокой оптической прозрачностью в УФ диапазоне длин волн (коэффициент пропускания $T = 96.8\%$ на длине волны $\lambda = 237$ нм и $T = 89.6\%$ на длине волны $\lambda = 193$ нм) и перспективны для создания защитных покрытий фотошаблонов и масок, используемых в микроэлектронике.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ «Курчатовский институт» в части синтеза аморфных перфторированных полимеров при сверхвысоком давлении и исследования их оптических свойств.

Литература

1. W. Groh. Overtone absorption in macromolecules for polymer optical fibers. *Makromol. Chem.*, **1988**, 189, 2861 – 2874.
2. W. Groh, A. Zimmermann. What is the lowest refractive index of organic polymers? *Macromolecules*, **1991**, 24, 6660 – 6663.
3. M. Zhou. Low-loss polymeric materials for passive waveguide components in fiber optical telecommunication. *Opt. Eng.*, **2002**, 41, 7, 1631-1643.
4. F. Mikes, H. Teng, G. Kostov, B. Ameduri, Y. Koike, Y. Okamoto. Synthesis and characterization of perfluoro-3-methylene-2,4-dioxabicyclo[3,3,0] octane: Homo- and copolymerization with fluorovinyl monomers. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2009**, 47, 6571-6578. DOI: 10.1002/pola.23700.
5. B. Ameduri. The Promising Future of Fluoropolymers. *Macromolecular Chemistry and Physics, Wiley-VCH Verlag*. **2020**, 221 (8), 1900573. DOI: 10.1002/macp.201900573.
6. Introduction to Fluoropolymers. Materials, Technology and Applications. Edited by: Sina Ebnesajjad. **2013**. DOI: 10.1016/C2012-0-06184-4.
7. P.R. Resnick. Amorphous copolymers of two fluorinated ring monomers. US pat. № 5276121, **(1994)**.
8. E. Cotte, R. Häßler, B. Utess, G. Antesberger, F. Kromer, S. Teuber. Pellicle choice for 193-nm immersion lithography photomasks. *Proceedings of SPIE*. **2004**, 5567, 511-520.
9. Handbook of Photomask Manufacturing Technology. Ed. by Syed Rizvi. Taylor & Francis Group, **2005**.
10. D. Brouns. Development and performance of EUV pellicles. *Adv. Opt. Techn.* **2017**; 6(3-4): 221–227. DOI 10.1515/aot-2017-0023.
11. C.A. Mack. The lithography expert: Optical behavior of pellicles. *Microlithography World*. **2007**, 16(4), 10.
12. В.И. Соколов, И.О. Горячук, С.И. Молчанова, Е.В. Полуниин. Исследование оптических свойств аморфных сополимеров перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксола и перфтор-(2-циклопентил)-этилвинилового эфира, полученных при сверхвысоком давлении. *Fluorine notes*. **2022**, 5(144), 3-4. DOI: 10.17677/fn20714807.2022.05.02.

13. В.И. Соколов, О.Ю. Гордеева, И.О. Горячук, С.И. Молчанова, Е.В. Полунин. Сополимеры перфтор-2,2-диметил-1,3-диоксола и перфторнонилвинилового эфира для изготовления световедущих покрытий. *Fluorine notes*. **2023**, 1(146), 1-2.
14. M. Stadermann, S.H. Baxamusa, C. Aracne-Ruddle, M. Chea, S. Li, K. Youngblood, T. Suratwala. Fabrication of Large-area Free-standing Ultrathin Polymer Films. *J. Vis. Exp.* **2015**, 100, e52832. DOI:10.3791/52832.