

酸分解高分子的新进展

余尚先 顾江楠

(北京师范大学应用化学研究所, 北京, 100875)

摘要 本文综述了80年代酸分解高分子的进展, 并对其作了详细分类。以其不同的结构特征阐明了它们的酸解机理。本文还对酸解高分子用于成像材料、特别是化学增幅抗蚀剂的前景作了展望。

关键词 酸分解高分子、化学增幅抗蚀剂、酸解机理、光致抗蚀剂

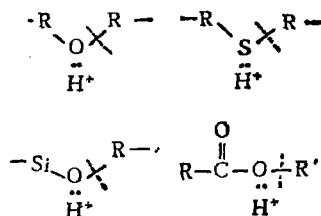
有些高分子物质在酸的存在下会分解的事实早已为人所知。以往把它当作不希望发生的现象加以研究, 从而谋求提高高分子的抗酸性。从80年代初期开始, 酸分解高分子的研究与应用跨入了新的里程, 人们有意识地设计并合成出一系列易于发生酸分解的高分子, 配合光产酸(产质子或路易斯酸)物质, 组成光产酸分解型感光性树脂, 成功地用于非银盐成像体系^[1,2]。特别是在1983年, IBM公司的Ito等人^[3]利用酸分解高分子和光产酸的鎗盐化合物成功地组成了化学增幅抗蚀剂体系。这一发明公开之后, 引起世界同行广泛注视, 在短短六、七年内, 成果一个接着一个^[4], 酸分解高分子的研究和应用呈现出前所未有的活跃局面。

一、酸分解高分子的研究、应用基础

1. 酸分解高分子化学

所谓酸分解高分子是指在质子或路易斯酸的作用下, 可以发生主链断开或侧链基团脱掉的高分子。其中主链断开又可分为无规裂解和有序降解。在酸分解过程中, 有的无需水存在即可分解, 有的则需水存在下才能分解。

易于发生酸分解的高分子的结构特征是: 高分子的主链或侧链含有醚键、硅醚键、硫醚键、酯键或酰胺键等易于酸分解的价键, 这些价键均以含未成键的孤对电子为特征。在酸解过程中, 质子(H^+)与孤对电子靠近并进而结合成键, 从而使原有醚键、硅醚键、硫醚键、酯键断开^[4]。

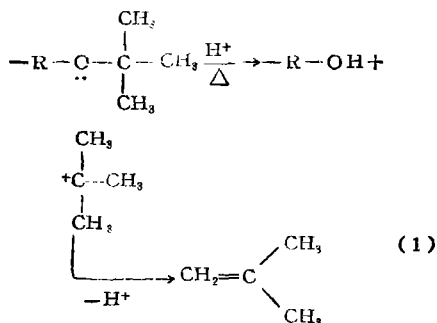


应该强调指出, 酸解难易程度与R或R'的结构关系极大。例如, 当R'为叔碳原子时, 则非常容易发生式(1)的下列烯烃化

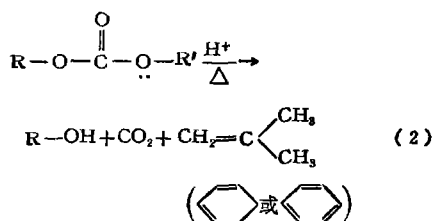


余尚先 54岁, 副研究员。专业: 功能高分子感光性高分子和非银盐光记录材料。曾发表感光性高分子论文、综述等54篇, 公开专利9项, 合著专著两本, 共译译著一本。现任北师大应化所感光树脂研究室主任, 《感光材料》等杂志编委, 中国感光研究会常务理事等。

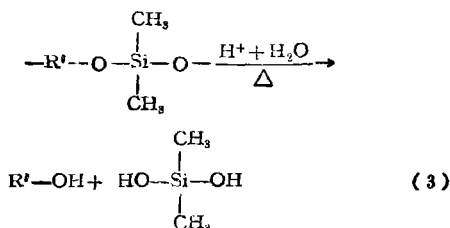
反应。而伯碳基生成正碳离子的趋势要比叔碳基小100倍左右。



当R'是特丁基、环己烯基或环己二烯基时,其碳酸酯更加易于分解^[5],生成不饱和度更大的烯烃或共轭烯烃,如式(2)所示。



硅醚类在质子和水存在下,加热可以水解,其酸解机理如式(3)所示,酸解的难易程度同样与R'的结构有关。



酸分解高分子的酸解化学反应原理并不复杂,但在实际应用中要获得高效、快速的酸分解高分子却要经过科学设计和艰苦实验。

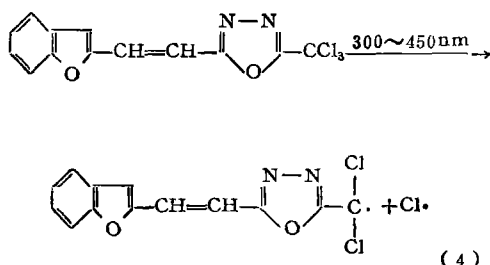
2. 光产酸源及其光化学反应

光产酸源是这样一种物质,它在光照以前不具有酸性,一经光照立即分解或直接产生质子(H⁺)或产生路易斯酸,从而具有酸性。

梅原明^[4]对光产酸源作过详细综述,他罗列了迄今研究、应用过的各种光产酸源并

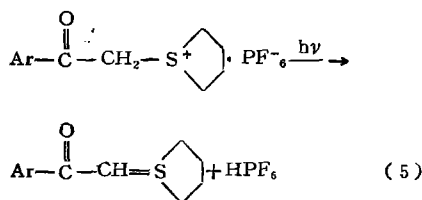
将其分为十多类,如无机卤化物、有机多卤化物、重氮盐类、季胺盐类、磺酸酯类、碘鎓盐类、噻鎓盐类、硒鎓盐类、磷鎓盐类、砷鎓盐类、邻硝基苯甲醛化合物、芳环烯金属络合物类和高分子产酸型物质等。在这十几类光产酸源中,有机多卤化物、重氮盐、碘鎓盐、噻鎓盐的研究利用较多。

有机多卤化物的近期研究成果是发现了一系列直接用300~450nm近紫外光分解产酸的化合物,式(4)表示了其中一例。此外还有三卤甲基三嗪类化合物、萘酮卤化物和蒽酮卤化物等^[6]。

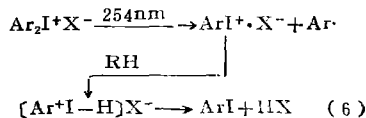


鎓盐多设计成路易斯酸盐,其分解产酸机理分为:

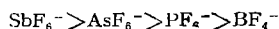
A、直接产酸型 如式(5)所示:



B、夺氢产酸型 如式(6)所示,它经历一个离子自由基过程。



X为路易斯酸基,其产酸活性顺序为:



最近的研究^[4,7]表明,鎓盐光分解也可以进行增感。例如用荧光素对二苯基碘盐进

行增感,在高压水银灯下可获得0.55光分解量子效率。

3. 化学增幅光致抗蚀剂新概念

一般光致抗蚀剂是曝光的同时发生光聚合、光交联或光分解等光化学反应,光照停止则反应停止。

酸分解高分子和光产酸源组合形成的感光组成物则不同,用它涂敷的光致抗蚀剂层在未曝光前不具有酸性,高分子也不分解,一旦经过掩模(或底片)曝光,掩模透明露光部分下边的抗蚀剂中的产酸源见光分解产酸,未见光的部分则不产酸。如果在曝光后对膜层全面加热,则产酸部分发生酸分解化学反应,而且一个质子往往反复引起数百以至数千个酸解基团发生分解,而未曝光产酸部分即使加热也不发生这种反应,从而溶剂特性发生显著差别。经由显影可以得到抗蚀剂图象。

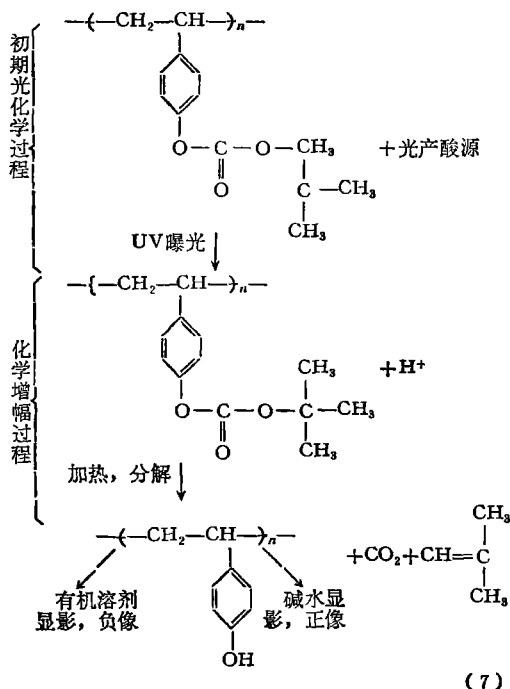
通常,在曝光时光产酸源分解的光化学量子效率在1以下,一般只有0.1~0.3。但曝光后以质子为催化剂,利用加热完成的纯化学分解则可使高分子酸解“量子效率”提高成百上千倍,即以化学的方法实现了增幅。所以将这种光致抗蚀剂叫作化学增幅抗蚀剂。

感光性高分子等非银盐感光材料与银盐感光材料相比具有很多优点,但感度比银盐感光材料低得多,因为银盐感光材料曝光之后的显影过程中有一个巨大的增幅放大过程。感光高分子界多少年来一直致力探求这种增幅过程,1983年IBM公司的Ito等综合前人工作并经自己的创新研究,实现了化学增幅过程。在1990年6月东京召开的“国际化学增幅抗蚀剂研讨会”上交流并肯定了近年来这一领域的研究成果。式(7)是IBM公司发明的化学增幅抗蚀剂一例。

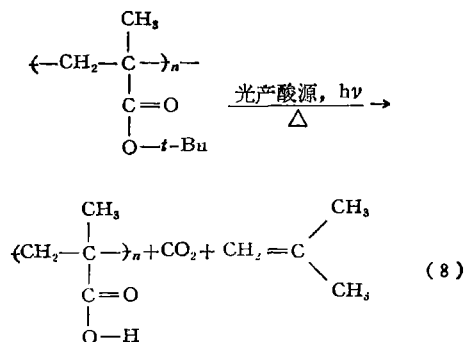
二、酸分解高分子的种类

1. 侧链基团解脱型

(1) 聚(甲基)丙烯酸酯类高分子
60年代Monahan^[5]用甲基丙烯酸叔丁酯成功地进行了酸分解,之后作为成像反应普

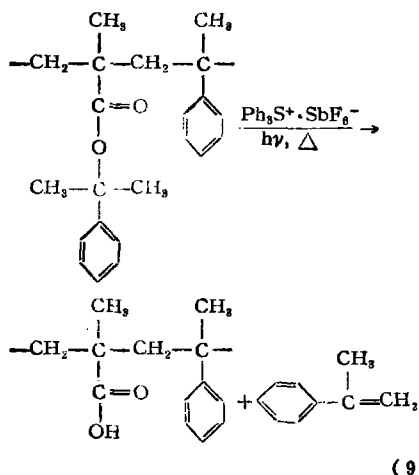


遍受到重视,为80年代发明化学增幅抗蚀剂打下了基础。式(8)是作为化学增幅抗蚀剂的反应。

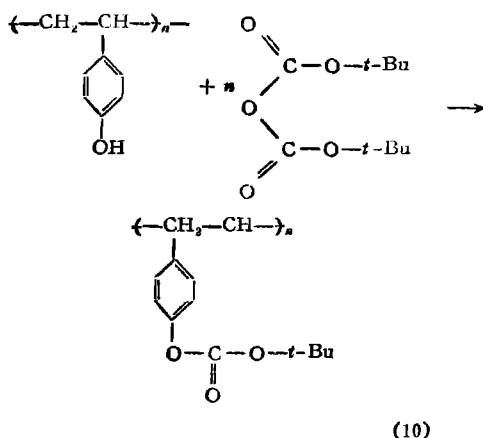


为了提高这一体系的耐热性和抗干蚀性,最近有人设计了式(9)所示的化学增幅抗蚀剂^[1]。

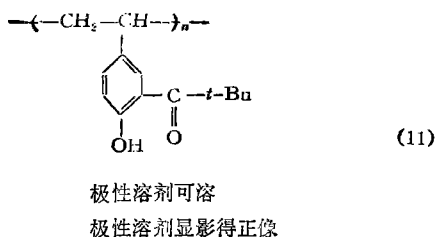
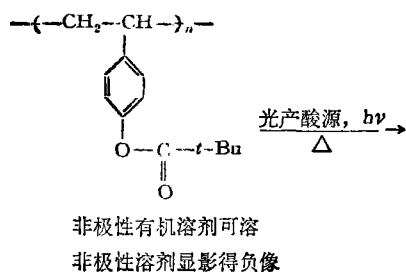
(2) 聚对羟基苯乙烯系酸解高分子
这一体系是研究最多、成果最为密集的



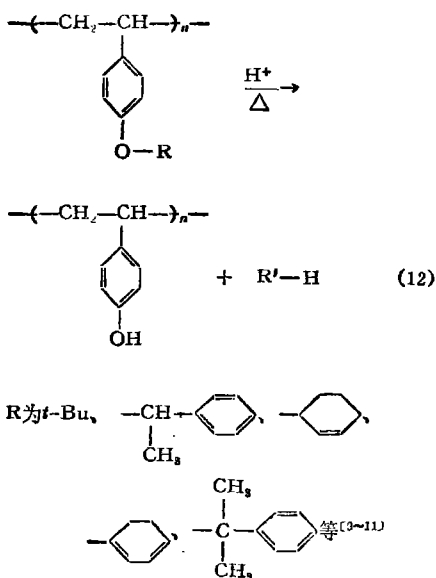
体系。它可分为酯类和醚类两大类。其中酯类中碳酸酯是最典型的一例，在式(7)已作介绍。这类化合物的合成反应如式(10)所示。



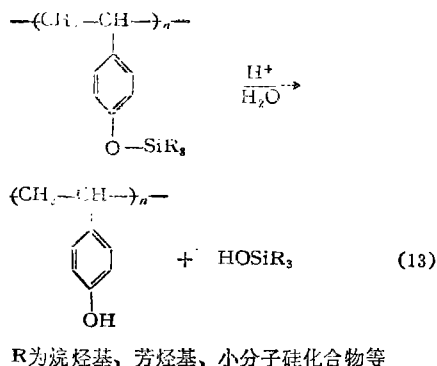
Ito^[8]等还合成了聚对羟基苯乙烯的叔戊酸酯，通过光产酸后加热使其酸催化异构化，发生式(11)所示的反应，从而改变高分子的极性，使其在极性或非极性溶剂中差别加大，实现显影成像过程，并可做成正、负两用型抗蚀剂。

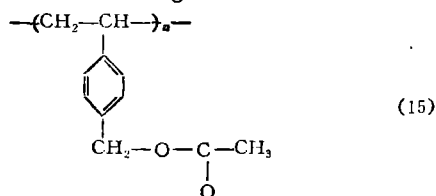
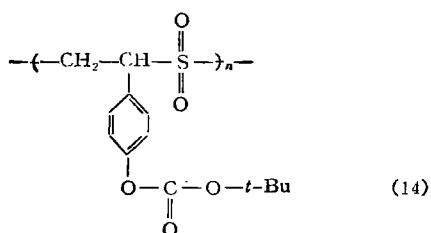


聚对羟基苯乙烯醚类以叔丁基醚、苄基醚、环己烯醚较易酸解。酸解反应如通式(12)所示。



在聚对羟基苯乙烯醚中引人注目的近期工作是利用有机硅醚作为超大规模集成电路用光致抗蚀剂的研究^[11~13]，其分解反应如式(13)所示。





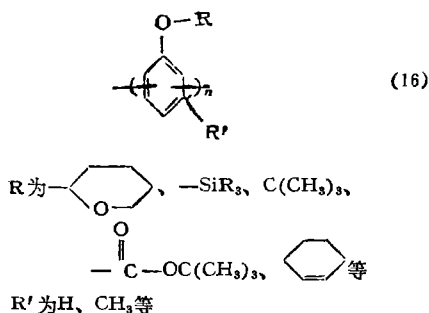
Tarascon等^[14]将对羟基苯乙烯先做成聚砜,然后再做成带叔丁氧基碳酸酯,如式(14)所示。其分解机理和式(7)相同。

Conlon等^[15]用聚对羟基 α -甲基苯乙烯为母体合成了叔丁氧碳酸酯,它比式(7)所示的化合物具有更好的成膜抗蚀性。IBM公司^[6]最近又报告了用聚对羟基甲基苯乙烯经过乙酰基化的产物(式15)作化学增幅抗蚀剂的专利,其特点是合成比较简单。

聚对羟基苯乙烯系酸解高分子可获得亚微米级的解像力,可用于兆位容量的超大规模集成电路。

(3) 酚醛树脂系酸解高分子

这一体系的设计思路源出于聚对羟基苯乙烯系酸解高分子。由于酚醛树脂合成简易、品种很多,可供研究试验的余地很大,所以近来这方面的研究比较活跃。比较引人注目的是3M公司等^[17]合成了通式(16)的酸解高分子。

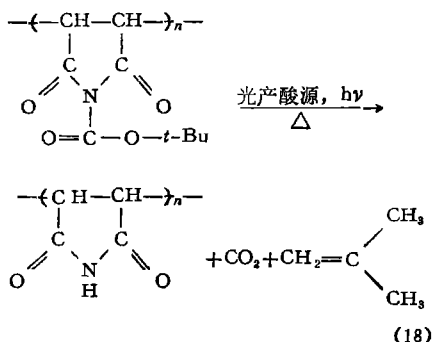
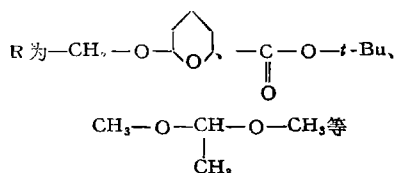
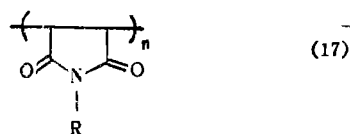


作者^[18~28]曾合成了桐油(或桐酸)、松

香、茛等酚基树脂,有的进而用甲醛缩合为酚醛树脂后再与三甲基氯硅烷、双叔丁氧碳酸酐反应而得到了具有酸解性能的高分子,具有良好的成像抗蚀特性。

(4) 马来酰亚胺系酸解高分子^[21~23]

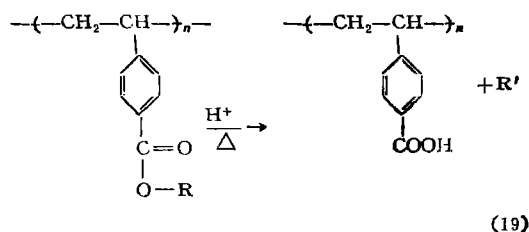
典型例子如通式(17)所示。其酸解过程示于式(18)。

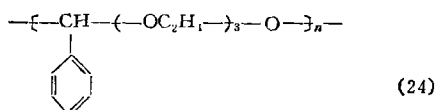
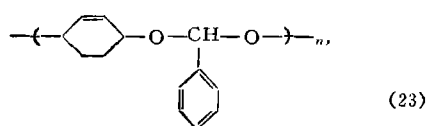
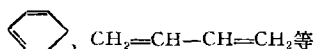
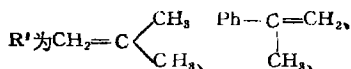
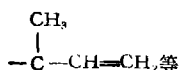
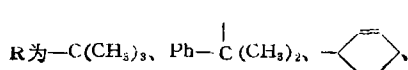


用马来酸酐或衣康酸酐和苯乙烯(α -甲基苯乙烯)共聚物酰亚胺化,并导入式(17)中R所示的基团,同样可以得到类似的酸解高分子。

(5) 聚乙烯基苯甲酸酯系酸解高分子^[24]

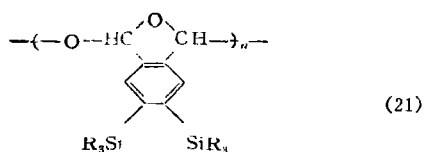
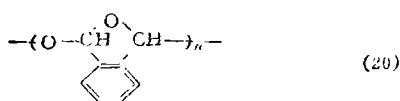
这类高分子的酸解过程可用式(19)表示。



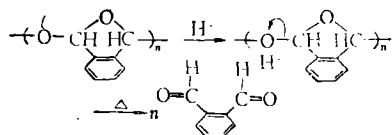


2. 主链裂解型酸分解高分子

(1) 聚邻苯二甲醛系^[25~27]



这一体系(式20、21)在光产酸源存在下曝光,能重新分解为邻苯二甲醛,一经加热分解产物气化,因而无需用显影液显影即可成像,即所谓自显影成像。



(2) 聚醛类高分子或缩醛类高分子^[28~31]

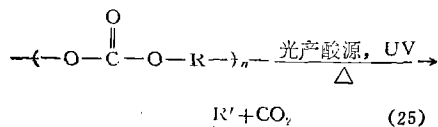
聚醛或缩醛高分子在质子和水的作用下易于酸解是大家都了解的。经过巧妙设计,所得式(22)~(24)的高分子获得了光成像

性能,而且多属于光自显影成像类型。

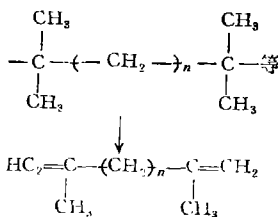
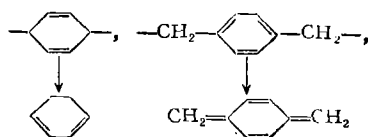
基于同样思路,人们利用环戊酮、环己酮与二元醇缩合得到酮-醇缩合高分子,同样是具有化学增幅性能的酸分解高分子,气化产物没有醛类的强刺激气味。

(3) 聚碳酸酯类高分子^[24, 32~34]

如前所述,碳酸酯基在高分子侧链易于分解脱掉,在主链同样易于断链裂解,可以通式(25)为例来解析其设计原理。



酸解的难易程度,即化学增幅幅度,主要取决于R的结构。当R为下列基团时,脱二氧化碳的同时,R烯烃化,非常易于酸



兴未艾^[39]。

参 考 文 献

- [1] 伊藤洋, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 1989, 2, 1, 1.
- [2] 余尚先, 中国印刷, 1990, 28, 72.
- [3] Ito, H., et al., *Polymer Eng. Sci.*, 1983, 23, 1012.
- [4] 梅原明, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 1989, 2, 2, 300.
- [5] Monahan, A. R., *J. Polymer Science*, A-1, 1987, 5, 2333.
- [6] 青合利明等, 第4回フオトポリマーエンファレンス, 1985, 210.
- [7] 德丸克己编著, 增感剂, 讲谈社, 第1版, 1986, 80.
- [8] Ito, H., et al., *Tech. Papers, Symp. VL ST Tech.*, 1982, 86.
- [9] GE, 特开昭 63-250642.
- [10] Frechet, J. M. J., et al., *Polymer Bull.*, 1988, 20, 427.
- [11] l'Energie Atomique, US 4689288.
- [12] Nishikubo, T., et al., *J. Polymer Sci., A. Polymer Chem. Ed.*, 1986, 24, 1092.
- [13] Nishiki, M., et al., *J. Photopolymer Sci. Technol.*, 1988, 1, 1, 102.
- [14] Tarascon, R. G., et al., *Tech. Papers, SPE, Regional Tech. Conf. Photopolymers*, 1988, 11.
- [15] Conlon, D. A., et al., *Macromolecules*, 1989, 22, 505.
- [16] IBM, EP 0282724, 特开昭 63-231442.
- [17] 3M, 特开昭 48-89003.
- [18] 余尚先等, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 1988, 1, 2, 172.
- [19] Yu Shangxian, et al., *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 1989, 2, 1, 51.
- [20] Yu Shangxian, et al., *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 1990, 3, 3, 319.
- [21] Hoechst, 特开昭 64-33546.
- [22] Hoechst, EP 0291994.
- [23] Osuch, C. E., et al., *Proc. SPIE*, 1986, 631, 68.
- [24] Ito, H., et al., *Proc. SPIE*, 1987, 771, 24.
- [25] US 3894253, 3940507.
- [26] Steinmann, A., *Proc. SPIE*, 1988, 920, 13.
- [27] 特开昭 62-190211.
- [28] 三菱化成-小西六, 特开昭 63-97945.
- [29] Delzenne, G., et al., *Makromol. Chem.*, 1957, 23, 16.
- [30] Hoechst, US 4247611.
- [31] Hoechst, EP 41657, 特开昭 57-31674.
- [32] J. Frechet, J. M., et al., *J. Imaging Sci.*, 1986, 30, 2, 59.
- [33] Willson, C. G., et al., *Solid State Sci. Technol.*, 1986, 133, 1, 181.
- [34] 富士 Film, 特开昭 60-37549.
- [35] Hallensleben, M. L., et al., *Polymer Bull.*, 1978, 1, 199.
- [36] Miller, R. D., et al., *J. Imaging Sci.*, 1978, 31, 2, 43.
- [37] Okui, N., et al., *Polymer*, 1978, 17, 1086.
- [38] IBM, EP 0225454, 特开昭 62-136638.
- [39] Tsuda, M., *Photopolym. Sci. Technol.*, 1990, 3, 3, 218.

Recent Progress on Acidolysis Polymers

Yu Shangxian and Gu Jiangnan

(Institute of Application Chemicals, Beijing Normal University)

Summary This paper presents a review on a lot of acidolysis polymers in the 1980's. A detailed classification of the polymers are given. The characteristics of their structures are illustrated from the view point of chemistry and on these grounds their acidolysis mechanism are explained. The prospects of using them for the imaging materials, especially chemical amplification resists, are also forecasted.

Key words Acidolysis polymer, Chemical amplification resist, Acidolysis mechanism, Photoresist