

化学放大光刻胶高分子材料研究进展

王春伟, 李 弘^{*}, 朱晓夏

(南开大学高分子化学研究所, 吸附分离功能高分子材料国家重点实验室, 天津 300071)

摘要:综合论述了化学放大光刻胶类高分子材料, 并着重介绍 193 nm 光刻胶材料研究的最近进展。

关键词:光刻胶; 化学放大; 微版印刷术

光刻胶是一种对光和射线敏感的混合高分子材料。它通常由聚合物基质、光解产酸剂 PAG (Photo Acid Generator) 以及各种微量的添加剂组成。此类材料主要应用于微电子工业的微观平板印刷术, 如电子存储器和数据处理单元的制造, 微型集成电路的印制等。

自从 1982 年“化学放大”^[1,2]的概念提出以来, 基于此原理的光刻胶材料发展很快。在微观平板印刷术中, 所用光源的波长越短能达到的分辨率就越高。按照工作光源的波长可将光刻胶材料分为以下几种: 第一代酚醛清漆树脂, 采用 365 nm 波长的 G-line, I-line 光源。第二代为聚对羟基苯乙烯体系, 采用 258 nm 波长由 KrF 激光器所产生的光源。现在这两种光刻胶材料已经成功地应用于工业生产; 采用 I-line 的 365 nm 光刻胶材料对集成电路的加工尺度达到 350 nm^[3], 258 nm 的光刻胶材料已成功地应用于 180 nm 工艺半导体的制造^[4]。而低于 150 nm 精度的工艺则需要更低波长的光源的光刻技术, 比如 193 nm 的 ArF 激光器, 157 nm 的 F₂ 激光器, 乃至波长为 13 nm 的超紫外激光器^[5]。

第三代光刻胶材料目前还未工业化, 研究比较成熟的是应用于 193 nm 的材料, 已进入工业化的实验阶段^[6]。157 nm 的光刻胶材料的研究也已取得一定的进展^[7,8]。

1 “化学放大”光刻胶的工作原理

IBM 公司的 Willson 和 Ito 于 1982 年提出“化学放大”概念。所谓“化学放大”是指一个光解产酸剂 PAG 分解后产生的酸分子, 引发一系列化学反应^[9]。这些反应能增强光刻胶材料曝光前后的溶解能力的差异, 并以此分为正性和负性光刻胶。简单工作原理如图 1 所示^[10,11]:

1.1 成膜过程

旋转涂覆仪旋涂, 烘干成膜。McCallum 等^[13]建立的模型认为膜的厚度应该控制在所要蚀刻最小线条的 3 倍左右, 一般 200~300 nm。

1.2 曝光过程

光刻胶膜曝光, 曝光区 PAG 光解成酸, 后经烘烤酸在光刻胶膜中渗透并引发化学反应如: 酯解、重排、酯化、醚化、酯交换、形成酰胺、缩醛水解^[12]等, 致使曝光区在特定溶剂中的溶解能力发生改变, 正性光刻胶曝光区溶解能力增强; 负性光刻胶溶解能力减弱。

1.3 显影过程

经过显影剂处理, 正性光刻胶材料曝光部分被溶解, 未曝光部分保留; 负性光刻胶材料相反。蚀刻剂蚀刻, 因光刻胶的抗蚀刻性, 要印刻的图形就由光刻胶层转移到所要蚀刻的基质如硅的表面。洗脱光刻胶材料后, 就在硅的表面上蚀刻出所需要的图形。

2 光刻胶聚合物基质材料的设计原则

光刻胶表现由许多因素制约, 如聚合物基质的性能, PAG 的种类以及处理工艺等。Hwang 等^[14]在光

作者简介:王春伟(1980—), 男, 硕士研究生, 研究方向为功能高分子材料。

^{*} 通讯联系人 hongli@nankai.edu.cn

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

刻胶体系中引入防反射涂层,解决了界面反射引起的“V”字型线条和表面不平整的现象。在相同的工艺条件下的最大分辨率则主要取决于所采用的聚合物材料本身。为满足好的光刻胶表现要求聚合物材料有以下性能:

2.1 透光性

光刻胶材料必须对工作光源有好的透过性,否则就不能有效地引发光刻胶膜底部的 PAG 光解,导致圆顶连足现象(如图 2 所示)。

传统的芳香性材料中芳环的 $\pi-\pi^*$ 跃迁正好在 190 nm 附近,所以 193nm 光刻胶材料大都采用甲基丙烯酸和脂肪环烯烃的聚合物,如 Lee 等^[15]合成的稠环类聚合物就有非常好的透光性,其 500 nm 厚的聚合物膜的透过率超过 50%。另外 Jung 等^[16]发现利用氨梯度处理也可以解决光刻胶材料对 193 nm 波长的光的吸收问题。

157 nm 的光刻胶材料需要聚合物中含有氟或磺酰基氟^[17,18]来提高其对 157 nm 光的透过率。

2.2 有好的抗蚀刻性

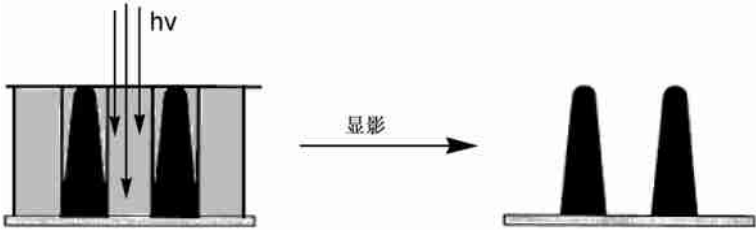


图 2 低透光率光刻胶显影图

Figure 2 Pattern developed from low transparent photoresist

Gokan 等^[19]认为,材料的抗蚀刻性是由材料中所含有的有效碳含量决定, $O = n_c / n_t$ (n_c 为碳原子的数目, n_t 为整个分子中所有原子的数目), O 越大抗蚀刻能力就越强。因此含有芳香环、脂肪环的烯烃就成为光刻胶材料的首选单体。芳香性的聚合物主要应用在 365 nm 和 258 nm 光刻胶材料中,而 193 nm 和 157 nm 因为芳香环强烈的吸收只能用脂肪环材料。增加聚合物中的脂肪环组分也带来一些副作用,比如使材料变的很脆,吸附性降低等。

不过 Nakase 和 Ushirogouchi 等^[20,21]提出在光刻胶组分中加入少量的芳香性聚合物可以提高 193 nm 光刻胶材料的抗蚀刻性,而且因为苯环吸收的红移,对其透光性能的影响并不是很明显。Argitis 等^[22]采用蒽作为抗蚀刻添加剂能使有相同碳含量的材料的蚀刻速率降低 70%。

2.3 对于基质有好的吸附性

光刻胶材料有好的吸附性是其形成均匀的薄膜的关键。而且在显影时因毛细现象的作用,线条间距越小表面张力越大^[44],线条越容易坍塌^[23]。

通常情况下,可以通过在聚合物链上引入含有羟基、羧基等亲水性的极性基团来提高光刻胶材料的吸附性,如:甲基丙烯酸乙二醇酯^[24,25]就是一个好的提高吸附性的单体材料, Kim 等^[26]则将 2-(2-甲氧基-乙基)乙基酯引入降冰片烯和马来酸酐体系。在环烯烃上引入带有羟基的基团如胆酸^[27,28]等都可以用来提高其吸附性能。改变处理工艺也可以解决,比如 Jincao^[29]和 Devin^[30]使用液态二氧化碳作为冲洗显影液,就可以很好的解决这个问题。

2.4 灵敏度

灵敏度是指光刻胶材料对一定能量的光的反应程度,用 mJ/cm^2 为单位。193 nm 和 157 nm 激光的能量($E=h\nu$)很高,为避免使激光器本身受到破坏就要求光刻胶能在较低能量的激光下工作。这可以通过

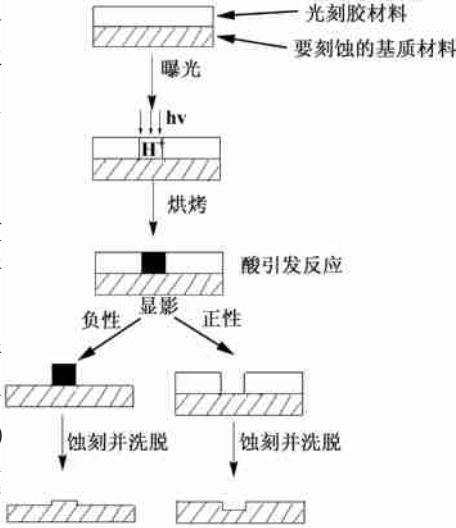


图 1 光刻胶的简单工作原理图

Figure 1 Working process of photoresist

采用更好的 PAG^[31], 采用新的更易离去的酸保护基团等办法来解决, 如: Kim 等^[32] 采用环戊酮作为离去基团, 该基团在裂解过程中并不消耗酸, 而且在裂解后能够充当酸的携带者的角色, 最大限度地利用 PAG 所产生的酸。Hikaru 等^[33] 在研究中发现: 聚合物的端基对光刻胶体系灵敏度的影响也非常的大, 非极性端基比极性端基的灵敏度高约 5 倍。Kudo 等^[34] 则采用如图 3 所示的自催化体系来提高灵敏度。

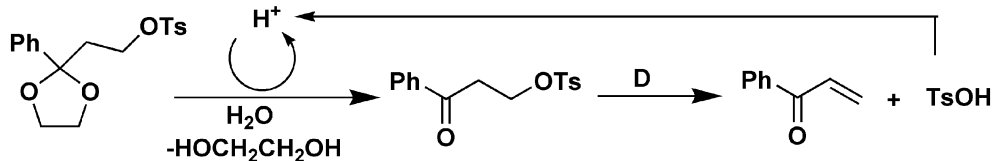


图 3/Figure 3

2.5 其他要求

因为光刻胶材料设计的目的是为了更好的工业应用, 所以还必须满足整个工业工艺的要求: 溶于常见的环保的有机溶剂以便于利用旋转涂层仪将之成膜; 所用材料的玻璃化转变温度必须高于工业所用工艺的处理温度 (170~190℃), 但是太高又会影响其溶解性; 能方便使用工业常用的显影处理液 TMAH (2.38% (wt) 的四甲基羟基胺水溶液) 进行显影。另外还要求所用的单体原料比较易得, 价钱比较便宜, 绿色环保等。

3 193 nm 光刻胶材料

ITRS2001 规划 2004 年实现 90 nm 技术。而采用 193 nm ArF 准分子激光扫描分步投影光刻仪的光刻技术为 90 nm 工艺的核心。现在已经有小于 90 nm 线型空白图形的报道^[35], 而 Yamamoto 则将等幅线空图形的分辨率提高到了 60 nm^[36]。

193 nm 的 ArF 准分子激光光源早在 80 年代中期就已经开始被应用于光学印刷术上^[37]。1992 年的早期 IBM 使用甲基丙烯酸异丁酯的聚合物作为化学增幅的 193 nm 光刻胶材料。同年 Kaimoto 等^[38] 也发现了非芳香性的抗蚀刻剂, 而且在 193 nm 有较好的透光性。

在 193 nm 光刻胶材料的设计中最大的困难是, 以前 365 nm 和 256 nm 的光刻胶材料在 193 nm 处吸收太强, 因为其所含的苯环的 $\pi-\pi^*$ 跃迁的吸收区域正好在 190 nm 附近, 所以必须要求设计出全新的光刻胶材料。

目前 193 nm 的光刻胶材料一般都是二元、三元甚至多元的共聚物。最常见的聚合方法为自由基聚合^[32, 39, 40], 对于大的稠环烯烃类单体则为过渡金属催化加成聚合^[41, 42] 和开环歧化聚合^[9, 43]。

3.1 合成 193 nm 光刻胶材料常用单体

3.1.1 丙烯酸和丙烯酸酯类^[45~48] 正性的主要有: 甲酯、叔丁酯、环己烷酯、2-羟基环己烷酯、月桂烷酯、烷氧酯 (如, 1,4-二氧螺环[4,4]-2-甲醇酯)、金刚烷基酯、取代金刚烷基酯、甘油醇缩樟脑、(异)冰片烷基酯、带有取代基的冰片烷基酯、带有取代基的丁内酯、(去氧)胆酸衍生物酯、环醚基酯和含有硅原子的烷基酯, 3-甲(基)-3,5-二羟(基)戊酸等。在聚(甲基)丙烯酸酯及其共聚物体系中, 不同的羧基保护基团对于抗蚀剂的性质是有影响的。如胆酸^[49~51] 衍生物不但能够增强体系的吸附性能, 而且能够增加体系曝光前后的反差。事实上胆酸衍生物以前一直作为阻溶剂使用^[52]。含硅的保护基团能增加抗蚀剂膜的抗干蚀能力, 调变体系极性^[27]。

负性光刻胶主要有: 甲基丙烯酸乙二醇酯、甲基丙烯酸、含有雄酮衍生物的丙烯酸酯、1,2,3,4-四氢-1-亚萘基胺基对苯乙烯磺酸酯、甲基丙烯酸-3-氧环己基酯、 α -羟甲基丙烯酸乙酯等。

3.1.2 脂肪族环烯烃^[53~56] 此类单体在环上直接含有双键, 因此可以直接合成主链含有环烷烃的聚合物。正性光刻胶主要有: 降冰片烯及其衍生物、降冰片二烯衍生物、二降冰片烯衍生物以及稠环烯烃等。羧基保护基团常见的有: 特丁基、2-(甲氧乙氧)基酯、环烷烃衍生物基团、内酯基、羟基乙基、2-三甲基硅基异丙基、三甲基硅乙基、甾类衍生物 (如胆酸等)、三(三甲基硅)乙基异丙基等。

负性体系的树脂有: [5-(1,1,1-三氟-2-三氟甲基-2-羟基丙基)二环[2,2,1]庚烯, 5-(2,3-二羟基-2,3-

二甲基丁基)二环[2.2.1]庚烯、3-羟基-3-甲基丁基-2-甲基-二环[2.2.1]5-庚烯-2-羧酸酯。

3.1.3 马来酸酐^[27, 57, 58] 马来酸酐的双键是缺电子的,和富电子的环烯烃反应时能够生成很好的交替共聚物。另外马来酸酐有很多优点:不但能够提高聚合物的抗蚀刻性、吸附性和热稳定性,而且马来酸酐中的酞基团可以用来对聚合物进行化学改性,比如进行酯化来改变抗溶解性等。另外还能增强聚合物的热稳定性。

但是 Crivello 等^[59]的研究表明马来酸酐在碱性显影剂四甲基氢氧化铵的作用下会发生水解反应,后来研究发现通过增加聚合物中憎水部分的含量可以解决^[60]。另外也有用马来酰亚胺的研究见诸报道^[61]。

3.2 常见聚合物体系

3.2.1 丙烯酸酯类 因为该体系有好的分辨率灵敏度和好的吸附性能,所以对此体系进行的研究也是最多的。

正性单聚物如:Kim 等^[32]研究的聚甲基丙烯酸-1,4-二氧螺环[4,4]-2-甲醇酯(图 4)。

该聚合物将环戊酮引入了聚合物体系,环戊酮易脱落还有助于酸的扩散,在 193 nm 的吸收只有 0.163 μm⁻¹,所以该体系有非常高的灵敏度 5mJ/cm²。但是抗蚀刻性能不好,在 CF₄:CHF₃=20:35 的蚀刻条件下,其蚀刻速率是酚醛清漆树脂的 1.63 倍。在体系中引入大的稠环类基团如金刚烷就能提高其抗蚀刻性能。

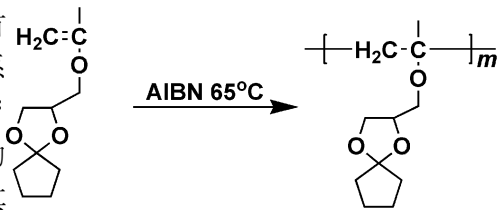


图 4/Figure 4

Nozak^[62]将具有低消光系数的发色基团引入甲基丙烯酸体系的羧基保护基中,制得具有很高灵敏度,很强抗蚀刻能力得光刻胶材料,获得 100 nm 的线空图形和直径为 59 nm 的小孔。

而 Yamamoto 和 Masafumi 等^[63]引入带有羟基的亲水性的脂环部分到侧链上,提高了聚合物的亲水性,得到 60 nm 的等幅线空图形。

(甲基)丙烯酸酯体系中可以引入羧基、羟基等基团,所以在酸的催化下酯化、酯交换、成醚、成酰胺等反应很容易进行,使其在负性光刻胶的应用中有很大的优势。

Choi^[80]采用以下简单的结构(见图 5);获得 300nm 分辨率的图形。

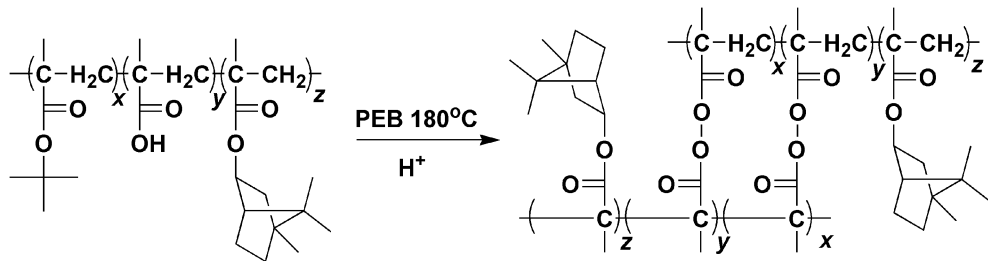


图 5/Figure 5

Coustantinos^[25]成功地合成了以甲基丙烯酸乙二醇酯、甲基丙烯酸降冰片烷酯、甲基丙烯酸环己烷酯和甲基丙烯酸的四元共聚物(见图 6)。

该共聚物在 50 mJ/cm² 的光照下,得到宽度为 170 和 140 nm 的孤立线形。

Kim 等^[64]最近制备了利用缩醛反应的负性光刻胶材料,该材料能用纯水显影,水和甲醇混合溶液后处理洗脱。这样避免了现在常用的以有机溶剂为主的处理过程,在环境保护方面有很大的意义。具体结构如图 7 所示。

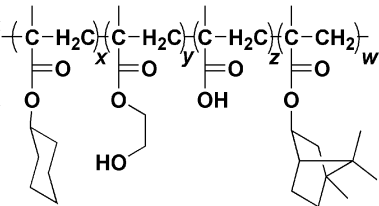


图 6/Figure 6

不过该体系分辨率还比较低,45mJ/cm⁻²时只能达到 700nm 的分辨率。目前进一步的工作仍在进行

中。不过这种水洗脱或者水显影的环保型光刻胶材料最近几年越来越引起科研工作者的兴趣^[65~70]。

3.2.2 稠环烯烃加聚物体系 稠环烯烃进行共聚时，不易通过自由基反应得到聚合物，一般都采用开环歧

化聚合(ROMP)和过渡金属催化加成聚合。该体系抗蚀刻能力很好，但是分辨率和灵敏度不足。

Lee 等^[71]通过 Pd(II) 催化的加成聚合反应，而得到的四环[4.4.0.1.^{2,5}1^{7,10}]十八烷-8-烯-3-甲酸叔丁酯和乙酸四环[4.4.0.1.^{2,5}1^{7,10}]十八烷-8-烯-3 酯共聚物(见图 8)。

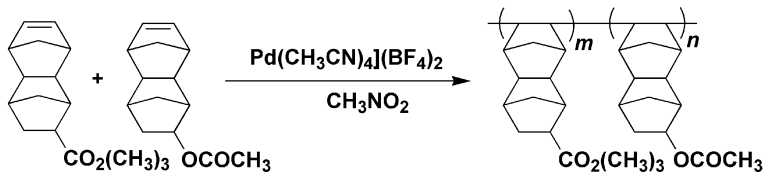


图 8/Figure 8

该聚合物被 CF₄/CHF₃ 混合气体的蚀刻的速率仅为酚醛清漆树脂的 1.01 倍，193 nm 的光对 500 nm 厚的聚合物膜的透过率超过 50%。但是灵敏度和分辨率比较低，在 45 mJ/cm² 强度的光源下仅得到了 200 nm 的线空图形。

Kenichiro 等^[72]在他申请的专利中也采用了稠环体系，具体结构如图 9 所示。

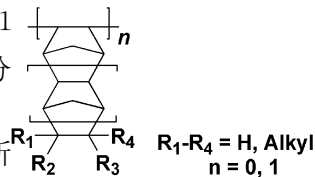


图 9/Figure 9

3.2.3 环烯烃和马来酸酐共聚物体系 在环烯烃体系中引入马来酸酐以后抗蚀刻性能、吸附性、分辨率和灵敏度都很好。如：Kim 等研制的^[73]5-甲酸-2-三甲基硅-2-丙基酯-降冰片烯和马来酸酐的共聚物(见图 10)。

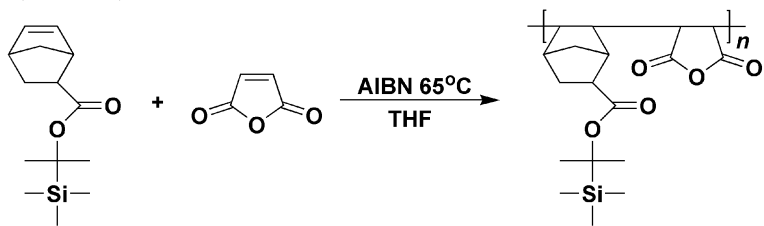


图 10/Figure 10

193 nm 的吸收只有 0.368 μm⁻¹。灵敏度为 10 mJ/cm²，得到了分辨率为 180 nm 的线空图形。

Kim^[28]还将石胆酸引入该体系，作为羧基的保护基团(见图 11)。灵敏度 6mJ/cm⁻²，160 nm 线空图形，解决了线形的圆顶和底部托尾的问题。

Lee^[74]等的研究则取得了更高的分辨率。他们研究的降冰片烯、降冰片烯羧酸特丁酯、马来酸酐与降冰片烯二羧酸半酯和交联剂体系(见图 12)，在曝光量为 13 mJ/cm² 时能获得分辨率为 120 nm 的图形。

Anthony^[75]的马来酸酐降冰片烯体系则得到 110 nm 的线空图形(见图 13)。

此体系的负性光刻胶材料报道比较少。但 Sungseo 等^[76]研究的[(1, 1, 1-三氟-2-三氟甲基-2-羟基丙基)二环[2.2.1]-5-庚烯, 5(2, 3-二羟基-2, 3-二甲基丁基)二环[2.2.1]-5-庚烯与马来酸酐的共聚物体系(见图 14)却有较好的性能。

在酸催化作用下，该树脂发生哪醇重排，产生相应低极性的酮而在显影液中不溶。在曝光量为 29 mJ/cm² 时，分辨率为 110 nm。

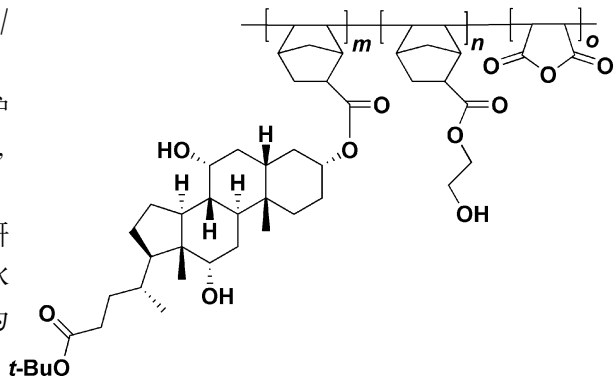


图 11/Figure 11

3.2.4 乙烯基醚和马来酸酐的共聚体系^[77~79] 此体系是由韩国 Sum Sung 公司的 Kim 等在 2001 年研制出来的,该体系兼有(甲基)丙烯酸酯和环烯烃马来酸酐体系的优点。它不但有很好的抗蚀刻性能,较高的分辨率,和灵敏度,良好的吸附性能,而且在显影蚀刻后,材料还有光洁的表面,这是其他体系所不能解决的问题。目前已经有分辨率为 90 nm 的等幅线空的报道。

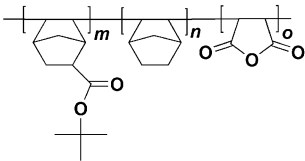
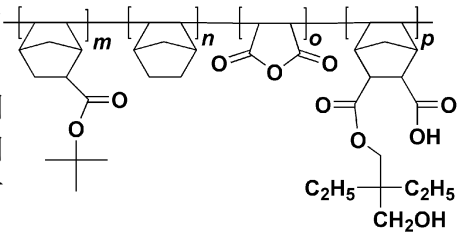


图 13/Figure 13

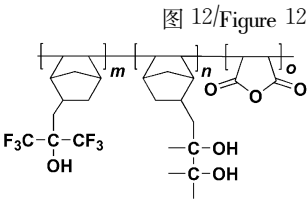


图 14/Figure 14

3.2.5 稠环烯烃开环歧化聚合物体系 开环歧化聚合反应有其自身的特点,利用此反应可以在聚合物的主链上引入脂肪环机构,所以此反应在聚合物的分子设计中有广泛的应用,而利用活性开环歧化聚合反应可以更容易合成特殊结构的聚合物。

如 Okoroanyanwu 等^[43] 制备的降冰片系和双降冰片系的共聚体系(见图 15)。

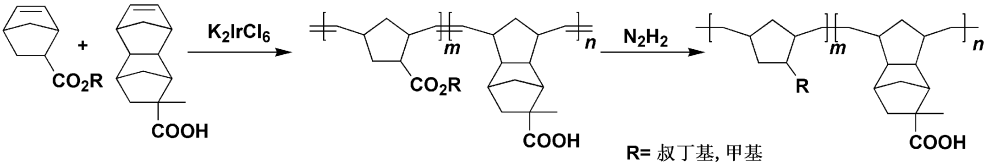


图 15/Figure 15

但是 ROMP 反应对反应条件的要求比较苛刻,Choi 等^[80] 用含有炔丙基的单体进行歧化聚合合成了类似开环歧化聚合体系结构的聚合物,该聚合物不但有好的透光性,而且因为侧基羟基的存在吸附性能也很好,具体结构如图 16 所示。

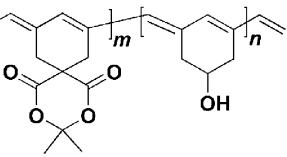


图 16

Figure 16

3.2.6 多元共聚体系 该体系不但具有环烯烃优良的抗蚀刻能力,而且兼有丙烯酸酯体系的高灵敏度等优点。

Rahman^[81] 采用降冰片系基甲酸叔丁酯、降冰片系基甲酸、降冰片系基甲酸乙二醇酯和甲基丙烯酸 2-甲基金刚烷酯、3-甲(基)-3,5-二羟(基)戊酸、马来酸酐的共聚体系,如图 17 所示。获得了 80nm 分辨率的线空图形。

Choi 等^[82] 在申请的专利中也采用该体系,具体结构如图 18 所示。

Masafumi 和 Kiyoshi^[76] 将含有羟基取代的脂环基作为丙烯酸的的保护基,然后引入环烯烃马来酸酐体系,获得 60 nm 的孤立线形。

3.2.7 其他体系 应用于 193 nm 的光刻胶材料除了以上所述还有小分子材料和混杂的超内酯酸的聚合物材料等^[83]。

如 Kim 等^[84] 采用含胆酸的小分子物质成功地获得了光刻胶材料。该体系结构如图 19 所示。

该体系在 193 nm 的吸收仅为:0.26μm⁻¹, 灵敏度为:9.8mJ/cm², 蚀刻速率仅为酚醛清漆树脂的 1.07 倍,但分辨率不好。但是小分子材料作为光刻胶材料相比较聚合物体系有其他优势:首先小分子的物质因其分子体积较小,所以理论上能达到比线性聚合物更高的分辨率。其次小分子物质分子间没有聚合物链之

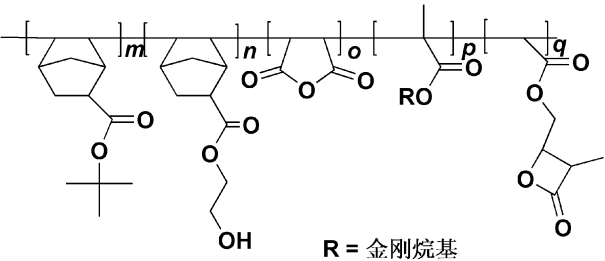


图 17/Figure 17

间的相互缠绕和存在的张力,显影时比聚合物稳定,而且低子量的物质能保证各个部分的均一性这也是聚合物所不能比拟的。

4 157 nm 光刻胶材料

157 nm 光刻胶材料设计的难点同样在于透光性问题:水,氧气,甚至简单的碳氢化合物如聚乙烯都有非常强的吸收^[85]。实验证明在传统的降冰片稀体系,甚至丙烯酸酯体系中引入拉电子的基团如—F 和—CF₃等能够大大减少材料对 157 nm 光线的吸收^[86]。Hung 等^[87]利用 2,2-二氟代降冰片稀通过过渡金属的催化加成聚合,成功地合成了对 157 nm 波长的光线有很好的透过性的聚合物。另外他还提出了利用三氟甲基和羧基等拉电子基团来提高聚合物在 157 nm 波长的透光性。

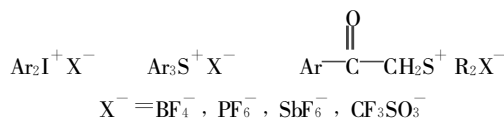
Bae 等^[8]则制备了甲基丙烯酸结构和苯乙烯为主链悬挂经过化学修饰的环烷烃聚合物,主要有以下三种单体:丙烯酸-2-[4-(2-羟基-六氟异丙基)-环己烷]-六氟异丙醇酯、丙烯酸-2-[4-(1-甲氧基-1-三氟甲基-2,2,2-三氟己基)环己基六氟异丙基酯和 2-(1-三氟甲基-1-乙氧甲氧基-2,2,2-三氟己基)苯乙烯。所得聚合物对于 157 nm 的光线都有很好的透过性,这种通过化学修饰 193 nm 的光刻胶材料的方法,又为 157 nm 光刻胶材料的研究提出了新的方向。

最近,Tsuyohiko 等^[88]通过分子轨道能量的计算,提出含有氟代磺酸基团的物质对 157 nm 的光线有很好的透过性,因此他们设计了聚氟代磺酸乙烯和聚 4-(六氟-2-羟丙基)-苯乙烯的共聚物。French^[6]则在最近发表的论文中报道带氟代功能基烯烃的共聚物对 157 nm 波长的光的透过率大于 98%。

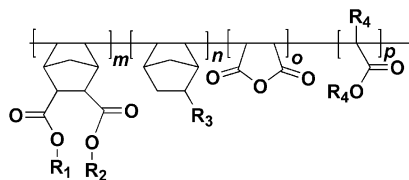
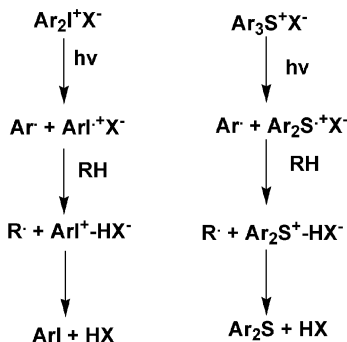
5 常见的光解产酸剂

刻胶材料所采用的 PAG 一般为硫酸盐、碘盐等离子性物质^[89]和一些能通过重排等反应生成酸的有机物质如各种磺酸酯^[90~92]。

因为硫酸盐比碘盐有更好的热稳定性,所以人们更多地采用硫酸盐作为 PAG。硫酸盐是一种有机阳离子盐,在光刻胶体系中最常见的有以下几种^[93~95]:

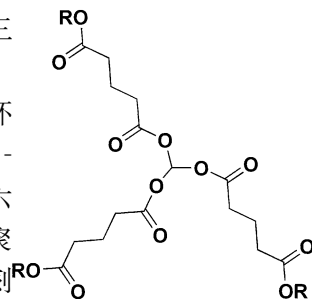


他们的光化学过程如下:



R₁ = 叔丁基, 四氢吡喃基, 等; R₂ = 氢, 氟, 羟基, 等;
R₃ = 氢, 甲基, 等; R₄ = 氢, 羟乙基, 叔丁基, 异丙基, 等。

图 18/ Figure 18



R = 胆酸叔丁酯

图 19

Figure 19

图 20 是最常见的 PAG 三苯基硫𪔷三氟磺酸盐在光照条件下分解生成三氟甲基磺酸的过程^[73]。

Ito 等^[96]在他的工作中采用三苯基硫𪔷六氟锑酸盐作为 PAG，光解得到六氟锑酸，如图 21 所示。

Crivello 等^[97]将癸烷氧基引入芳香基盐的芳环，提高了 PAG 和聚合物的互溶性，而且癸烷氧基本身也有阻溶作用。聚合物形式的 PAG 很好地解决了酸的扩散问题。Chung^[98]采用 *N*-10-樟脑磺酰基马来酰亚胺和苯乙烯衍生物的共聚物(见图 22)，光照分解率为 70%，而有如图 23 结构的则更高。

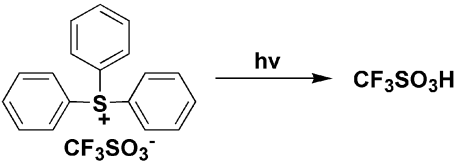


图 20/Figure 20

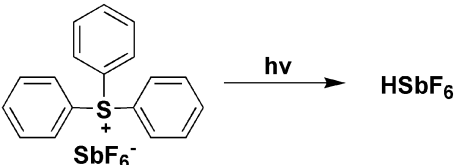


图 21/Figure 21

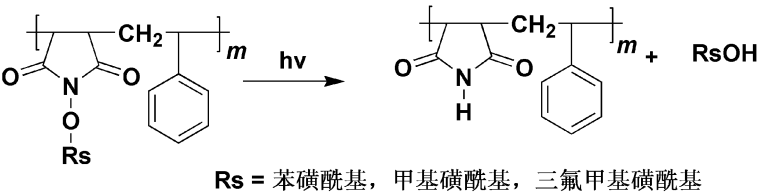


图 22/Figure 22

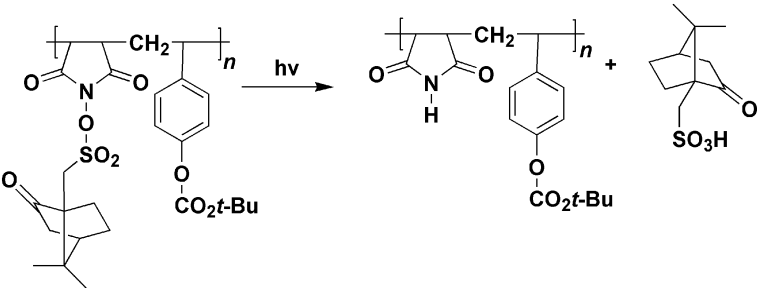


图 23/Figure 23

非离子性的 PAG 是有机物质，一般在光照条件下产生酸性很强而亲核性比较低的磺酸。如 Houlihan 等^[99]报道的基于二硝基苄酯的体系，其简单的光解过程如图 24 所示。

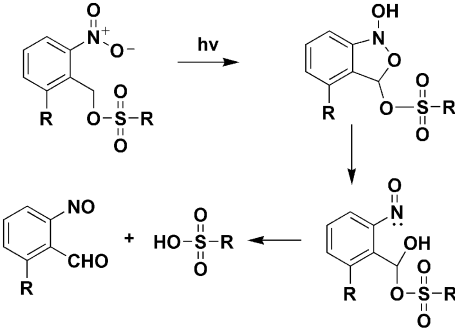


图 24/Figure 24

在光照下，该物质发生分子内重排反应，从而生成磺酸。

6 其他添加剂

为提高光刻胶材料的性能，要加入其它的添加剂，如淬火碱、阻溶剂、各种增塑剂等。淬火碱可以消除非曝光区因衍射而生成的酸，并阻止曝光后产生的酸扩散到未曝光区域^[100]。如氢氧化三甲基硫𪔷盐^[26]能够使光刻胶材料在曝光烘烤后的稳定时间从不到 10min，延长到一个多小时。阻溶剂在光刻胶体

系中的作用是阻止某个特定区域聚合物膜的溶解,从而增大体系反差,也可称为溶解速率调节剂。常见的阻溶剂有:单或低聚(去氧)胆酸衍生物、金刚烷基碳酸酯甲基丙二酯、苯甲酸衍生物和多元酚等。该添加剂能够增加聚合物的憎水性。在曝光后的区域由于酸催化下保护基团的脱除,或者阻溶剂和聚合物之间的氢键的被破坏,阻溶剂就失去阻溶能力。如胆酸叔丁酯^[97,101]就是一个好的阻溶剂,其在由 PAG 生成的酸的催化下发生如下反应(见图 25)。

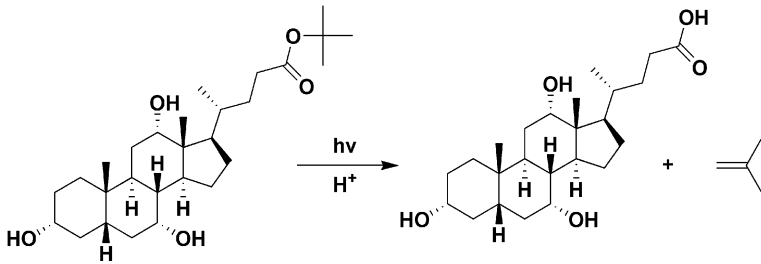


图 25/Figure 25

7 结束语

光刻胶材料因其在微电子制造行业中不可替代的作用,一直受到科研工作者的重视,此领域的研究也是高分子界的热点之一。光刻胶材料的发展不仅在材料领域,而且在信息技术领域也有着重大的意义,它的发展是我们信息技术进步的基础。目前对于 193 nm 光刻胶材料的研究已经比较成熟,157 nm 光刻胶材料的研究也取得了一定的进展,因此如何使 193 nm 光刻胶材料成功地工业化,设计新的 157 nm 光刻胶材料是此领域今后的主要发展方向。在科技高速发展的今天,相信新一代光刻胶材料不久将会付诸工业化生产以造福人类。

参考文献:

- [1] Frechet J M J, Ito H, Willson C G. *Proc Microcircuit Eng*, 1982, 82, 260~261.
- [2] Ito H, Willson C G, Frechet J M S. *Proc of 1982 Symposium on VLSI Technology*, 1982, 86~87.
- [3] Uzodinma O, Jeffrey B, Tsutomu S, Willson C G. *Chem Mater*, 1998, 10, 3328~3333.
- [4] Reichmanis E, Houlihan F M, Nalamasu O, Neenan T X. *Chem Mater*, 1991, 3, 394~407.
- [5] Kunz R R, Bloomstein T N, Hardy D E, et al. *Proc SPIE*, 1999, 3678, 13~23.
- [6] French R H, et al. *J Fluor Chem*, 2003, 122, 63~80.
- [7] Hung R J. *Photo Polym Sci Tech*, 2000, 13(4), 657~664.
- [8] Bae Y C. *J Photo Polym Sci Tech*, 2001, 14(4), 613~620.
- [9] Adam R, Pawloski C, Paul F. *Chem Mater*, 2002, 14, 4192~4201.
- [10] Reichmanis E, Houlihan F M. *Chem Mater*, 1991, 3, 394~407.
- [11] Reichmanis E, Thompson L F. *Chem Rev*, 1989, 89, 1273~1289.
- [12] Liu J H, Wang H Y. *J Appl Polym Sci*, 2003, 90, 2969~2978.
- [13] McCallum M. *Microelectro Eng*, 1999, 46, 335~338.
- [14] Hwang S H, Lee K K, et al. *Polymer*, 2000, 41, 6691~6694.
- [15] Lee J H, Ahn D. *Polymer*, 2001, 42, 1757~1761.
- [16] Jung J C, Jung M H, Lee G, et al. *Polymer*, 2001, 42, 161~165.
- [17] Pawloski A R, Christian, Nealey P F. *Chem Mater*, 2002, 14, 4192~4201.
- [18] Bae Y C. *J Photo Polym Sci Tech*, 2001, 14(4), 613~620.
- [19] Gokan H, Esho S, Onishi Y. *J Electrochem Soc*, 1983, 130~143.
- [20] Nakase M, Naito T. *Proc SPIE*, 1995, 2348, 445.
- [21] Ushirogouchi T, Nakase M, Tada T. *Amer Chem Soc (1995)ch*, 1995, 16, P. 239.
- [22] Argitis P, et al. *Microelectro Eng*, 1998, 41, 355~358.
- [23] Flowers D, et al. *Symposium Proceedings*, 2002 705, 81~87.
- [24] Lee K K, et al. *Polymer*, 1998, 39(18), 4457~4458.

- [25] Constantinos D D, et al. *Polymer*, 2002, 43, 1103~1113.
- [26] Kim J B, et al. *J Photo Polym Sci Tech*. 2000 13(4) 629~634.
- [27] Kim J B, et al. *Polymer*, 1999, 40, 7423~7426.
- [28] Kim J B. *Chem Lett*, 2000, 414~415.
- [29] Ye J, Michael A. *M Ind Eng Chem Res*, 2000, 40(24), 5858~5860.
- [30] Flowers D. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 2002, 705, 81~87.
- [31] Asakura T, Yamato H *Proc SPIE*, 2001, 4345, 484~493.
- [32] Kim J B, et al. *Polymer*, 2000, 41, 149 153.
- [33] Mose H, Wakabayashi S. *Proc SPIE*, 2001 4345, 695~702.
- [34] Kazuaki K, Koji A, Hironori O, Ito H, et al. *Chem Mater*, 1999, 11, 2119~2125.
- [35] Reichmanis E, Houlihan F M, Nalamasu O. *Chem Mater*, 1991, 3(3), 394~407.
- [36] Yamamoto M. *Proc SPIE*, 2001, 4345, 680~687.
- [37] Rothschild M. *J Vac Sci Tech*, 1996, 14 (6) , 4157~4161.
- [38] Kaimoto Y, Nozaki K, Takechi S. *Proc SPIE*, 1992, 1672, 66~77.
- [39] Kim J B, et al. *Polymer*, 1998, 40, 273~276.
- [40] Constantinos D D, et al. *Polymer*, 2002, 43, 1103~1113.
- [41] Lee J H, Ahn D. *Polymer*, 2001, 42, 1757~1761.
- [42] Houlihan, et al. *Macromolecules*, 1997, 30, 6517~6524.
- [43] Uzodinma O, et al. *Chem Mater*, 1998, 10, 3319~3327.
- [44] Tanaka T, Morigami M, Atoda N. *J Appl Phys*, 1993, 32, 6059~6066.
- [45] Constantinos, Diakoumakos D, et al. *Polymer*, 2002, 43, 1103~1113.
- [46] Choi S J, Chung D H. *Jpn Kokai Tokkyo Koho JP* 2001, 89, 534 (cl. L08F222106).
- [47] Padmanaban, M J. *Photopolym Sci Tech*. 2000, 13(4), 607~615.
- [48] Aogo T, Sato K. *Jpn Kokai Tokyo Koho*, (cl. G03F7/039) JP 2000, 98, 613 .
- [49] Kim J B, et al. *Polymer*, 1999, 40, 7423~7426.
- [50] Kim J B. *Chem Lett*, 2000, 414~415.
- [51] Kim J B, et al. *Macromol Rapid Commun*, 2003, 24, 879~882.
- [52] Sheats J R. *Solid State Technol*, 1989, 32(16), 79~86.
- [53] Jung J C, et al. *J Photopolym Sci Tech*. 1997, 10(4), 529~534.
- [54] Maeda K, et al. *J Photo Polym Sci Tech*. 1998, 11(3), 507~512.
- [55] *Jpn Kokai Tokkyo Koho JP* (cl. L08F222106) 2001, 89, 534 .
- [56] Hung R J. *Proc SPIE*, 2001, 4345, 385~395.
- [57] Lee K K, et al. *Polymer*, 1998, Vol. 39 No. 18 , 4457~4458 .
- [58] Ito H, Willson C G, Frechet J M J. *Digest of Technical Papers of 1982 Symposium on VLSI Technology*, 1982, 86~87.
- [59] Crivello J C, Shim S Y. *Chem Mater*, 1996, 8, 376~381.
- [60] Kim J B. *Chem Lett*, 2000, 414~415.
- [61] Chiang W Y, Lin Y C. *J Appl Polym Sci*, 2002 83(13), 2791~2798.
- [62] Nozak; Koji; Yano, Ei *Fujitsu Sci & Tech J* 2002, 38(1), 3~12.
- [63] Yamamoto M. *Proc SPIE*, 2001, 4345, 680~687.
- [64] Kim J B, et al. *Macromol Rapid Commun*, 2003, 24, 879~882.
- [65] Wu H, Gonsalves K E, et al. *Adv Funct Mater*, 2001, 119(4), 271.
- [66] Havard J M, Vladimirov N, Frechet J M J. *Macromolecules*, 1999, 32, 86~94.
- [67] Lin Q, Steinhansler T. *Chem Mater*, 1997, 9, 1725~1730.
- [68] Havard J M, Shim S Y, Frechet J M J. *Chem Mater*, 1999, 11, 719~725.
- [69] Chae K H, Sun G J, Kang J K. *J Appl Polym Sci*, 2002, 86, 1172~1180.
- [70] Wu H, Gonsalves K E, et al. *Adv Mater*, 2001, 13, 670~672.
- [71] Lee J H, Ahn K D, Cho I. *Polymer*, 2001, 42, 1757~1761.
- [72] Sato K, et al. *Jpn Kokai Tokyo Koho JP*, 2001, 330~958.
- [73] Kim J B, Lee J J. *Polymer*, 2002, 41, 6939~6942.
- [74] Lee G. *Proc SPIE*, 1999, 3678, 230~240.
- [75] Pasquele A J. *J Adhesion* 2002 78(1), 1~13.
- [76] Cho S. *Proc SPIE*, 2000, 3999, 62~73.

- [77] Kim H W. Proc SPIE, 2001 4345;119~130.
- [78] Kim H W, Lee S. J Photo Polym Sci Tech, 2002 15(3);529~534.
- [79] Kim H W, Choi S S. Proc SPIE, 2001, 4345;119~130.
- [80] Choi J H, et al. J Photo Polym Sci Tech. 2001,172;370.
- [81] Rahman M D. Proc SPIE, 2001 4345;159~167.
- [82] Choi S J, Chung D H. Jpn Kokai Tokkyo Koho JP (cl-L08F222106) 2001,89,534.
- [83] Shida-N Proc SPIE 2001 4345;159~167.
- [84] Kim J B, Yun H J, Kwon Y G. Chem Lett, 2002;1064~1065.
- [85] Tran H V, Hung R J, et al. Macromolecules, 2002,35;6539~6549.
- [86] Tran H V, Hung R J, et al. Macromolecules, Vol 35 17 2002;6539~6549.
- [87] Hung R J. J Photo Polym Sci Tech. 2000 13(4); 657~664.
- [88] Tsuyohiko F, Yuji S. Chem Mater, 2003, 15; 1512~1517.
- [89] Crivello J V, Lee J L, Conlon D A. Makromol Chem Macromol Symp, 1988, 13~14;145~160.
- [90] Houlihan F M, Shugard A, Gooden R, Reichmanis E. Proc SPIE, 1988, 620, 67.
- [91] Houlihan F M, Shugard A, Gooden R, Reichmanis E. Macromolecules, 1988, 21; 2001~2006.
- [92] Houlihan F M, Shugard A, Gooden R, Reichmanis E, et al. Macromolecules, 1990,23;145~150.
- [93] Harada K. Amer Chem Soc Symo Ser, 1998;3274.
- [94] Reichmanis E, Houlihan F M, Nalamasu O, et al. Chem Mater, 1991 3(3); 394~407.
- [95] Neenan T X, Houlihan F M, Reichmanis E, et al. Macromolecules, 1990,23; 145~150.
- [96] Ito H, Mitsuru U, William P E. Macromolecules, 1990, 23;2589~2598.
- [97] Crivello J V, Shim S Y. Chem Mater, 1996, 8; 376~381.
- [98] Chung C M, Ahn K D. React & Funct Polym, 1999,40;1~12.
- [99] Neenan T X, Houlihan F M, Reichmanis E, et al. Macromolecules, 1990,23; 145~150.
- [100] Adam R P, Christian, Paul F N. Chem Mater, 2002,14;4192~4201.
- [101] Houlihan F M, et al. Proc SPIE, 2001,4345;703~711.

Progress in the Research of Chemical Amplified Photoresist

WANG Chun-wei, LI Hong, ZHU Xiao-xia

(State Key Laboratory of Functional Polymeric Materials for Adsorption and Separation,
Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Photoresists are polymeric materials, which play the key role in the manufacturing of electronic devices. Here the brief history of the development and the components were reviewed, moreover the emphasis were especially focused on the photoresists, which may applied in 193 nm.

Key words: Photoresist; Chemical Amplified; Microlithography