

· 研究简报 ·

## 烷基苯磺酸作用下环化聚异戊二烯-双叠氮型 感光性高分子光交联产物的降解反应\*

黄骏廉 孙猛  
(复旦大学材料科学研究所, 上海)

**关键词** 烷基苯磺酸、双叠氮化合物、环化聚异戊二烯、光交联、降解反应

环化聚异戊二烯-双叠氮型感光性高分子是一类应用广泛的负性光致抗蚀剂。关于它的光交联反应机理,许多人曾进行过研究<sup>[1-3]</sup>。但是当这种具有三维网络结构的光交联聚合物完成其抗蚀使命后,怎样把它干净、彻底地从被涂表面去掉,是微细加工中急待解决的问题。常用的溶剂浸泡、高温加氧灼烧和等离子氧去胶法都存在着这样或那样的问题而得不到推广应用。因此,光交联产物的去除问题,至今仍未得到彻底解决。

我们注意到,在烷基苯磺酸的作用下;该类聚合物光交联产物的交联网络会发生断裂进而降解,降解速率随烷基链的增长和反应温度的增高而增加。

### 1. 光交联聚合物的降解反应

(1) 样品制备: 用甩胶法把 SC-450 光刻胶(美国 Hund 公司,粘度 450 c. p)均匀涂在有 SiO<sub>2</sub> 层的硅片上,胶层厚约 4—5 μm,在 100—110℃ 的真空烘箱内,放 30 分钟除去溶剂,然后在 80W 高压汞灯(上海亚明灯泡厂,GGQ-80)下加掩膜曝光 1 分钟(未分光、光源和样品间距离 10cm),用二甲苯显影 2 分钟,醋酸丁酯漂洗 1 分钟,胶面上出现图象,再在 140—160℃ 真空烘箱中烘 1 小时,待测。

(2) 降解反应: 把带不同烷基的苯磺酸(对-甲苯磺酸,上海试剂一厂 A. R; 对-乙基苯磺酸和对-异丙基苯磺酸均用相应的烷基苯磺化后得到; 十二烷基苯磺酸,南京烷基苯厂,含量 98%,在 125℃ 加热 20 分钟,密封保存)和四氯乙烯配成重量比为 1:3 的溶液,然后在不同条件下和光交联产物反应。反应液中加入甲醇,沉淀物经过滤并用 95% 的乙醇洗至 pH = 7 后抽干,然后纯化(反复用二甲苯、甲醇溶解、沉淀),最后在真空干燥箱内减压抽至恒重。

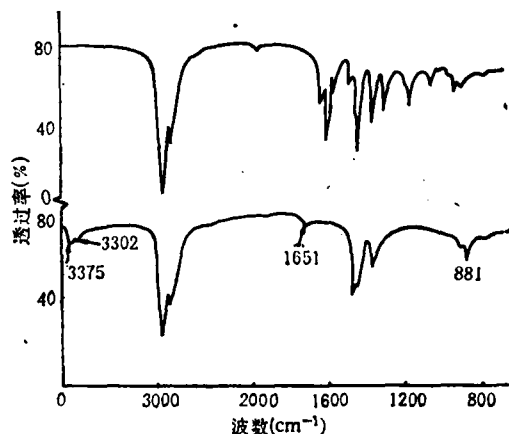


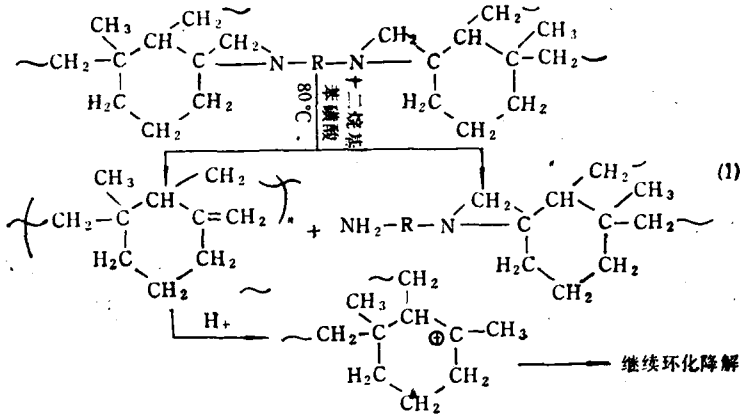
图1 十二烷基苯磺酸的四氯乙烯溶液处理前后光交联产物的 IR 谱  
a. 光照时间 4min. b. 反应温度 80℃, 时间 5s

\* 1987年7月7日收到。本工作得到化学工业部部分资助。

## 2. 光交联聚合物的降解产物分析

(1) 交联网络的化学键断裂: 图 1 中的 a 是光照 4 分钟后交联聚合物的红外光谱, b 是经十二烷基苯磺酸的四氯乙烯溶液处理后的交联聚合物降解产物的红外光谱。a、b 谱的明显差别是(除去双叠氮化合物的影响)在  $3375$  和  $3302\text{cm}^{-1}$  处出现了伯胺基的特征双峰, 在  $881$  和  $1651\text{cm}^{-1}$  处还出现了环化双键的特征吸收峰。

众所周知, 环化聚异戊二烯-双叠氮型感光性高分子的交联过程是双叠氮化合物先吸



收光子光解成双氮烯<sup>[4]</sup>, 然后再在环化聚异戊二烯大分子间架桥<sup>[2]</sup>, 交联点是由三元环组成的。因此, 经十二烷基苯磺酸处理后, 样品中出现的伯胺基, 显然是因为三元环中氮-碳键断裂后形成的, 其过程如式(1)所示。在对降解产物的 NMR 研究中, 也证明了这一点<sup>[5]</sup>。

## 3. 降解产物的分子量及分子量分布的变化

图 2a 是 SC-450 光刻胶线型环化聚异戊二烯的 GPC 曲线, 它的出峰时间为  $46.58$  min, 经  $40^\circ\text{C}$  的十二烷基苯磺酸的四氯化碳溶液处理后, 样品的 GPC 图中出现两个峰, 它们的出峰时间都比原线型环化聚异戊二烯长 (见图 2b)。随反应时间的增长, 峰 1 的变化有以下特点, 在降解反应初期, 其分布比较宽, 但随着反应温度的提高和反应时间的增加, 如表 1 所示, 该峰的保留时间越来越长, 分布也越来越窄。当反应时间达 1 小时后, 峰 1 保留时间的变化趋于稳定, 此时该值约为  $63.41\text{min}$ 。产生这种现象的原因是因为交联产物的断裂和降解几乎是同时进行的, 能用于 GPC 测量的样品一定要能溶于有机溶剂中, 因此, 在降解反应初期, 反应体系很可能是由尚未完全断裂的支化聚合物和断

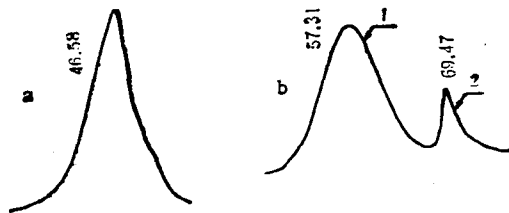


图 2 环化聚异戊二烯的 GPC 图

a. 线型, 未光照; b. 光交联产物经十二烷基苯磺酸处理 5min

裂后的降解产物所组成,因此分子量的分布比原线型聚合物宽是合理的。但随着反应时间的增加或反应温度的提高,一旦交联聚合物完全断裂成线型大分子后,它的降解过程就和通常大分子的无规降解一样,即较高分子量的分子首先和作用试剂即烷基苯磺酸反应,因此分子量的分布越来越窄,保留时间越来越长。当降解和环化反应进行到一定程度时,由于稠环数的增加而使链的刚性增大,因而使进一步降解和环化发生困难,这就是当反应时间达 1 小时后,峰 1 的保留时间的变化趋于稳定的原因。降解反应的最后产物以三元稠环为主<sup>[6]</sup>。

表 1 不同反应时间下光交联产物的 GPC 测量结果

反应温度(°C)	反应时间 (min)	保留时间 (min.)		反应温度(°C)	反应时间 (min)	保留时间 (min)	
		峰 1	峰 2			峰 1	峰 2
40	0.08	46.66	69.15	80	0.08	48.17	69.20
	0.25	47.28	69.37		0.25	49.26	69.36
	0.50	48.01	69.51		0.50	52.43	69.34
	1.00	52.53	69.48		1.00	55.58	69.49
	5.00	57.31	69.47		5.00	60.04	70.18
	15.00	61.24	70.11		15.00	63.18	70.22
	60.00	63.41	70.26		60.00	63.67	70.79
	120.00	63.49	70.24		120.00	63.55	70.71

峰 2 的保留时间从表 1 可知,几乎不受反应时间和反应温度的影响,因此它很可能是由低聚物或小分子化合物所组成<sup>[7]</sup>。

图 3—5 是经不同条件下十二烷基苯磺酸处理后涂在有 SiO<sub>2</sub> 层硅片表面的光交联产物的 SEM 照片。光交联产物在反应前的情况如图 3 所示,有胶部份和无胶部份的边缘十分陡直、清晰。光交联产物反应 6 秒后的情况如图 4 所示,由于交联产物化学键的断裂和降解,有胶部份和无胶部份的边缘变得模糊,同时由于降解产物在十二烷基苯磺酸和四氯乙烯中的溶解,光交联产物的减薄相当厉害。当反应 3 分钟时,光交联产物已完全溶解。



图 3 十二烷基苯磺酸处理前光交联产物的 SEM 照片  
放大 130 倍



图 4 十二烷基苯磺酸和光交联产物反应 6 秒后的 SEM 照片  
反应温度: 80°C, 放大 220 倍

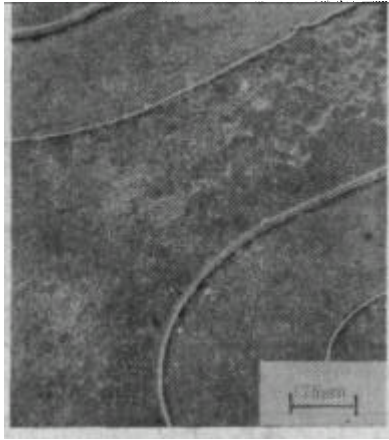


图 5 光交联产物在二甲苯中浸泡 10 分钟后的 SEM 照片  
反应温度: 138°C, 放大 220 倍

作为对比,我们把光交联产物浸在迴流温度下的二甲苯中 10 分钟,其 SEM 照片如图 5 所示。图中有胶和无胶部分的边缘仍十分清晰,但有胶部份的中间已起了皱,这是光交联产物被二甲苯溶胀后造成的。因此,单纯的溶剂浸泡只能减弱光交联聚合物和被涂表面间的粘附力,但不会使光交联产物溶解。

致谢 上海无线电七厂提供了 SC-450 胶的样品,谨表谢意。

### 参 考 文 献

- [1] Эфрос, Л. С. и юрре, Т. А. *Высокомолек. Соен.*, 1970, T12, A,211.
- [2] Deforest, M. S., *Photoresist: Material and Processes*, Chap. 2, McGraw-Hill, 1975, p. 40.
- [3] 黄骏廉,于同隐,高等学校化学学报,1986,7(11),1040.
- [4] 黄骏廉,于同隐,感光科学与光化学,1986,3,36.
- [5] 黄骏廉,(待发表).
- [6] Junlian Huang and Ming Sun, (待发表).
- [7] 黄骏廉,邬青峰,(待发表).

## THE EFFECT OF *p*-ALKYL BENZENE SULFONIC ACIDS ON THE DEGRADATION REACTION OF PHOTOSENSITIVE POLYMER OF CYCLIZED POLYISOPRENE DIAZIDE SYSTEM

HUANG Junlian and SUN Meng

(*Institute of Material Science, Fudan University, Shanghai*)

### ABSTRACT

In the presence of alkyl benzene sulfonic acid the nitrogen-carbon bond of three-member rings might be broken at the crosslinking points of photosensitive polymer of cyclized polyisoprene-diazide system and then the broken photocrosslinking polymer was degraded. The degradation products can dissolve in halogenated alkenes. The degradation rate of the photocrosslinking products was dependent on the carbon chain size of alkyl group of alkyl benzene sulfonic acids and the reaction temperature.

**Key words** Alkyl benzene sulfonic acid, Cyclized polyisoprene, Diazide compounds, Photocrosslink, Degradation reaction