

研究简报

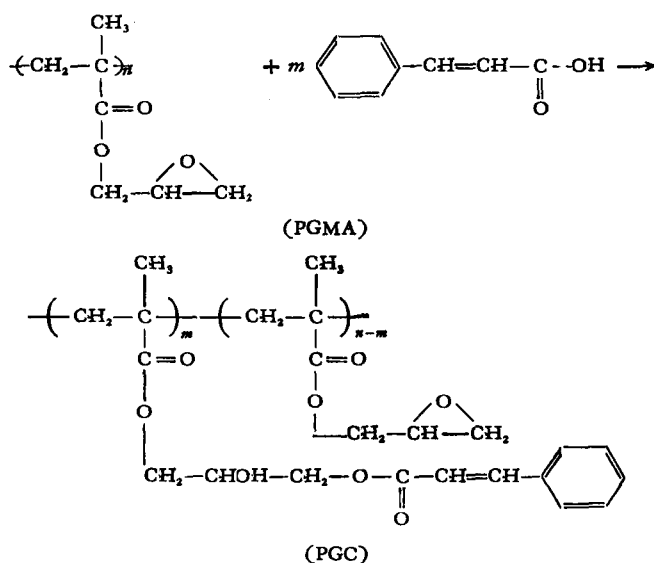
聚甲基丙烯酸环氧丙酯的改性及其光敏性能的研究*

张启明 崔世泉**

(中国科学院感光化学研究所)

以远紫外线作曝光光源的光刻技术具有较高的分辨率及设备简单等优点,已在国际上引起了广泛的重视。聚甲基丙烯酸环氧丙酯(PGMA)作为负性电子束抗蚀剂有较高灵敏度(4×10^{-7} 库仑/平方厘米)和良好的分辨率(0.5 微米)^[1]。但以远紫外线曝光时它成为光降解型且灵敏度低^[2,3],然而在此体系中引进对光敏感的肉桂酰基团后,能使它从原来的光降解型变为光交联型^[2],同时灵敏度大大提高,可成为一类有用的远紫外抗蚀剂。

本实验在 PGMA 上引进不同比例的肉桂酰基团得到一系列 PGC 产物,同时对 PGC 在远紫外线照射下的光交联性能进行了研究。



PGMA 由本实验室合成,经丁酮-甲醇两次重沉淀,(用 GPC 测得分子量为 4.8×10^4 , 分散度为 1.9 溶剂为四氢呋喃),然后分别加入不同量的肉桂酸,以苄基三甲基氯化铵为催化剂,制备得到一系列不同比例的 PGC,产物用甲醇析出,并再一次重沉淀,烘干后备用。

把制得的 PGC 溶于丁酮中,涂在石英玻璃片及 NaCl 晶体上,成膜后分别进行紫外和红外光谱测试,以确证肉桂酰基团的存在。以四甲基硅烷作内标,测试样品的核磁共振谱,并定量计算 PGC 中肉桂酰基团的含量。

光照实验以 125W 低压汞灯为光源(主要发光谱线为 254nm, 菲利普产品),光强约为

* 1983 年 11 月 3 日收到。

** 天津轻工业学院 83 届毕业生

$30 \times 1000 \text{ LuX}$ (用 ST-III 型照度计测得)。测定不同光照时间下, 样品紫外吸收的变化值来估计 PGC 的交联量。并用萃取后残留的凝胶量进行验证。即把不同酯化度的 PGC 试样曝光后放于脂肪抽提器中, 经丁酮-乙醇混合液萃取 10 小时。由萃取前后的样重求得凝胶量。

1. PGC 酯化度的计算

PGMA 无芳基存在, 它的核磁共振谱如图 1。图中所有的化学位移 δ 都小于 5 ($\delta = 7.3$ 为溶剂 CDCl_3 中残留的 CHCl_3 之氢核峰^[4], 改用 CD_3COCD_3 作溶剂时该峰消失)。当引进肉桂酰基团后, 在 7—8 之间出现苯环的化学位移^[5], 如图 2 所示。按下式对 PGC 中肉桂酰基的含量进行计算:

$$\frac{\text{脂肪氢积分值}}{\text{芳香氢积分值}} = \frac{13x + 10(1-x)}{5x}$$

式中肉桂酰基的含量为 x , 未酯化部分即为 $(1-x)$ 。从核磁谱图中测出脂肪氢和芳香氢的积分高度, 就可以计算出 PGC 中肉桂酰的含量。

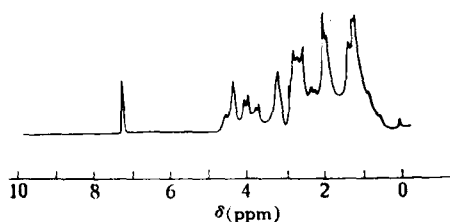


图1 PGMA 的 ^1H -NMR 谱
溶剂 CDCl_3

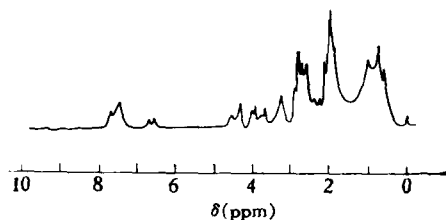


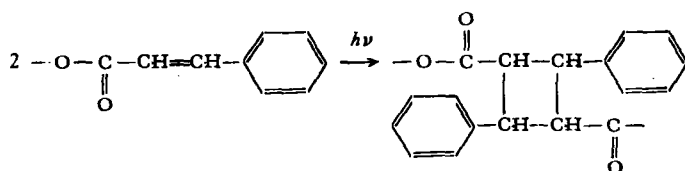
图2 PGC 的 ^1H -NMR 谱
溶剂 CD_3COCD_3

表 1 PGC 的投料量和核磁谱定量酯化度的对照表

编 号	PGC-1	PGC-2	PGC-3	PGC-4	PGC-6	PGC-6
肉桂酸投料 摩尔比(%)	5	10	15	30	40	50
核磁谱定量酯 化度值(%)	5	10	14	21	30	39

表 1 列出了 PGC 合成的投料摩尔比和相应的核磁谱定量值。从表上可见, 当投入的肉桂酸量较小时, 投料比与核磁谱测得量完全一致, 但当肉桂酸投料量增加到一定程度时, 二者数值就不完全相符了, 即在上述反应中, 肉桂酸投料量的摩尔比在 5—15% 时, 几乎所有的肉桂酸都可以发生酯化反应, 但当投料比增加到 50% 时, 只有部分的肉桂酸能参加反应。

2. PGC 光反应的确证



PGC 经远紫外线照射后, 在红外光谱上发现 1636 、 1576 、 1308cm^{-1} 处的吸收都有明显减弱, 这是由光的辐射使 $\text{C}=\text{C}$ 减少所致, 另外在 1720cm^{-1} 处吸收峰稍向高波数方向移动, 这是由于连在 $\text{C}=\text{O}$ 上的 $\text{C}=\text{C}$ 变成了 $\text{C}-\text{C}$ 的缘故^[6]。

3. PGC 曝光后的交联量的估计

PGMA 接上肉桂酸基团, 引进了较大的共轭体系 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-$, 使紫外

区的长波部分出现明显的吸收 ($\lambda_{\text{amx}} = 274\text{nm}$), 光照激发后, 此体系中双键打开, 发生交联, 共轭基团量减少, 使它在 274nm 处的紫外吸收减弱, 而紫外吸收短波部分增大。其间存在一个明显的等吸收点 (约 250nm), 见图 3。因此可用 274nm 处吸收值的减小来表征 PGC 交联的程度。图 4 中列出了不同酯化度的 PGC 经远紫外曝光后, 紫外吸收的变化曲线。从图中可以看出, 随着肉桂酰含量的增加, PGC 对光的敏感度也逐渐增加, 而当酯化度增加到 20% 以上时, 肉桂酰含量再增加, 它的光敏性提高则不明显, 此结果和用萃取法测得 PGC 凝胶量的结果相一致。图 5 即为各种酯化度的 PGC 经远紫外曝光后, 由萃取法测得的凝胶量变化曲线。从图 4、5 中, 还可看出, 各种酯化度的 PGC 在曝光初始阶段凝胶量上升很快, 但随着曝光时间的延长, 交联速度变缓, 逐渐达到平衡。可以认

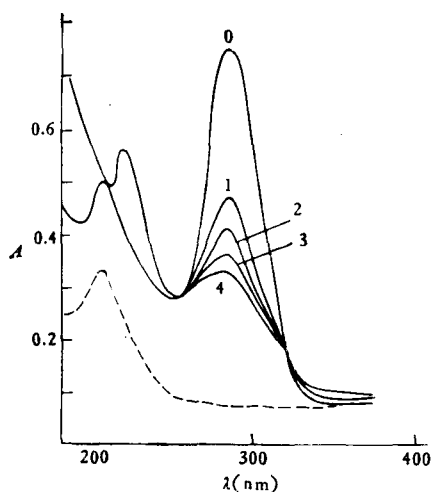


图3 PGMA 和 PGC 在不同光照时间下的紫外吸收谱

---- PGMA 未光照; — PGC, 0. 未光照。
1. 光照 5min; 2. 光照 10min; 3. 光照 15min;
4. 光照 25min

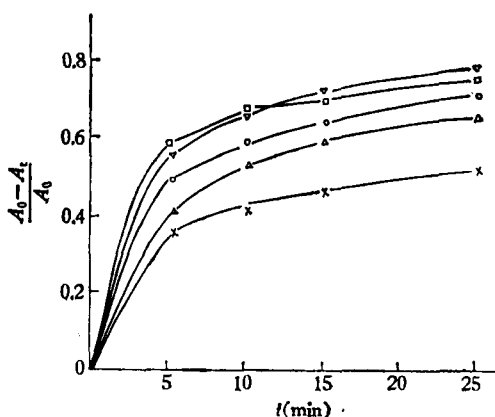


图4 不同酯化度的 PGC 远紫外曝光后, 紫外吸收值的变化曲线

酯化度: —x— 5%; —Δ— 10%; —▽— 21%; —○— 30%; —□— 39%;

* A_0 为未光照时 PGC 紫外吸收值, A_t 为光照 t 时 PGC 的紫外吸收值。

为 PGC 本身对远紫外线有很高的敏感度, 而随着交联量的增加, 使肉桂酰基团的移动变得困难, 以致最后使凝胶量趋于平衡。总之, 在 PGMA 上引进肉桂酰基团后, 使这类高聚物对远紫外线的敏感度大大提高, 并且在整个光化学反应中不需添加敏化剂, 就能达到较好的光敏效果, 因此从光敏性看来, PGC 有可能成为一种有用的远紫外抗蚀剂。

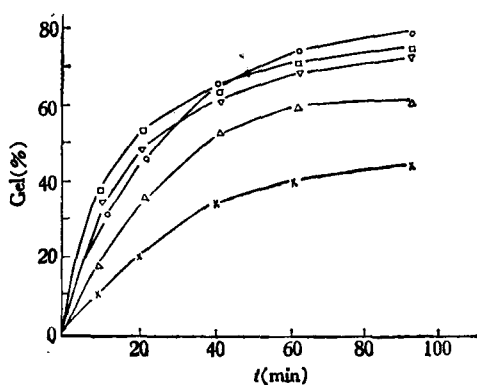


图5 不同酯化度的 PGC 远紫外曝光后凝胶量的变化曲线。

酯化度: —x— 5%, —Δ— 10% —▽— 21%, —○— 30%, —□— 39%

致谢: 本工作曾得到杨承淑、吴世康同志的指导,在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] 野野垣三郎, 电子材料, 1979, 18(10), 75.
- [2] 三村等, 半导体·集积回路技术第12回シンポジウム講演論文集, 1977, p. 54.
- [3] Taniguchi, Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1982, 27, 1087—90.
- [4] Rabek, J. F., "Experimental Methods in Polymer Chemistry", Wiley & Sons, 1979, p. 316.
- [5] 洪山海编, 光谱解析法在有机化学中的应用, 科学出版社, 1981, 129 页.
- [6] 井波等, 工业化学雜誌, 1952, 65(2), 293.

A STUDY ON THE PHOTSENSITIZATION OF MODIFIED POLY (GLYCIDYL METHACRYLATE)

Zhang Qiming and Cui Shiquan

(Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

A Series of PGC was obtained by esterification of poly-(glycidyl methacrylate) (PGMA) with cinnamic acid. NMR was used to determine the degree of esterification. The content of cross-linking under irradiation was quantitatively measured by UV, and confirmed by the gel-content test. It is found that the introduction of cinnamic acid greatly increases the sensitivity to the deep UV. Thus, PGC is a highly enough sensitive negative resist without adding any sensitizer.