

正性远紫外抗蚀剂

I. 聚苯乙烯砞的研究

杨永源 高志民 冯树京 吴世康

(中国科学院感光化学研究所)

摘 要

合成了一种高分辨率的正性远紫外抗蚀剂—聚苯乙烯砞。其灵敏度比 PMMA 高 6.5 倍。分辨率达 0.75 微米,并发现灵敏度与分子量和膜厚有较大的依赖关系,分子量越大,灵敏度越高;膜越薄,灵敏度越高。紫外和红外光谱表明,在光照过程中生成了氢过氧化物和羰基化合物。

为了适应大规模和超大规模集成电路精细加工技术的需要,1975年 Lin^[1]首次使用 200—260nm 波长的远紫外光刻技术,用 PMMA 光刻出 0.25 微米的线条,在国际上引起了极大重视。尤其是日本开展了广泛的远紫外光刻机和抗蚀剂的开发研究^[2-4],目前已进入实用阶段。

PMMA 有最佳的分辨率,但灵敏度太低,因此近几年来开发高灵敏度、高分辨率,并能耐干法刻蚀的抗蚀剂已成为重要的研究方向。本文研制了远紫外正性抗蚀剂——聚苯乙烯砞 (PSS)。

实 验 部 分

1. PSS 的合成

PSS 的合成参见文献 [5],在 50 毫升玻璃管内,将 12 毫升新蒸馏的苯乙烯加入 0.04 克偶氮二异丁腈,溶解后在 -30°C 加入 18 毫升液体二氧化硫,封管后在 50°C 反应 48 小时,反应结束后,冷却至 -30°C 。产物用二氧六环溶解,再用甲醇析出。产物用甲醇浸泡后,分割成小碎片,在 60°C 真空干燥 16 小时。元素分析和 ^{13}C -NMR 证实, PSS 为两个分子苯乙烯与一个分子二氧化硫形成交替共聚物;其 T_g 为 167°C , T_d 为 304°C ; 表观分子量 $\bar{M}_n$ 为 8.13×10^5 , 分子量分布系数为 2.7。

2. 紫外和红外光谱分析

紫外光谱用东德 Zeiss specord UV-VIS 光谱仪测定。将 3% 的 PSS 二氧六环溶液 40 微升滴涂在石英玻璃片上,在 100°C 烘 15 分钟。用 30W 低压汞灯,分别光照 0、10、20、30、60、90 分钟。红外分析采用 Perkin-Elmer 577 型双光束谱仪。将 3% PSS 二氧

六环溶液涂敷在氯化钠盐片上, 在 50°C 烘干 30 分钟, 分别光照 0、5、10、20、40、60、80 分钟, 上述测定光照距离均为 4 厘米。

3. 曝光特性曲线的测试

将 3% PSS 的环己酮溶液, 转涂在单晶硅片上, 在 $190 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 预烘 20 分钟后, 用 Philips HPK 125 W 紫外灯, 分别光照 0、2、4、8、12、16、24 秒。用二氧六环(40 毫升)和醋酸异戊酯(56 毫升)显影 1 分钟。再用异丙醇定影 15 秒钟。在 $190 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 烘 20 分钟后, 用国产 TP-77 型椭圆偏振光测厚仪测定剩余膜厚。

4. 膜厚与 PSS 光降解关系的测定

其中分子量用粘度法测定, 四氢呋喃为溶剂, 在 30°C 测定, 所用公式为

$$[\eta] = 0.38 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.78[6]}$$

5. PSS 的分子量与光降解的关系

PSS 配成 0.5% 四氢呋喃溶液, 在特制的粘度计^[7]中分别光照 10、20、30、40、50、60、90 分钟。光照距离 18 厘米。粘度测试温度为 30°C 。

结果和讨论

1. PSS 膜的紫外吸收光谱

图 1 为 PSS 膜的紫外吸收光谱图, 从图可见在 242—278nm 范围内有吸收带, 最大吸收位置在 262nm 处。随光照时间的延长, 吸收逐渐增大, 尤其在初始 15 分钟, 吸收增长速率很快, 其后变缓。而在 240nm 处吸收增大更为明显, 这是由于生成 $-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-$ 的缘故。从图 1 还可看到在 300—400nm 范围的吸收也有增加, 拖尾一直伸展到 500nm 左右, 导致无色透明的 PSS 膜经光照后变黄。

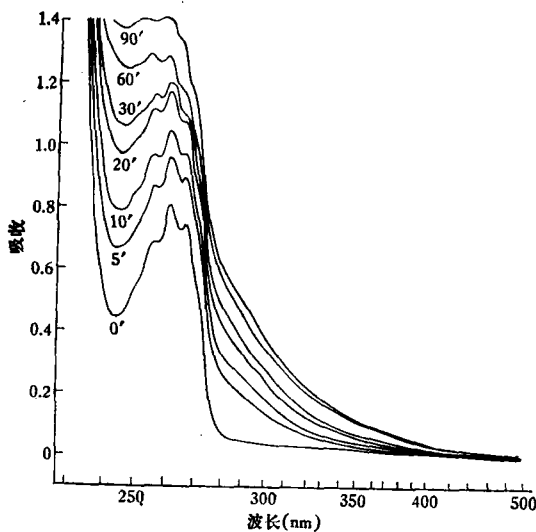


图 1 不同光照时间下, PSS 膜的紫外吸收

2. PSS 膜的红外光谱

图 2 列出了 PSS 膜的红外吸收光谱。在光照过程中可以明显看出, 在 $3100-3630\text{ cm}^{-1}$ 和 $1600-1800\text{ cm}^{-1}$ 处出现两个较宽的吸收带, 前者为 $-\text{OOH}$ 和(或) $-\text{OH}$ 基的吸收, 因两者吸收重叠, 很难区分。后者为酮的吸收, 在 1685 cm^{-1} 处为芳香酮, 1715 cm^{-1} 处为脂肪酮^[1]。由图还可看出, 在光照初始 10 分钟, 在 3490 cm^{-1} 处的吸收增大速率很快, 10 分钟后慢慢减缓, 这可能是光照后生成大量的氢过氧化物, 由于该化合物不稳定, 随光照而分解的缘故。

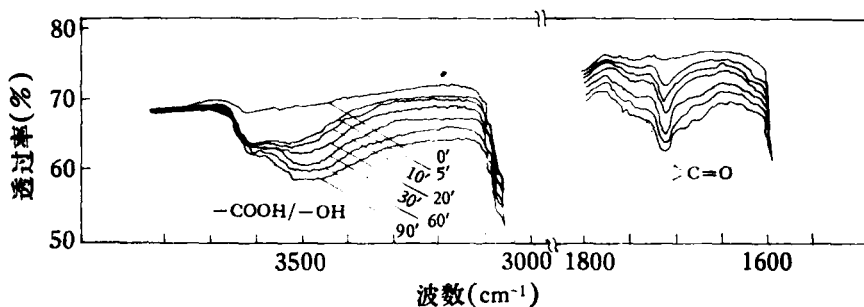


图 2 PSS 膜在不同光照时间下的红外吸收光谱

从紫外和红外以及荧光光谱可知, PSS 在光降解过程中生成氢过氧化物、芳香酮和脂肪酮等光氧化降解中间产物。

3. PSS 的分辨率

用 PSS 制作分辨率铬板的实验条件见表 1, 分辨率线条见图 3。从图 3 可见 2、1.5、1、0.75 和 0.5μ 的线条均能分辨, 所以 PSS 的分辨率优于 0.75μ 。

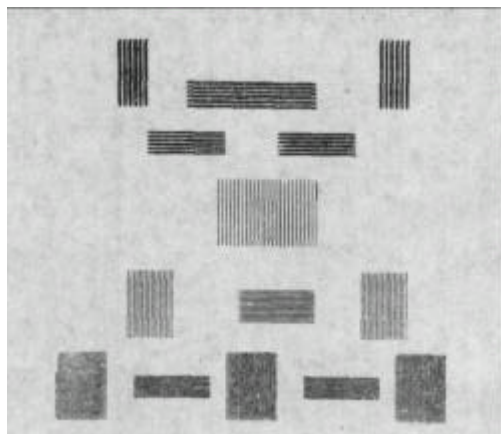


图 3 PSS 铬腐蚀分辨率板最细线条 0.5μ 米, 放大 390 倍

4. PSS 的灵敏度

图 4 列出了 PSS (膜厚 $1450\text{ \AA}$) 和 PMMA (膜厚 $1500\text{ \AA}$) 的曝光特性曲线。从曲线可知 PSS 的灵敏度比 PMMA 高 6.5 倍。其原因 PMMA 的紫外吸收的最大值在 215 nm , 它与光源的发光光谱不相匹配; 此外 PSS 的主链中含有 $\text{S}-\text{C}$ 键, 而 PMMA 主链是 $\text{C}-\text{C}$ 键。由于 $\text{S}-\text{C}$ 键的离解能比 $\text{C}-\text{C}$ 键低, 因而 PSS 的灵敏度比 PMMA 高。

实验表明 PSS 膜厚对灵敏度有较大的影响, 图 5 示出了 PSS 的灵敏度与膜厚的关系曲线。PSS 的膜层越薄, 灵敏度越高。这一实验结果, 通过不同膜厚的 PSS, 在相同光照时间下, 分子量变化得到进一步证实。图 6 示出了膜厚对光降解后分子量的关系曲线。从图可见, 膜厚与分子量下降几乎有线性关系。膜越薄, 分子量下降越快。这是由于 PSS 中的苯环发色团在 262 nm 左右有较强的

表 1 PSS 分辨率板的实验条件

PSS 的分子量	8.13×10 ⁵	
PSS 的分子量分布系数	2.7	
基 板	镀铬的光学玻璃板	
膜 厚	2000 Å	
前烘温度和时间	190±2℃, 20 分钟	
光源和光照距离	GXZ 500W, Xe-Hg 灯; 20cm	
曝光方式	接触式	
曝光时间	90 秒	
显影液和显影时间	二氧六环 40ml, 醋酸异戊酯 56ml; 45秒	
定影液和定影时间	异丙醇	15 秒
后烘温度和时间	190±2℃	20 分钟
腐 蚀 液	硫酸铈:硫酸:水=10 克:10 毫升:100 毫升	

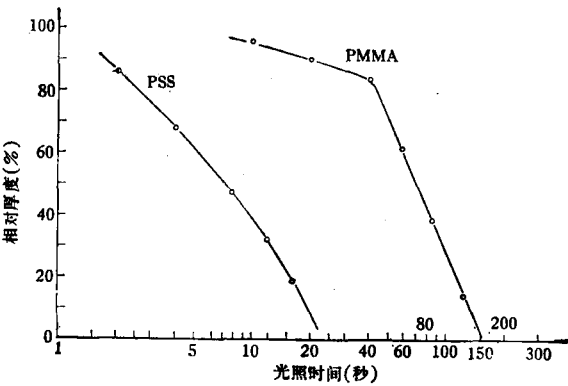


图 4 PSS 和 PMMA 的曝光特性曲线

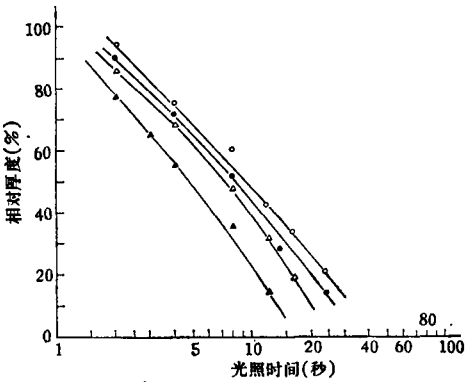


图 5 不同厚度的 PSS 膜的曝光特性曲线

▲ 1280 Å; ● 1720 Å; △ 1450 Å; ○ 2000 Å

紫外吸收(见图 1), 实际上在 PSS 膜层中顶部对下部能起到滤光作用, 以致造成在相同光照条件下, 膜越薄, 灵敏度越高, 分子量下降越低。

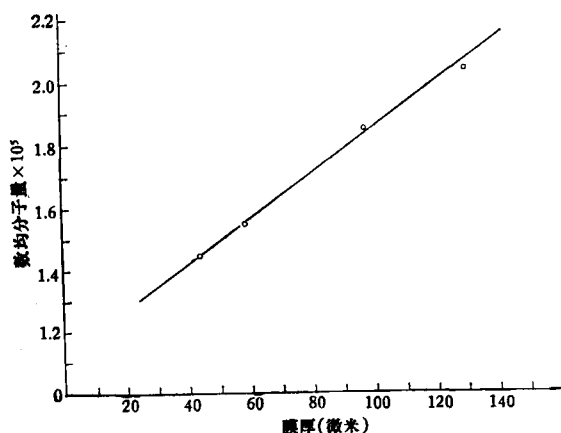


图 6 光照后, PSS 的分子量变化与膜厚的关系

实验结果还可发现, PSS 分子量对灵敏度也有较大的影响。图 7 示出了 PSS 分子量与光降解的关系。从图可见, PSS 的分子量越大, 光降解的速率越快, 特别是初始的 10 分钟内降解更快, 其后逐渐减缓。这与光照初始 10 分钟内氢过氧化物和含酮基的光氧化中间产物的生成速率较快有一定的关系(见图 2)。从图 7 可见, 合成高分子量的 PSS, 无疑对提高远紫外抗蚀剂的灵敏度是有利的。

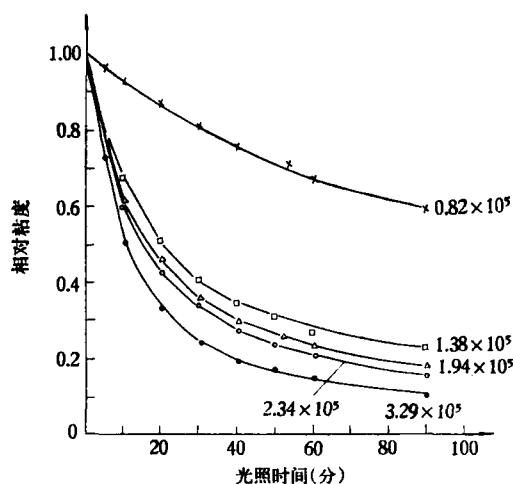


图 7 不同分子量的 PSS 在四氢呋喃中相对粘度随光照时间的变化

PSS 是一种耐干法刻蚀性能很好的正性抗蚀剂, 在作为电子束抗蚀剂的应用中已得到证实^[10], 耐干法刻蚀性能优于 PMMA 和 AZ1350。

致谢: 本工作承北京大学化学系冯新德教授热情关怀; 分辨率板实验得到中国科学院大邑光电技

术研究所的协助,以及本所戴光松、刘鲁生、苏邦英同志的支持,作者深致谢忱。

参 考 文 献

- [1] Lin, B. L., *J. Vacuum. Sci.*, 1975, 12, 1317.
- [2] 中根清章, 电子材料, 1979, (1), 62.
- [3] 三村义照, 应用物理, 1978, 47, 223.
- [4] 日经エレクトロニクス第209号, 1979, 42.
- [5] Bowden, M. J., Thompson, L. F., *J. Electrochem. Sci.*, 1974, 121, 1620.
- [6] Ryuichi, Endo., et al., *Bull. Chem. Soc., Jap.*, 1966, 39, 733.
- [7] Rånby, B., Rabek, J. E., Photodegradation Photo-Oxidation and Photostabilization of Polymers, 1975, 465.
- [8] Geuskens, G. et al., *Europ. Polym. J.*, 1978, 14, 294.
- [9] Lucki, J., Rånby, B., *Polym. Degrad. Stability*, 1979, 1, 1.
- [10] 中国科学院感光化学研究所七零三组、半导体研究所三室电子束曝光组, 电子科学技术, 1981, 7, 36.

A POSITIVE DEEP UV PHOTORESIST

——I. A Study of Poly (Styrene-Sulfone)

Yang Yongyuan, Gao Zhimin, Feng Shujing and Wu Shikang

(Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Poly(styrene-sulfone) has been synthesized and evaluated as a positive deep UV resist for high resolution lithography. The resolution is $0.75\mu\text{m}$. The sensitivity is approximately 6.5 fold higher than PMMA. In this work we have found that the sensitivity depends greatly on the molecular weight and film thickness. The bigger the molecular weight, the higher the sensitivity. The thinner the thickness, the higher the sensitivity. Hydroperoxide and carbonyl group were observed during irradiation by the measurement of IR and UV spectroscopy.