

负型远紫外抗蚀剂 ——聚乙烯吡唑-双叠氮系*

冯树京 杨永源 高志民

(中国科学院感光化学研究所, 北京)

摘 要

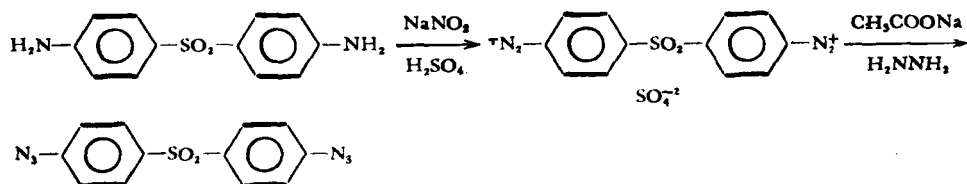
本文合成了4,4'-双叠氮二苯基砒。选用聚乙烯吡唑-4,4'-双叠氮二苯基砒体系,用30W紫外杀菌灯为光源进行了曝光特性的研究,发现在聚乙烯吡唑中加入5%的4,4'-双叠氮二苯基砒,其灵敏度比聚乙烯吡唑本身的灵敏度提高了30倍。该体系并具有很好的耐热性。

为了适应大规模和超大规模集成电路超精细加工技术的需要,近十年来远紫外光刻技术得到迅速发展^[1-4]。另外,由于湿法刻蚀加工工艺很难避免“钻蚀”现象,近几年来采用干法刻蚀新工艺以提高图形的分辨率和精度已成为发展趋向。为此,对抗蚀剂提出了必须耐干法刻蚀的要求。Taylor, G. N. 等^[5]研究了40种高聚物耐氧等离子体刻蚀的相对速率,发现聚乙烯吡唑具有最佳耐干法刻蚀的性能。内藤次郎^[6]等开发了聚乙烯吡唑作为远紫外抗蚀剂,其灵敏度比PMMA高十倍。作者研究了聚乙烯吡唑-4,4'-双叠氮系远紫外抗蚀剂,发现加入少量双叠氮化合物其灵敏度得到大幅度提高。

实 验 部 分

聚乙烯吡唑(PVK)其表观重均分子量为30万,分子量分布系数为1.77。

4,4'-双叠氮二苯基砒(Diazide)按如下方程式合成^[7]:



产率为60%,熔点157℃。

元素分析:

理论值: C, 48; H, 2.67; N, 28; S, 10.67。

* 1984年10月4日收到。

实验值: C, 47.5; H, 2.60; N, 28; S, 10.61.

质谱分析: 用 finnigan 4021 型质谱仪化学电离法测定, 发现 $M + 1$ 峰相当强, 其 m/e 值为 301.1.

红外光谱分析: 用 Perkin-Elmer 577 型红外光谱仪测出所合成的 Diazide 在 2120 cm^{-1} 处有 $-\text{N}_3$ 基特征吸收峰.

凝胶含量的测试: 将 1.5 毫升分别含有 2%, 5%, 10%, 15% Diazide (相对于 PVK 的量) 的 3% 浓度的 PVK 氯代苯溶液, 滴入直径为 3 厘米的铝箔皿上, 真空干燥后, 在 30W 紫外杀菌低压汞灯下 (距离 5 厘米) 分别曝光 5, 20, 40, 80, 120 分钟. 用脂肪提取器, 苯作溶剂提取.

$$\text{凝胶含量} = W/W_0 \times 100\%$$

W 为凝胶重量, W_0 为初始样品重量.

热失重分析用 Perkin-Elmer TGA 示差扫描量热仪测定.

曝光灵敏度试验: 将 3% PVK-Diazide (相对于 PVK 的含量为 5%) 氯代苯溶液, 转涂在镀铬版上, 厚度约 $4000\text{ \AA}$, 在 90°C 下预烘 15 分钟, 然后用 30W 紫外杀菌灯曝光 (距离为 5 厘米), 采用苯: 甲苯 (1:1) 混合溶剂显影 90 秒钟, 在 150°C 后烘 15 分钟.

紫外光谱使用日立-340 型紫外-可见分光光度计测定.

结果与讨论

PVK-Diazide 体系是很灵敏的远紫外抗蚀剂. PVK-Diazide 和 PVK 两种远紫外抗蚀剂的光敏性对比见表 1.

表 1 两种远紫外抗蚀剂的光敏性对比

抗蚀剂 \ 比较项目	曝光时间*(秒)	灵敏度提高倍数
PVK	210	1
PVK-Diazide	7	30

* 指曝出清晰图形所需的实际曝光时间.

当 PVK 中加入 5% 的 Diazide 后, 发现灵敏度得到大幅度提高, 其原因主要是 Diazide 起光敏化交联剂的作用. 它的紫外吸收峰如图 1 所示. 最大吸收值在 282 nm 处 (在二氯乙烷中), 次吸收峰值在 260 nm 处, 恰好与紫外杀菌灯的发射波长相匹配. 因此, 当 Diazide 吸收光之后, 可发生光分解反应, 放出氮气, 生成反应活性很大的氮胍自由基 ($-\text{N}^\cdot$), 它可能提取 PVK 分子中 3 或 6 位上的氢, 而发生光交联反应, 成为负型远紫外抗蚀剂. 虽然不加光交联剂的 PVK 本身也能吸收 $2540\text{ \AA}$ 的光 (见图 1) 而发生光交联反应, 但其光交联的速度显然比加 Diazide 光交联剂的要低得多.

PVK-Diazide 抗蚀剂膜经光照后, Diazide 发生光分解. 图 2 示出光照前后红外光谱的变化. 从图 2 可见, 光照后在 2120 cm^{-1} 处的 $-\text{N}_3$ 基的特征吸收峰迅速下降, 并随光照时间的延长 $-\text{N}_3$ 基的吸收峰越来越小.

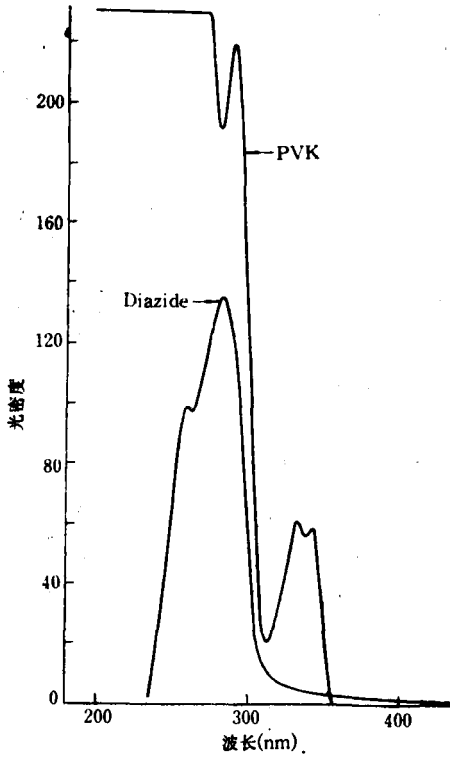


图 1 PVK 膜和 Diazide 的紫外吸收光谱
(二氯乙烷溶液, $5 \times 10^{-3}M$)

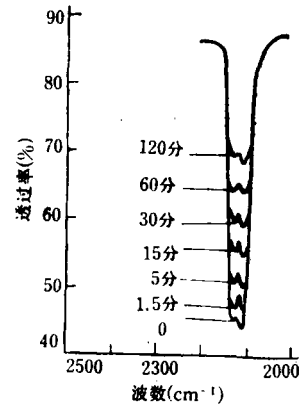


图 2 PVK-Diazide 膜在光照过程中,在
 $2120cm^{-1}$ 处的红外光谱的变化

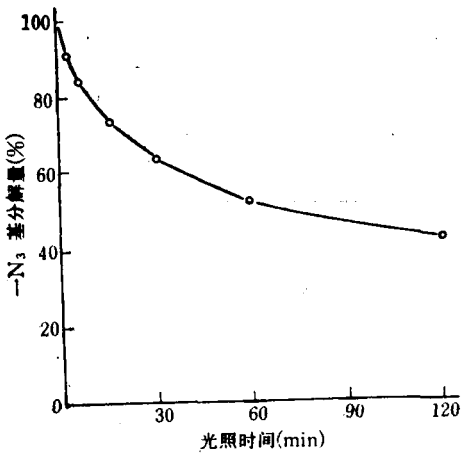


图 3 由图 2 计算- N_3 基(在 $2120cm^{-1}$ 处)的相对
含量随光照时间的变化

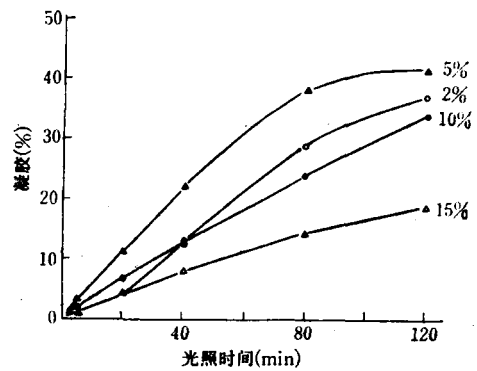


图 4 含有不同量 Diazide 的 PVK 膜在
光照过程中凝胶含量的变化

图 3 示出了 Diazide 光交联剂的消耗百分数与光照时间变化的关系曲线, 可以看到 Diazide 分解速率的变化趋势。在该体系中 $-N_3$ 基的光分解是与光交联密切相关的。

如前所述, 加入少量 Diazide 可以非常有效地提高 PVK 的灵敏度。但是, Diazide

的加入量有一个合适的范围。通过加入不同量的 Diazide 制备样品, 测其凝胶含量随光照时间的变化, 发现当加入量大于 10% (相对于 PVK) 时, 凝胶含量反而减小 (见图 4); 当加入 2% 时, 凝胶含量在光照初期较小。比较图 4 中各曲线, 可以看出加入 5% Diazide 较为合适。

PVK-Diazide 抗蚀剂具有较好的热稳定性。PVK、PVK-Diazide 经光照后的交联物以及 PSS (聚苯乙烯磺) 的热失重曲线如图 5 所示。比较 PVK 和 PVK-Diazide 曲线可知, 加入光交联剂的样品经光照后交联物的热稳定性略有下降, 但比作者已经研制的耐干法刻蚀的 PSS 抗蚀剂^[3]还要稳定。耐热性对于法刻蚀工艺是很重要的性能, 尤其是对离子铣刻蚀更是如此。

PVK-Diazide 抗蚀剂不仅有较高的灵敏度, 而且有很好的分辨率。图 6 为经过曝光和显影后的分辨率版图形, 可以清晰地分辨 1 微米的线条。

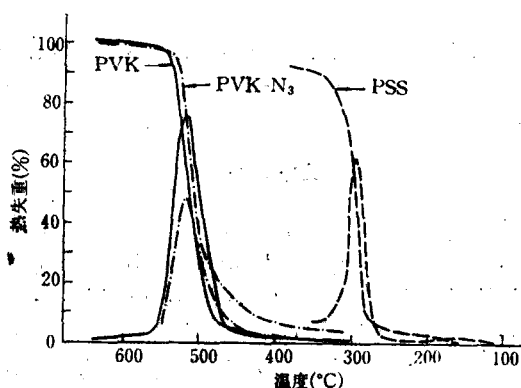


图 5 在氮气保护下 PVK、PVK-Diazide 和 PSS 的热失重曲线

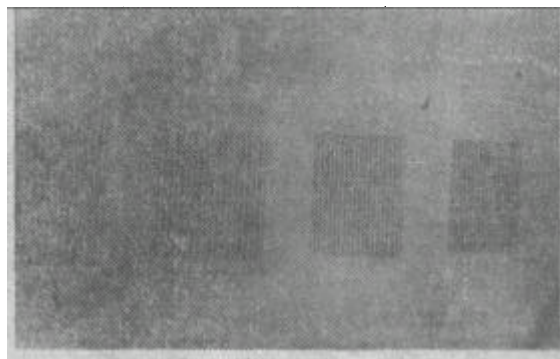


图 6 PVK-Diazide (相对 PVK 的含量为 5%) 抗蚀剂经曝光显影后的分辨率图形 (最细线条为 1 μm, 放大 580 倍)

致谢: 本工作得到北京大学冯新德教授的关怀和吴世康同志的帮助; PVK 由山西大学化学系提供; TGA 由戴光松、刘鲁生同志测试; GPC 由崔国柱同志测试; 质谱数据由康致泉同志提供, 在此一并致谢!

参 考 文 献

- [1] Lin, B. J., *J. Vac. Sci. Technol.*, **1975**, 12, 1317.
- [2] 中根靖章, 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] Taylor, G. N. Wolf, T. M., *Photopolymers: Principles, Processes & Materials.*, **1979**, October 10, 12, pp. 175.
- [6] 内藤次郎等, 日本专利, 昭 57-34550, **1982**.
- [7] Banks, C. K., Gruhzt, O. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1948**, 70-2, 1268.
- [8] 感光化学研究所七零三组, 电子科学技术, **1981**, (7), 36.

POLYVINYLCABAZOL-DIAZIDE—A NEGATIVE DEEP UV RESIST

FENG Shujing, YANG Yongyuan and GAO Zhimin

(*Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica, Beijing*)

ABSTRACT

We examined the polyvinylcabazol (PVK) with diazide as a deep UV resist and found the sensitivity of PVK is markedly increased by adding a small amount of diazide. The sensitivity of PVK containing 5% of diazide is about 30 times more sensitive than the PVK resist itself exposed to UV disinfect lamp. A practical exposure times 7 s was achieved for PVK-diazide, whereas exposure times of 210 s was required for PVK. The high sensitivity of PVK-diazide is mainly attributed to photosensitive crosslinking action of diazide. Images of 1.0 μm lines of the pattern are obtained from the deep UV contact exposure.