http://pmse.scu.edu.cn

含甲基丙烯酸羟乙酯的聚对羟基苯乙烯型光刻成膜树脂的合成及性能

张睿杰, 王雨楠, 廖耘皎, 张 凯, 杨鸣波
(四川大学高分子科学与工程学院,先进高分子材料全国重点实验室,四川 成都 610065)

摘要:叔丁氧羰基保护的聚对羟基苯乙烯(PHS)因其良好的深紫外透过性、碱溶性和优异的抗干刻蚀能力,广泛应用于 248 nm 光刻胶中。然而,其较低的玻璃化转变温度和较差的成膜性极大限制了光刻工艺窗口和光刻性能。文中以 PHSt 为聚合物链主体,引入刚性单体甲基丙烯酸-9-蒽甲酯和柔性单体甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)合成了一系列不同 HEMA 含量的共聚物,利用核磁共振氢谱(^{1}H-NMR)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、差示扫描量热仪(DSC)及原子力显微镜(AFM)等方法,研究了其化学结构与热性能、成膜性、光刻性能之间的关系。结果表明,随着 HEMA 含量的增加,聚合物的玻璃化转变温度从 118.4 ℃提高至 148.4 ℃,显著拓宽了光刻过程中前后烘的温度加工窗口;聚合物成膜性和孔洞情况得到明显改善,且表面粗糙度降低了 67%;酸扩散长度从 70 nm 降低至 22 nm,提高了未曝光区域的酸扩散可控性;增强了光刻胶与基底的黏附性,在显影时间为 60 s 时,能够获得具有良好对比度的光刻图案。

关键词:聚对羟基苯乙烯;甲基丙烯酸羟乙酯;248 nm 光刻胶;成膜树脂
中图分类号:TQ317 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-7555(2025)09-0055-09

光刻技术作为芯片制造中最核心、最复杂的关键环节之一,其技术水平直接决定了芯片的制程精度和性能。作为该技术的重要组成部分,光刻胶是实现微电子器件高精度图形转移的关键功能材料[1]。随着集成电路特征尺寸的不断缩小,对光刻胶分辨率的要求也愈发严格,光刻技术经历了从 g 线(436 nm)到 i 线(365 nm),进一步到深紫外(DUV)的 KrF(248 nm)、ArF(193 nm),最后到 EUV(13.5 nm)的发展历程[2]。目前,我国在 g 线和 i 线光刻胶研发与生产方面已取得显著进展,但在 DUV 和 EUV 光刻胶领域仍面临重大技术挑战,产业化进程相对滞后。DUV 光刻胶已被列入《中国制造 2025》重点领域技术路线图中,这对于促进光刻胶的国产化、提升我国集成电路产业的自主配套能力具有重要意义。

化学增幅技术以其独特的链式产酸机制提高了光刻胶的感光性能,使其广泛适用于 DUV 光刻。然而,传统光刻胶使用的酚醛树脂-重氮萘醌体系在 248 nm 有很强的吸收,光敏性很差,无法在 KrF 光源下继续使用[3]。同为酚醛树脂的聚对羟基苯乙烯(PHS)及其衍生物在该波长下的透明性十分良好,并且苯环带给其良好的抗刻蚀能力[4],因此,其成为 248 nm 光刻胶最为常用、研究最多的成膜树脂。在早期的研究中,为了实现显著的溶解度差异,通常将叔丁氧羰基(t-BOC)接枝到 PHS 的羟基上以期达到 100% 接枝率[5],使其转化为聚对叔丁氧碳基苯乙烯均聚物。但该聚合物的亲油性太强,在成膜过程中易出现膜开裂、收缩等问题。随着研究的深入,人们发现引入亲水性的共聚单体能有效改善这一问题,且不影响聚合物在显影液中的溶解度[6,7]。因此,与

doi: 10.16865/j.cnki1000-7555.2025.0164
收稿日期: 2025-04-15
基金项目: 四川省科技厅 2022 年国际科技创新合作项目(2022YFH0085)
通讯联系人: 杨鸣波, 主要从事高分子材料成型加工方法及加工工艺的研究, E-mail: yangmb@scu.edu.cn;
张凯, 主要从事高分子材料微纳结构制备与调控的研究, E-mail: k.zhang@scu.edu.cn

(甲基)丙烯酸酯类单体共聚以平衡聚合体系的溶解性和耐刻蚀性成为聚对羟基苯乙烯光刻体系应用最广泛的聚合物分子结构。

为了改善 PHS 体系的综合性能,在笔者前期的工作中,发现引入刚性较大的丙烯酸酯能提高聚合物的玻璃化转变温度(T_g)和成膜性,但是会带来黏附性和光刻性能较差的问题[8]。因此,本文引入刚性稠环芳香烃基团来提高 T_g 和抗蚀性,引入柔性甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)基团来改善其黏附性和成膜性,重点探讨了 HEMA 含量对聚合物结构与性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

4-乙酰氧基苯乙烯(AS)、甲基丙烯酸-9-蒽甲酯(AMMA)、甲基丙烯酸羟乙酯、2-氰基-2-丙基苯并二硫(CPBD)、甲醇钠(CH_3ONa)、二叔丁基二碳酸酯(BOC)、4-二甲氨基吡啶(DMAP)、丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇甲醚(PMA):试剂级,上海阿达玛斯试剂有限公司;三苯基硫三氟甲烷磺酸盐(TPS-tf):S#526940,西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;偶氮二异丁腈(AIBN)、732 强酸苯乙烯阳离子交换树脂、四甲基氢氧化铵五水合物(TMAH):分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;甲醇、石油醚、四氢呋喃(THF):分析纯,海鸿供应商。

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR):Nicolet6700,美国赛默飞世尔科技公司;核磁共振波谱仪(NMR):AvanCE Ⅲ HD-400,德国布鲁克仪器公司;凝胶渗透色谱仪(GPC):Alliance e2695,美国沃特世公司;差示扫描量热仪(DSC):Q20,美国 TA 仪器公司;热重分析仪(TGA):TGA2,瑞士梅特勒托利多公司;光学接触角测量仪:DSA25,德国克吕士公司;扫描电子显微镜(SEM):Regulus8220,日本日立公司;原子力显微镜(AFM):Icon,德国布鲁克仪器公司;台阶仪:Dektak XT,德国布鲁克仪器公司。

1.2 样品制备

1.2.1 聚对叔丁氧羰基苯乙烯-甲基丙烯酸-9-蒽甲酯-甲基丙烯酸羟乙酯共聚物(PHStBA)的合成:Fig.1 为 PHStBA 的合成路线。首先,按一定比例(如 Tab.1)依次向干燥的 50 mL Schlenk 管中加入单体 AS、AMMA、HEMA、溶剂 PGMEA 和链转移剂 CPBD,在氩气保护下搅拌溶解。随后加入引发剂 AIBN,进行 3 次冻融循环,并在 75 ℃反应 24 h,得到透亮的红色溶液。反应完成后将 Schlenk 管泡在冰水浴中,并与空气接触以终止反应。随后将红色溶液滴入石油醚中进行反沉降,抽滤后获得粉色聚合物粉末。最后,将粉末在 60 ℃真空烘箱中干燥 10 h,获得聚对乙酰氧基苯乙烯-甲基丙烯酸-9-蒽甲酯-甲基丙烯酸羟乙酯共聚物(PAHA),测得产率约为 80%。

其次,将 PAHA 与甲醇钠按比例(质量比 9∶1)溶于 30 mL 甲醇中,在 90 ℃反应 12 h,得到橙色溶液。将 732 离子交换树脂装入交换柱,用甲醇冲洗至流出液无色。随后,将橙色聚合物溶液通过交换柱去除甲醇钠,重复操作至溶液变为粉紫色,并用 pH 试纸确认溶液为中性。将溶液旋蒸浓缩至约 10 mL,缓慢倒入去离子水中提纯,得到淡黄色粉末。将粉末在 60 ℃干燥 10 h,获得聚合物聚对羟基苯乙烯-甲基丙烯酸-9-蒽甲酯-甲基丙烯酸羟乙酯共聚物(PHHA),测得产率约为 66%。

最后,为了接枝 t-BOC 保护基团,将 PHHA 溶于 15 mL THF 中,加入 DMAP(聚合物摩尔数的 1%)和 BOC(聚合物等摩尔比),于室温反应 12 h。反应结束后,将溶液倒入去离子水中提纯,粗产物重新溶解在 THF 中,重复 3 次以去除小分子杂质。将得到的淡黄色粉末置于干燥的培养皿中,用锡箔纸进行遮光处理后,在 60 ℃的真空烘箱中干燥 10 h,获得产物 PHStBA,测得产率约为 70%。

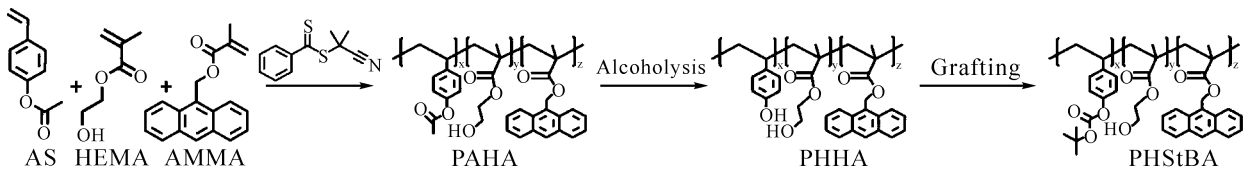


Fig. 1 Synthetic route of PHStBA

Tab. 1　Synthesis composition of PHStBA

Samples	n(AS) /mmol	n(HEMA) /mmol	n(AMMA) /mmol	n(CPBD) /mmol	n(AIBN) /mmol	n(PGMEA) /mL
0-PHStBA	27	0	3	0.3	0.15	12
18%-PHStBA	21	6	3	0.3	0.15	12
28%-PHStBA	18	9	3	0.3	0.15	12

1.2.2　聚合物薄膜的制备:将聚合物 PHStBA 溶于 PGMEA 与 PMA(质量比为 7∶3)的混合溶剂中配置为质量分数 12% 的聚合物溶液。用孔径为 0.22 μm 的 PTFE 滤膜过滤得到澄清的黄色溶液,利用匀胶机以 3500 r/min 的速度在硅片上旋涂 60 s。随后,将涂覆后的硅片置于 115 ℃热台上预烘 90 s 以去除残留溶剂,形成均匀的聚合物薄膜。

1.2.3　光刻流程:将聚合物 PHStBA 和相对于其质量 5% 的 TPS-tf 加入到 PGMEA 与 PMA(质量比 7∶3)的混合溶剂中,配置成聚合物质量分数为 12% 的光刻胶溶液。用孔径为 0.22 μm 的 PTFE 滤膜过滤得到澄清的黄色光刻胶溶液,将其以 3500 r/min 旋涂于硅片上形成光刻胶薄膜。随后,将薄膜在 115 ℃预烘 90 s 以去除残留溶剂。将干燥的光刻胶薄膜置于掩膜板图案下,用 KrF 光源进行接触式曝光(曝光剂量分别为 50 mJ/cm^2 和 115 mJ/cm^2)。曝光完成后,硅片在 120 ℃进行 90 s 后烘处理,随后在质量分数为 2.38% 的 TMAH 水溶液中显影一定时间,用超纯水冲洗。整个流程在自建的光学暗室中完成。

1.3　测试与表征

1.3.1　^{1}H-NMR 分析:采用核磁共振波谱仪测量聚合物的核磁氢谱。将 PHStBA 溶于氘代 DMSO(99.8%,含 0.02% TMS),以 TMS 为内标,记录聚合物的化学位移。

1.3.2　FT-IR 分析:采用傅里叶变换红外光谱仪通过反射模式对 PHStBA 结构进行表征。波数范围为 500~4000 cm^{-1},扫描次数为 32 次。采用透射模式测量光刻胶的脱保护程度,分辨率为 8 cm^{-1},扫描次数为 128 次以提高信噪比,脱保护程度按式(1)计算[9]

$$\text{Deprotection level}=\frac{A_0-A_t}{A_0} \tag{1}$$

式中:A_0——后烘时间为 0 时,C—O—C 键的峰面积;A_t——后烘时间为 t 时,C—O—C 键的峰面积。

1.3.3　DSC 分析:采用差示扫描量热仪对聚合物的热行为进行研究。样品首先在 N_2 氛围中以 10 ℃/min 的升温速率从 40 ℃加热至 140 ℃,然后在 140 ℃保温 3 min 以消除热历史,再以 5 ℃/min 的降温速率冷却至 25 ℃并保温 3 min。最后,通过第 2 次加热(25~300 ℃,升温速率 10 ℃/min)的热谱图确定样品的 T_g。

1.3.4　热重分析:采用热重分析仪在 N_2 氛围中测试样品的热分解行为。温度范围为 30~800 ℃,升温速率为 10 ℃/min。以 TGA 曲线上失重 5% 所对应的温度作为起始热分解温度(T_d),用于评估样品的热稳定性。

1.3.5　形貌分析:将旋涂于硅片表面的薄膜进行真空喷金处理后采用 SEM 对其表面形貌进行分析;采用 AFM 在 tapping 模式下观测薄膜的表面形貌,扫描范围为 2 μm×2 μm,并计算表面平均粗糙度(R_a)。

1.3.6　相对分子质量测试:采用 GPC 对聚合物的数均分子量($\overline{M}_n$)、重均分子量($\overline{M}_w$)和多分散系数(PDI)进行表征。流动相为 THF,流速为 0.5 mL/min,利用聚苯乙烯标样进行标定。

1.3.7　亲疏水性测试:采用光学接触角测量仪测量聚合物薄膜的水接触角。在 PHStBA 薄膜表面垂直滴加 0.2 μL 超纯水,待液滴稳定后通过量角器测得薄膜的水接触角(CA 值)。为确保数据的准确性,每个样品重复测量 5 次,最终的 CA 值取 5 次测量的平均值。

1.3.8　膜厚测试:利用台阶仪测量聚合物膜的膜厚。探针力度为 3 N,扫描范围为 5 μm。

1.3.9　酸扩散长度计算:首先,制备 PHStBA 聚合物薄膜(记为 A)以及含 PAG 的 PHStBA 薄膜(记为 B)。在前烘之后,测量 A 的初始膜厚(L_0)。随后,将 B 薄膜在特定的曝光剂量下曝光,将其覆盖在 A 薄膜上,通过轻压以排除两者之间的空气。接着,将堆叠的薄膜置于 120 ℃热台上后烘 90 s,此时 B 中的酸向 A 扩散,催化 A 发生脱保护反应。最后,将 A 薄膜浸入显影液中显影 60 s,测量其最终膜厚(L_1),

L_0 与 L_1 都选择薄膜不同位置重复测量 5 次，分别计算两者的平均值。最终 L_0 与 L_1 的差值(ΔL)即为平均酸扩散长度，计算公式如式(2)所示

$$\text{Acid diffusion length} = \bar{L}_0 - \bar{L}_1 \quad (2)$$

式中：$\bar{L}_0$——薄膜 A 的初始平均膜厚；$\bar{L}_1$——薄膜 A 的最终平均膜厚。

2 结果与讨论

2.1 聚合物结构分析

分别采用^{1}H-NMR 和 FT-IR 对 PHStBA 的结构进行表征，结果如 Fig.2 所示。由核磁氢谱分析可知，在 δ7.30~8.85 之间的多重宽峰对应于蒽环上的 H，δ6.15~7.20 之间的特征峰归属于苯环上的 H，在 δ3.40~4.00 之间出现的双重宽峰归属于 HEMA 中 2 个亚甲基上的 H[10]，在 δ1.40~1.45 出现了 t-BOC 中 3 个甲基的质子特征峰。通过对其特征峰面积进行积分，计算出各单体的实际占比。对 t-BOC 的特征峰进行积分，计算出 3 种聚合物 t-BOC 的接枝率分别为 66%，67% 和 71%。结合红外光谱分析，于 1760~1700 cm^{-1} 出现的吸收峰归因于羰基(C═O)的伸缩振动，因 3 种单体中羰基的化学环境各不相同，故出现了多重特征峰，在 1150 cm^{-1} 处出现了 t-BOC 中 C—O—C 键的伸缩振动峰[11]。这些光谱特征证明了 PHStBA 的成功制备。Tab.2 列出了 3 种聚合物中单体的实际占比和相对分子质量及其分布。

Tab. 2 Monomer ratio, molecular weight and its distribution of PHStBA

Samples	n(AS):n(AMMA):n(HEMA)	M_n	M_w	PDI
0-PHStBA	85 :15 :0	4160	5296	1.27
18%-PHStBA	64 :18 :18	6185	7943	1.28
28%-PHStBA	55 :17 :28	7367	10440	1.42

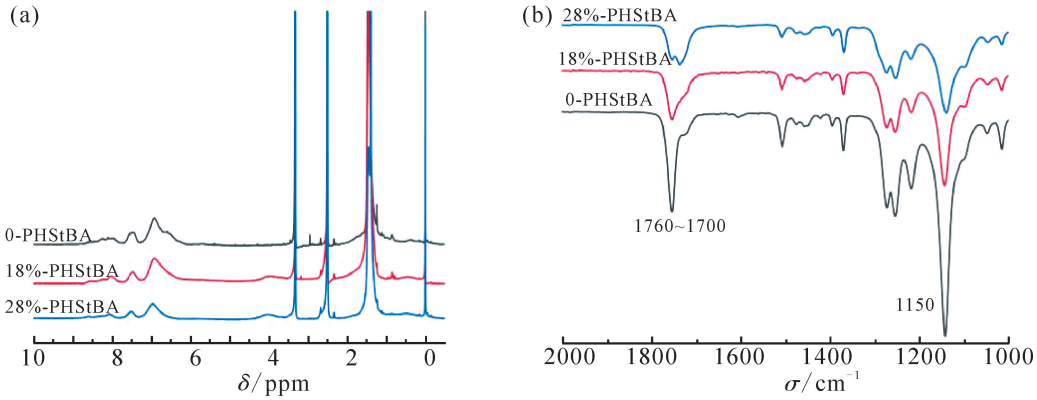


Fig. 2 (a)^{1}H-NMR and (b) FT-IR spectra of PHStBA

2.2 热性能分析

为了探究 HEMA 的加入对聚合物热性能的影响，利用 DSC 和 TGA 分别对 PHStBA 的玻璃化转变温度(T_g)和热稳定性进行研究，结果如 Fig.3 所示。由 Fig.3(a)可知，随着 HEMA 摩尔分数从 0 增加至 28%，PHStBA 的玻璃化转变温度从 118 ℃提升至 148 ℃左右，且在 175~200 ℃间出现 t-BOC 的热分解吸热峰。一方面，HEMA 接枝 t-BOC 之后(变为 BHEMA)，t-BOC 含量的增加显著增加了侧链的空间体积，其与蒽基团作为大位阻侧基限制了聚合物主链的旋转。另一方面，相对分子质量增大导致 T_g 增加。当相对分子质量增大时，具有较高运动自由度的链末端在聚合物中的比例降低，链端效应对 T_g 的影响减弱，从而导致整体 T_g 升高。此外，高分子量的聚合物链更长，分子间作用力增强，链段运动受到更多限制，导致需要更高的温度才能克服分子间作用力[12]。

Fig.3(b)给出了不同 HEMA 含量的 PHStBA 的 TGA 结果。可以看出，所有聚合物均有 2 段热分解行为。第 1 段分解对应于 HSt 和 BHEMA 侧基 t-BOC 的分解，起始分解温度在 160 ℃左右，约 180 ℃达到最大分解速率，这与 DSC 曲线上 t-BOC 的热分解吸热峰结果一致；第 2 段分解为芳香环及聚合物主链的断裂。t-BOC 的 T_d 远高于聚合物的 T_g，这表明其在光刻胶制备过程中具有良好的热稳定性，为前后烘工艺的温度调控提供了有利条件。

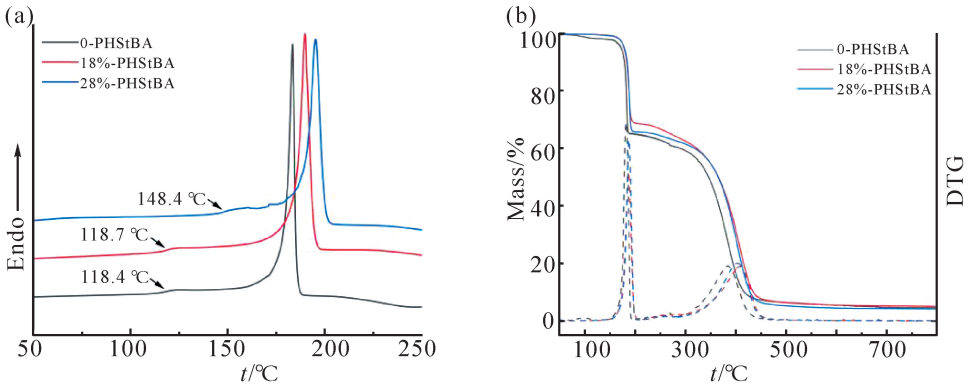


Fig. 3　(a)DSC second heating and (b)TGA curves of PHStBA

2.3　成膜性能分析

2.3.1　水接触角测试:聚合物的亲疏水性对其成膜性能具有显著影响。通常亲水性聚合物与硅片基底具有较好的相容性,且与其表面的相互作用较强,能够均匀润湿表面形成连续的薄膜。因此,为探究聚合物的亲疏水性对成膜性能的影响,对聚合物薄膜进行了接触角测试,结果如 Fig.4 所示。可以看出,随着 HEMA 含量的增加,3 种聚合物的水接触角变化不大,可能原因是疏水端在薄膜表面富集但并没有明显改变薄膜的整体性质[13]。此外,共聚物中的 HSt 与 HEMA 结构单元具有较强的极性,能够与水或极性溶剂形成较强的相互作用。因此,聚合物薄膜的水接触角均小于 90 度,呈现亲水性,有利于形成均匀性良好的薄膜。

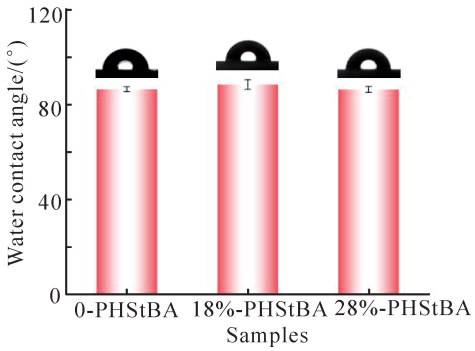


Fig. 4　Water contact angle of PHStBA films with different HEMA contents

2.3.2　旋涂速率对膜厚的影响:为了获得表面平整、均匀性良好的薄膜,首先研究了膜厚与旋涂转速的关系,结果如 Fig.5 所示。随着转速的增加,离心力增大,推动硅片表面的聚合物溶液向外扩散,导致膜厚逐渐减小。然而,当转速超过 3500 r/min 之后,增加转速对膜厚的影响显著减小,这表明聚合物的分布与溶剂的挥发速率已达到动态平衡,聚合物达到了涂布极限。基于薄膜光刻胶对膜厚的要求[14],选择 3500 r/min 作为最佳旋涂转速,通过台阶仪对薄膜表面厚度分布进行分析(Fig.6)。图中的膜厚数据是通过将硅片的 1/4 区域划分为 9 个部分并分别测量各区域的膜厚获得的。图中 *X* 和 *Y* 轴分别表示从硅片中心沿横向和纵向延伸的距离,*Z* 轴代表对应点的膜厚。可以看出,与中心区域相比,薄膜边缘区域因受较大离心力作用导致溶液分布较薄、溶剂挥发速率加快,进而形成较薄膜层。其中 0-PHStBA 的厚度差异最为显著,大约在 12 nm,随着 HEMA 含量增大,膜厚差异逐渐减小,当其摩尔分数为 28% 时,差值减小至 5 nm 左右。这是因为 HEMA 作为柔性单体,其高构象熵赋予聚合物链“自我调节”能力,使其在铺展过程中通过构象多样化自发趋向均匀分布状态[15]。此外,体系中残留的羟基与溶剂的相互作用延缓了旋涂过程中溶剂的挥发速率,使得边缘与中心区域的膜厚差异减小。综合来看,3 种聚合物在薄膜中心区域均展现出良好的厚度一致性,且引入 HEMA 后整体膜厚均匀性显著提高,有利于均匀平整的光刻胶薄膜的制备。

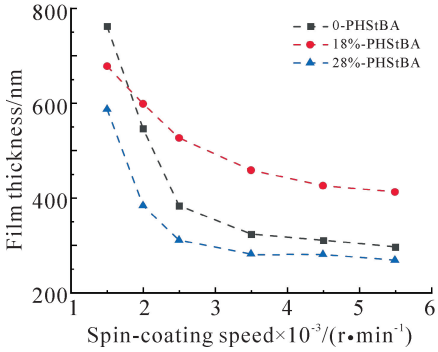


Fig. 5　Film thickness vs. rotation speed for PHStBA films with different HEMA contents

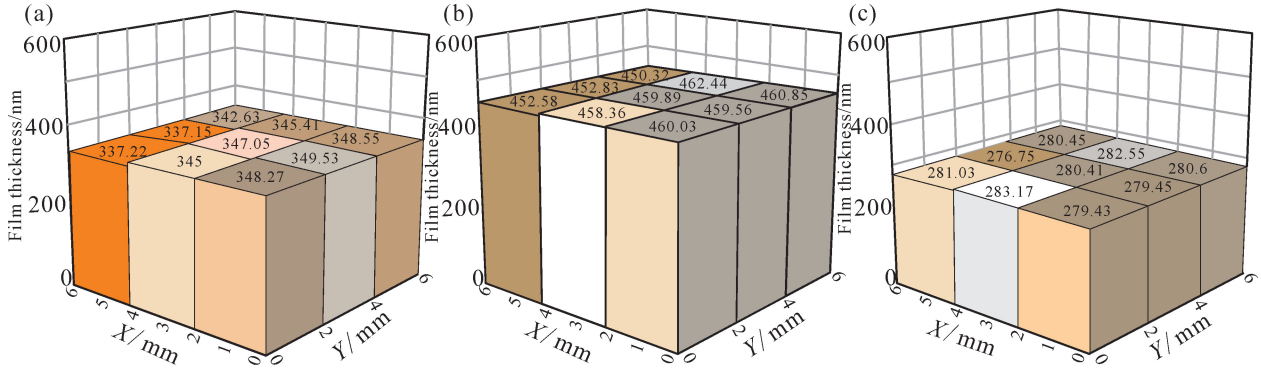


Fig. 6 Film thickness distribution of (a)0-PHStBA, (b)18%-PHStBA and (c)28%-PHStBA at 3500 r/min

2.3.3 *薄膜表面形貌分析*:Fig.7 给出了 3 种聚合物在相同转速下形成的薄膜的表面形貌和粗糙度。当 HEMA 含量为 0 时,薄膜表面存在大量的孔洞且具有较高的 R_a(R_a=0.583 nm)。这可能是由于 HSt 和 AMMA 的亲油性太强,与硅片的黏附性太差,同时其较低的极性导致与溶剂的相互作用较弱,在成膜过程中,溶剂挥发导致分子链收缩,进而形成直径约为 300 nm 的孔洞。此外,2 种单体刚性太强,抑制了分子链的紧密堆积,进而引发微相分离。随着 HEMA 含量的增加,薄膜的完整性有明显改善,且 R_a 从 0.583 nm 下降至 0.190 nm。这是由于 HEMA 作为线性丙烯酸酯单体,增加了聚合物主链的柔性,同时减弱了 HSt 和 AMMA 之间的体积排斥效应,进而改善了体系的相分离。这一结果证明,HEMA 的引入能够有效改善聚合物薄膜的孔洞情况,提高其平整性,进而提高成膜性。

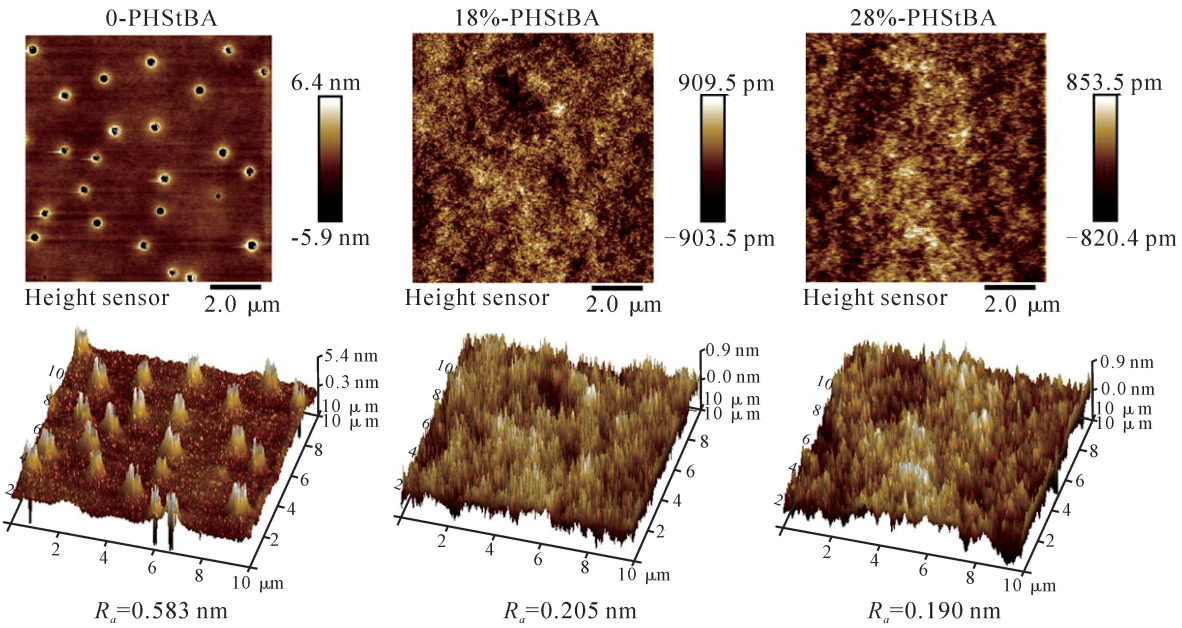


Fig. 7 AFM micrographs and R_a of PHStBA film surface with different HEMA contents

2.4 HEMA 含量对酸催化脱保护反应的影响

在化学增幅型光刻胶中,后烘过程(PEB)中酸的过度扩散是影响图案分辨率的关键因素。当酸从曝光区向非曝光区过度扩散时,会导致后续的刻蚀界面模糊。因此,通过研究 3 种光刻胶在 120 ℃后烘条件下的酸扩散长度,探讨了 HEMA 含量对酸在 PHStBA 光刻体系中扩散的影响。如 Fig.8(a)所示,酸扩散长度随 HEMA 含量的增大而显著减小,从 HEMA 含量为 0 时的 70 nm 降低至 HEMA 含量为 28%时的 20 nm,降幅达到 71%。这是由于 HEMA

的引入使得 PHStBA 的 T_g 从 118.4 ℃升高至 148.4 ℃,导致后烘温度低于聚合物 T_g,材料在后烘过程中仍处于玻璃态,分子链运动受到限制,导致酸的扩散受阻,从而显著降低了酸扩散长度。

此外,光致产酸剂(PAG)在曝光区域产生的酸对催化脱保护反应至关重要,优化脱保护条件并控制脱保护程度可有效减少光刻缺陷。Fig.8(b)是不同 HEMA 含量的 PHStBA 光刻胶在 120 ℃后烘条件下,脱保护程度随曝光剂量的变化情况。由图可知,在低曝光剂量(50 mJ/cm^2)下,HEMA 含量为 0 时的光刻胶表现出较高的感光度,脱保护程度达 75%。然而,随着 HEMA 含量增加,相同曝光剂量下的脱保护程度降至约 50%。这是由于随着 HEMA 含量增加,空间位阻效应增大,聚合物分子链刚性提高,导致链段运动更困难,进而阻碍了 H^+的扩散,使得脱保护反应效率降低。当曝光剂量提升至 115 mJ/cm^2 时,PAG 生成的 H^+浓度升高促进脱保护反应,导致脱保护程度增加。0-PHStBA,18%-PHStBA 和 28%-PHStBA 的脱保护程度均增加了 15%。这表明 HEMA 含量的增多使得光刻胶的感光度有所降低,需要更大的曝光剂量才能发生足够多的脱保护反应。

为确保后续显影后图案的可比性,采用不同的曝光剂量使 3 种光刻胶的脱保护程度相近,0-PHStBA 的曝光剂量为 50 mJ/cm^2,18%-PHStBA 和 28%-PHStBA 的曝光剂量为 115 mJ/cm^2。

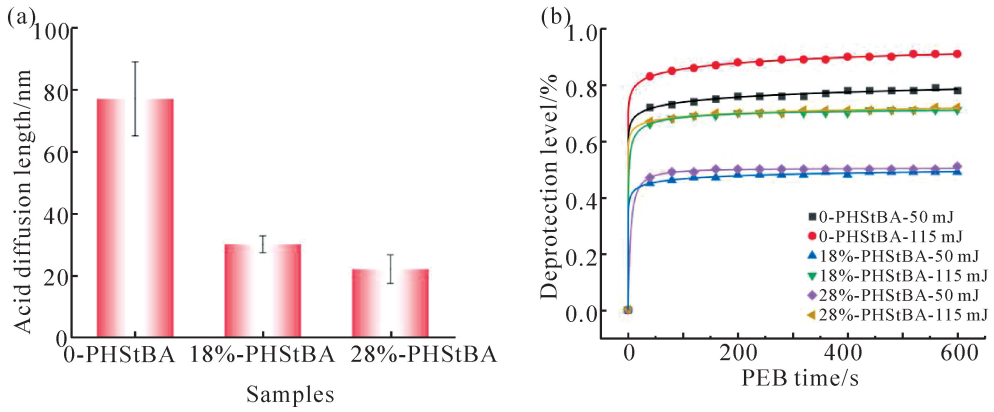


Fig. 8　Acid diffusion length of PHStBA photoresists with different HEMA contents at (a) exposure dose of 115 mJ/cm^2 and (b) deprotection degree and PEB time curves at exposure dose of 50 mJ/cm^2 and 115 mJ/cm^2

2.5　HEMA 含量对光刻胶分辨率的影响

Fig.9 展示了 3 种不同 HEMA 含量的光刻胶在不同显影时间下的光刻图案。可以看出,光刻胶曝光与非曝光区域的溶解差异随显影时间的延长而增大;光刻胶的分辨率随 HEMA 含量的增多而增大。具体而言,从 Fig.9(a, d, g)看出,当显影时间为 30 s 时,3 种光刻胶的曝光区域仅有少部分溶解,其中 0-PHStBA 的溶解程度最低,这是因为与 t-BOC 保护的线性单体或叔丁基保护的单体相比,HSt 脱保护后形成的酚羟基在显影液中的溶解速率较慢[16]。因此,当体系中 HSt 含量较高时,在相同条件下光刻胶的对比度较低。Fig.9(b, e, h)可以看到,当显影时间延长至 60 s 时,0-PHStBA 仍存在曝光区域残留,同时未曝光区域开始出现部分溶解,相比之下,18%-PHStBA 与 28%-PHStBA 均表现出明显的曝光与非曝光区域差异,但由于酸扩散效应的影响,未曝光区域出现局部溶解现象,线边缘粗糙度较大。这种现象随着 HEMA 含量的增加而逐渐减弱。从 Fig.9(c, f, i)可以看到,当显影时间为 120 s 时,3 种光刻胶的曝光区域均完全溶解,但 0-PHStBA 的未曝光区域出现了大面积溶解,且图案边缘产生明显褶皱。这表明当 HEMA 含量为 0 时,酸扩散导致未曝光区域抗蚀性较差,且聚合物刚性较大,降低了其与基底的黏附性。而随着 HEMA 含量的增多,未曝光区域的抗碱溶性逐渐提升,表现为在显影液中的溶解度减小和线边缘褶皱消失。

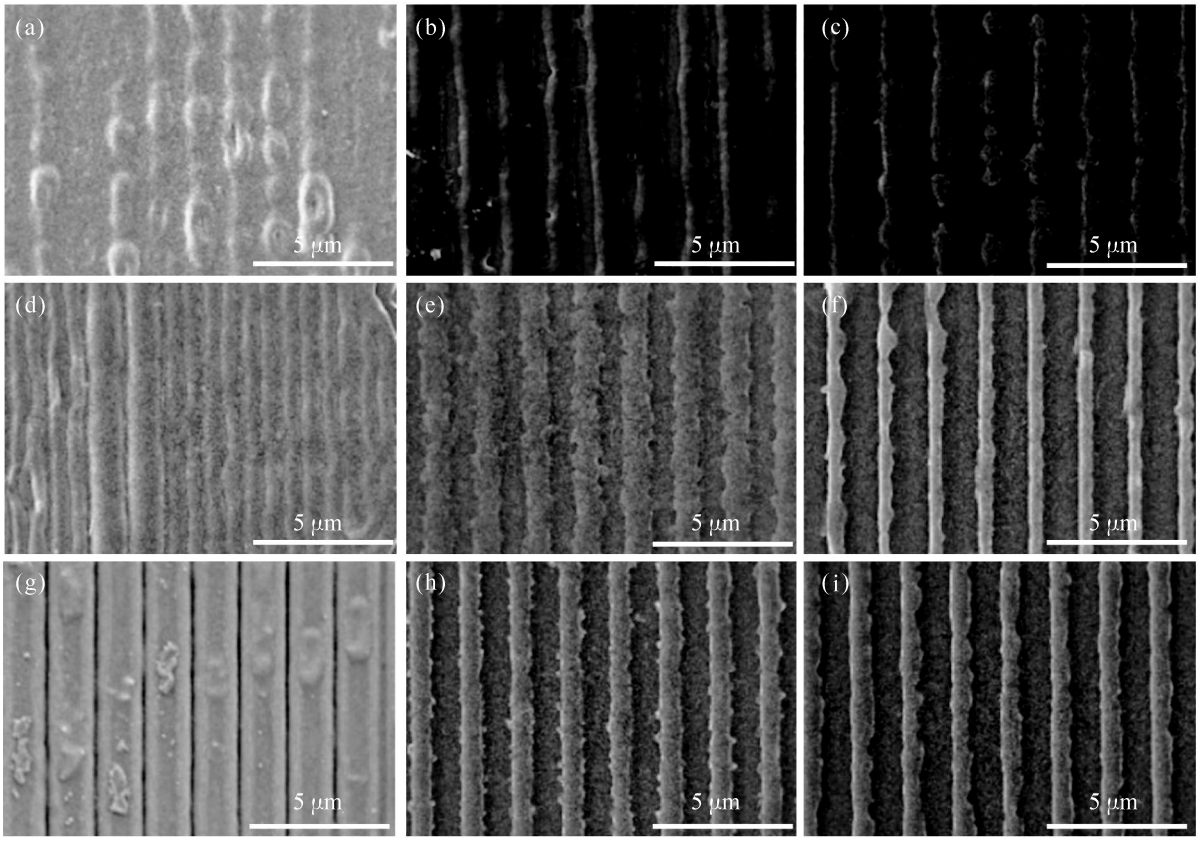


Fig. 9 SEM images of patterns formed with (a~c) 0-PHStBA, (d~f) 18%-PHStBA and (g~i) 28%-PHStBA photoresists after developing for 30 s, 60 s and 120 s, respectively

3 结论

通过可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合成功合成了一系列不同 HEMA 含量的光刻成膜树脂 PHStBA,其 PDI 较窄(<1.5)。当 HEMA 含量增大至 28%时,聚合物的 T_g 大幅提高,达到 148.4 ℃;引入不同含量的 HEMA 单体对共聚物的亲水性无显著影响,仍保持良好的成膜性。在 3500 r/min 下,旋涂薄膜表现出较好的平整性,且随着 HEMA 含量的提高,聚合物薄膜的平整性和成孔问题得到明显改善,表面粗糙度显著减小;引入 HEMA 并接枝保护基团后,光刻胶的酸扩散长度显著降低,证明 HEMA 能够有效抑制未曝光区域在碱性显影液中的溶解速率,从而提高光刻胶的稳定性。并且,HEMA 的引入能显著增强曝光与未曝光区域在显影液中的溶解度差异,进而提升光刻胶的分辨率。因此,本文为 248 nm 光刻胶聚合物的分子结构设计与工艺条件优化提供了新思路。

参考文献:

[1] Lin Q H. Properties of photoresist polymers[M]. New York: Springer, 2007: 965-979.

[2] Wang X, Tao P, Wang Q, *et al*. Trends in photoresist materials for extreme ultraviolet lithography: a review[J]. Materials Today, 2023, 67: 299-319.

[3] John L S, Will C, Stephen E W. Photosensitization in dyed and undyed APEX-E duv resist[M]. Austin: SPIE, 1996.

[4] Ito H, Pederson L, Chiong K, *et al*. Sensitive electron beam resist systems based on acid-catalyzed deprotection[M]. California: SPIE, 1989: 11-21.

[5] 魏孜博, 马文超, 邱迎昕 .248 nm 深紫外光刻胶用成膜树脂的研究进展[J]. 影像科学与光化学, 2020, 38(3): 430-435.
Wei Z B, Ma W C, Qiu Y X. Development of matrix resins for 248 nm deep UV photoresist[J]. Imaging Science and Photochemistry, 2020, 38(3): 430-435.

[6] Ko Y H, Lee H, Kim H, *et al*. Chemical structure-physicochemical property relationships of copolymers utilizable for negative-tone photoimaging via chemical amplification[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16: 15286-15297.

[7] Peng L Y, Xiang S L, Huang J D, *et al*. Dual nonionic photoacids synergistically enhanced photosensitivity for chemical

amplified resists[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 482: 148810.

[8] 廖耘皎, 张睿杰, 王雨楠, 等. 聚对羟基苯乙烯衍生物及其共聚物的制备与成膜性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(10): 36-45.
Liao Y J, Zhang R J, Wang Y N, *et al.* Preparation and film-forming properties of poly(p-hydroxystyrene) derivatives and their copolymers[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(10): 36-45.

[9] Bottoms C M, Terlier T, Stein G E, *et al.* Ion diffusion in chemically amplified resists[J]. Macromolecules, 2021, 54: 1912-1925.

[10] Idowu L A, Hutchinson R A. Solvent effects on radical copolymerization kinetics of 2-hydroxyethyl methacrylate and butyl methacrylate[J]. Polymers, 2019, 11: 487.

[11] Liu J, Kang W. New chemically amplified positive photoresist with phenolic resin modified by gma and boc protection[J]. Polymers, 2023, 15: 1598.

[12] 许雪婷, 王韬, 孙琦伟, 等. 相对分子质量和退火处理对聚碳酸酯力/热性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(1): 92-99.
Xu X T, Wang T, Sun Q W, *et al.* Effect of molecular weight and annealing treatment on mechanical and thermal properties of polycarbonate[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(1): 92-99.

[13] Yamate T, Kumazawa K, Suzuki H, *et al.* Ch/π interactions for macroscopic interfacial adhesion design[J]. ACS Macro Letters, 2016, 5: 858-861.

[14] Kim H, Tohmyoh H. Evaluation of quality of thick photoresist film by acoustic resonant imaging technique[J]. Journal of Vacuum Science & Technology B, 2023, 41: 022601.

[15] Liu L, Li J, Song T, *et al.* Synthesis of acrylate dual-tone resists and the effect of their molecular weight on lithography performance and mechanism: an investigation[J]. Polymers, 2023, 16: 2331.

[16] Bowden M, Malik S, Ferreira L, *et al.* Outgassing issues in acetal resist design[J]. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2000, 13: 507-512.

Synthesis and Properties of Poly(4-hydroxystyrene)-Type Resist Polymers with Hydroxyethyl Methacrylate

Ruijie Zhang, Yunan Wang, Yunjiao Liao, Kai Zhang, Mingbo Yang

(*College of Polymer Science and Engineering, National Key Laboratory of Advanced Polymer Materials, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

ABSTRACT: Poly(4-hydroxystyrene) protected with tert-butoxycarbonyl (PHS) is extensively employed in 248 nm photoresists due to its favorable deep-ultraviolet transmittance, alkaline solubility, and exceptional dry-etching resistance. However, its relatively low glass transition temperature (T_g) and poor film-forming properties significantly restrict the lithographic process window and overall performance. In this paper, a series of copolymers with different HEMA contents were synthesized by introducing rigid monomer 9-anthracene methyl methacrylate and flexible monomer hydroxyethyl methacrylate (HEMA) into PHSt main chains. The relationship between chemical structure and thermal properties, film-forming properties and lithography properties was studied by nuclear magnetic resonance spectroscopy (^{1}H-NMR), Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), differential scanning calorimetry (DSC) and atomic force microscopy (AFM). The results show that with the increase of HEMA content, T_g of the polymer increases from 118.4 ℃ to 148.4 ℃, which significantly broadens the temperature processing window of prebaking and post exposure baking during the lithography process. Film-forming properties and pores-forming issue of the copolymer are significantly improved, and the surface roughness is reduced by 67%. The acid diffusion length is reduced from 70 nm to 22 nm, which improves the controllability of acid diffusion in the unexposed area. The adhesion between the photoresist and the substrate is enhanced, and the lithography pattern with good contrast can be obtained when the development time is 60 s.

Keywords: poly(4-hydroxystyrene); hydroxyethyl methacrylate; 248 nm photoresist; film-forming resin