[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580002565.2

[51] Int. Cl.
B05D 1/36 (2006.01)
B05D 1/38 (2006.01)
B32B 9/04 (2006.01)
B32B 15/04 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01)
B32B 17/10 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 12 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 100566852C

[22] 申请日 2005.1.7
[21] 申请号 200580002565.2
[30] 优先权
[32] 2004. 1.16 [33] US [31] 10/759,448
[86] 国际申请 PCT/US2005/000786 2005.1.7
[87] 国际公布 WO2005/072489 英 2005.8.11
[85] 进入国家阶段日期 2006.7.17
[73] 专利权人 布鲁尔科技公司
地址 美国密苏里州
[72] 发明人 李成红 K·A·鲁本
T·D·弗莱
[56] 参考文献
US20020185199A1 2002.12.12
US5353705 1994.10.11
US3826709 1974.7.30
US4800125 1989.1.24
CN1317151A 2001.10.10
US3468834 1969.9.23
审查员 毕 胜
[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
代理人 郭 辉

权利要求书 6 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

微电子衬底的湿法蚀刻处理用旋涂保护涂层

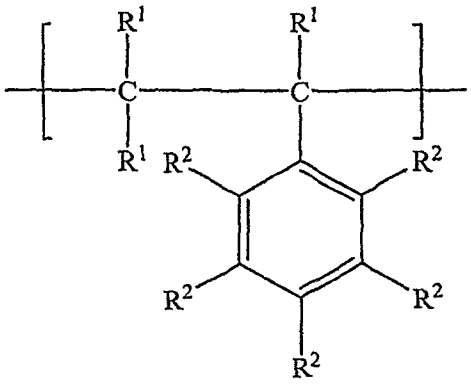
[57] 摘要

提供在半导体和 MEMS 器件制造中用于湿法蚀刻工艺的新的保护涂层。 该涂层包括底涂层、第一保护层和可任选的第二保护层。 底涂层较佳地包括在溶剂体系中的芳族硅烷。 第一保护层包括由苯乙烯、丙烯腈和(甲基)丙烯酸酯单体、乙烯基苄基氯和马来酸或富马酸的二酯等可任选的其它可加成聚合的单体制备的热塑性共聚物。 第二保护层含有加热时会或者不会交联的诸如氯代聚合物之类的高度卤代的聚合物。

1．一种形成微电子结构的方法，其特征在于，所述方法包括：

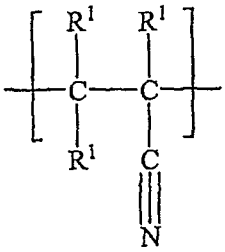
将底涂层施加到微电子衬底表面上；

向所述底涂层施涂第一保护层的步骤，所述第一保护层含有包含通式分别为



(I)

和



(II)

的重复单体的聚合物，其中：

每个R^1独立地选自氢和C_1-C_8的烷基；而且，

每个R^2独立地选自氢、C_1-C_8的烷基和C_1-C_8的烷氧基，

所述第一保护层本质上是绝缘的；和

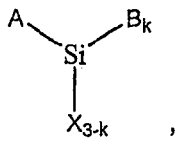
使所述结构接触蚀刻剂，其中，所述蚀刻剂是酸性蚀刻剂或者碱性蚀刻剂。

2．如权利要求1所述的方法，其特征在于，以所述聚合物的总重量作为100重量%计，所述聚合物至少含有约50重量%的单体Ⅰ。

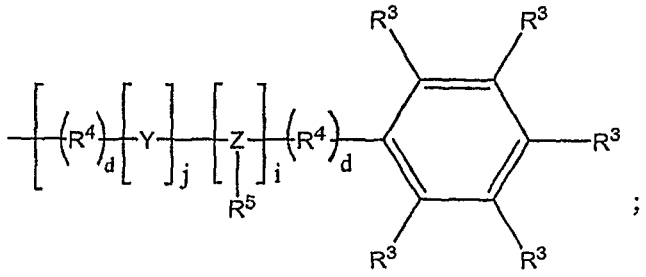
3．如权利要求1所述的方法，其特征在于，以所述聚合物的总重量作为100重量%计，所述聚合物至少含有约15重量%的单体(Ⅱ)。

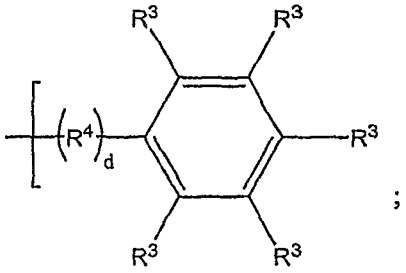
4．如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述底涂层包含芳族硅烷。

5．如权利要求4所述的方法，其特征在于，所述芳族硅烷具有以下结构



其中：

A =  ；

B =  ；

i、j和k各自独立地选自0和1，如果i和j中的一个为1，则i和j中的另一个为0；

每个R^3独立地选自氢、卤素、C_1-C_8的烷基、C_1-C_8的烷氧基、C_1-C_8的卤代烷基、氨基和C_1-C_8的烷氨基；

每个R^4独立地选自C_1-C_8的脂族基；

每个X独立地选自卤素、羟基、C_1-C_4的烷氧基和C_1-C_4的羧基；

Y选自氧和硫；

Z选自氮和磷；而且，

每个d独立地选自0和1。

6．如权利要求4所述的方法，其特征在于，所述衬底表面包含众多表面羟基基团，所述方法还包括加热所述底涂层以使所述底涂层的芳族硅烷与至少部分的所述表面羟基基团结合的步骤。

7．如权利要求1所述的方法，其特征在于，还包括加热所述第一保护层以使其与底涂层结合的步骤。

8．如权利要求1所述的方法，其特征在于，还包括在所述接触步骤之前，在所述第一保护层上施涂第二保护层的步骤。

9．如权利要求8所述的方法，其特征在于，所述第二保护层包含卤代聚合

物。

10. 如权利要求9所述的方法，其特征在于，以所述卤代聚合物的总重量作为100重量%计，所述卤代聚合物含有至少约50重量%的卤素原子。

11. 如权利要求9所述的方法，其特征在于，所述卤代聚合物为氯代聚合物。

12. 如权利要求9所述的方法，其特征在于，所述底涂层包含芳族硅烷。

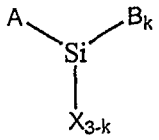
13. 如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述微电子衬底选自Si衬底、SiO_2衬底、Si_3N_4衬底、覆SiO_2硅衬底、覆Si_3N_4硅衬底、玻璃衬底、石英衬底、陶瓷衬底、半导体衬底和金属衬底。

14. 如权利要求7所述的方法，其特征在于，所述加热步骤产生一种在温度为约83-87℃的大约30-35重量%的KOH水溶液中进行约2小时的蚀刻时，其出现的分离少于约3mm的底层涂料/第一保护层组合。

15. 如权利要求7所述的方法，其特征在于，所述加热步骤产生一种每平方厘米的衬底表面上的孔数少于约0.1的底层涂料/第一保护层组合。

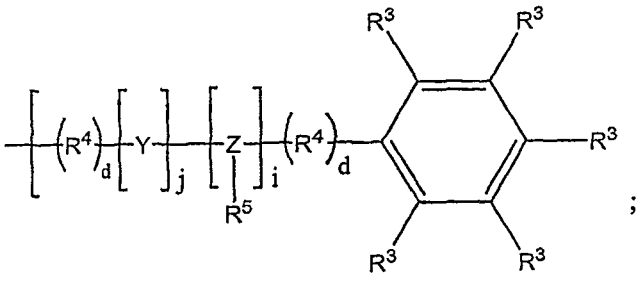
16. 一种形成微电子结构的方法，其特征在于，所述方法包括以下步骤：

向微电子衬底表面施涂底涂层，所述底涂层包含具有以下结构的硅烷

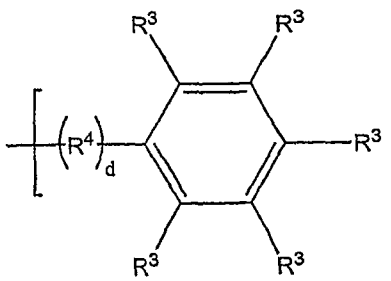


，

其中：

A = 

；

B = 

；

i、j和k各自独立地选自0和1，如果i和j中的一个为1，则i和j中的另一个为0；

每个R^3独立地选自氢、卤素、C_1-C_8的烷基、C_1-C_8的烷氧基、C_1-C_8的卤代烷基、氨基和C_1-C_8的烷氨基；

每个R^4独立地选自C_1-C_8的脂族基；

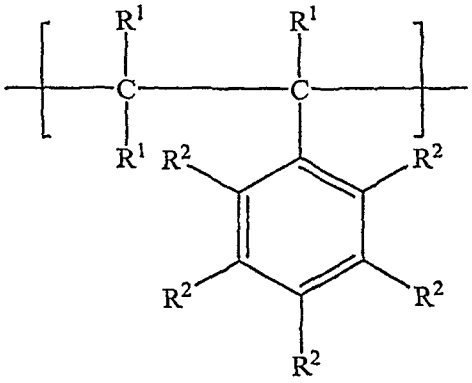
每个X独立地选自卤素、羟基、C_1-C_4的烷氧基和C_1-C_4的羧基；

Y选自氧和硫；

Z选自氮和磷；而且，

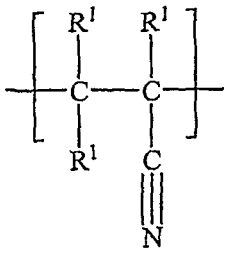
每个d独立地选自0和1；和

在所述底涂层上施涂第一保护层，所述第一保护层含有包含通式分别为



(I)

和



(II)

的重复单体的聚合物，其中：

每个R^1独立地选自氢和C_1-C_8的烷基；而且，

每个R^2独立地选自氢、C_1-C_8的烷基和C_1-C_8的烷氧基；和

使所述结构与蚀刻剂接触，其中，所述蚀刻剂是酸性蚀刻剂或碱性蚀刻剂。

17．如权利要求16所述的方法，其特征在于，以所述聚合物的总重量作为100重量%计，所述聚合物至少含有约50重量%的单体Ⅰ。

18．如权利要求16所述的方法，其特征在于，以该聚合物的总重量作为100重量%，所述聚合物至少含有约15重量%的单体(Ⅱ)。

19. 如权利要求16所述的方法，其特征在于，以所述聚合物的总重量作为100重量%计，所述聚合物含有约50-85重量%的单体(Ⅰ)和约15-40重量%的单体(Ⅱ)。

20. 如权利要求16所述的方法，其特征在于，所述衬底表面包含众多表面羟基基团，所述方法还包括加热所述底涂层以使所述底涂层的芳族硅烷与至少部分的所述表面羟基基团结合的步骤。

21. 如权利要求16所述的方法，其特征在于，还包括加热所述第一保护层以使其与所述底涂层结合的步骤。

22. 如权利要求16所述的方法，其特征在于，还包括在所述接触步骤之前，在所述第一保护层上施涂第二保护层的步骤。

23. 如权利要求22所述的方法，其特征在于，所述第二保护层包含卤代聚合物。

24. 如权利要求23所述的方法，其特征在于，以所述卤代聚合物的总重量作为100重量%计，所述卤代聚合物含有至少约50重量%的卤素原子。

25. 如权利要求24所述的方法，其特征在于，所述卤代聚合物为氯代聚合物。

26. 如权利要求16所述的方法，其特征在于，所述微电子衬底选自Si衬底、SiO_2衬底、Si_3N_4衬底、覆SiO_2硅衬底、覆Si_3N_4硅衬底、玻璃衬底、石英衬底、陶瓷衬底、半导体衬底和金属衬底。

27. 如权利要求21所述的方法，其特征在于，所述加热步骤产生一种在温度为约83-87℃的大约30-35重量%的KOH水溶液中进行约2小时的蚀刻时，其显示的分离少于约3mm的底层涂料/第一保护层组合。

28. 如权利要求21所述的方法，其特征在于，所述加热步骤产生一种每平方厘米的衬底上孔数少于0.1的底层涂料/第一保护层组合。

29. 如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述接触步骤包括将所述微电子结构浸没在所述蚀刻剂中。

30. 如权利要求16所述的方法，其特征在于，所述接触步骤包括将所述微电子结构浸没在所述蚀刻剂中。

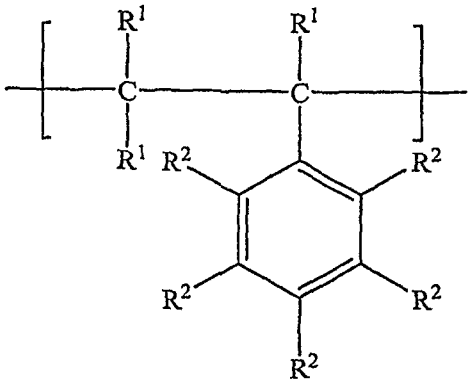
31. 一种形成微电子结构的方法，所述方法包括：

使微电子结构接触蚀刻剂，所述微电子结构包括：

具有表面的微电子衬底；

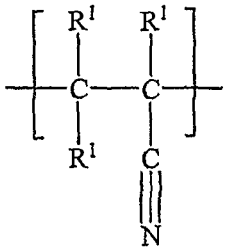
与所述衬底的表面相邻的底涂层；和

与所述底涂层相邻的第一保护层，所述第一保护层含有包含通式分别为



(I)

和



(II)

的重复单体的聚合物，其中：

每个R^1独立地选自氢和C_1-C_8的烷基；而且，

每个R^2独立地选自氢、C_1-C_8的烷基和C_1-C_8的烷氧基。

32. 如权利要求31所述的方法，所述蚀刻剂选自碱性蚀刻剂和酸性蚀刻剂。

微电子衬底的湿法蚀刻处理用旋涂保护涂层

发明背景

技术领域

本发明涉及用于诸如微电子机械系统（SEMS）中所使用的微电子器件等微电子器件制造的新的保护涂层(底涂层、第一保护涂层和可选的第二保护涂层)。

背景技术

用于深度蚀刻的蚀刻剂会根据所要制造的器件的蚀刻选择性要求而有所不同。基本的蚀刻剂可以含有乙二胺、乙醇胺等胺类和/或异丙醇等调节溶液的蚀刻特性的水可混溶性低级醇。典型的整体硅蚀刻是在40°～120°的范围内、最典型的是在60°～90°的范围内进行。蚀刻时间在1～24小时的范围内，最典型的是在5～15小时的范围内。

酸性蚀刻剂有包括浓氢氟酸HF(49%～50%)、其水稀释液在内的氢氟酸(HF)水溶液、以及由HF和氟化铵的水性混合物组成的缓冲氧化物蚀刻剂。HF蚀刻剂主要被用于蚀刻二氧化硅。混酸蚀刻剂通常包括70%硝酸(HNO_3)、49%HF和稀释剂酸(例如，85%磷酸或100%乙酸)的混合物，它们主要被用于整体硅蚀刻。这类混合物的一般的成分体积比为例如，

$HNO_3/HF/H_3PO_4$=7:1:7或3:1:4。

整体硅在这些酸混合物中的蚀刻时间于室温下通常是在5～30分钟的范围内，在某些情况下长达120分钟。

在硅蚀刻处理中，通常使用涂覆在硅衬底上的薄(100nm～300nm)氮化硅或二氧化硅涂层作为布图蚀刻的掩模或作为封闭工作电路的钝化层。因此，这里所说的保护涂层体系通常施涂于Si_3N_4或SiO_2，这意味着为了获得可接受的保护，对这些衬底的良好粘合力是至关重要的。

在现有技术中，用于MEMS制造工艺的蚀刻保护涂层或掩模主要通过反复试验法进行选择，因为市场上没有通用的保护涂层。蚀刻剂对不同材料的蚀刻选

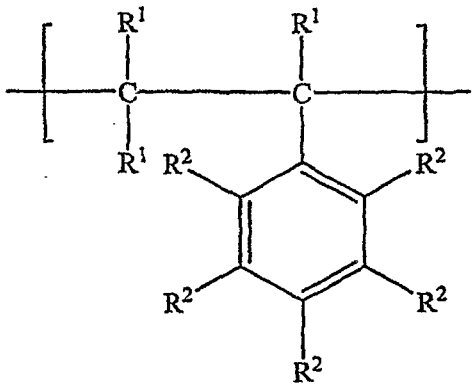
择性通常被用作MEMS工艺工程师的指南。具有比硅低得多的蚀刻率的氮化硅膜在KOH或TMAH整体硅蚀刻中被用作保护层或硬掩模。二氧化硅具有比氮化硅高的蚀刻率。因此，它仅在非常短的蚀刻中被用作保护/掩模层。据报道，一些情况下也使用金(Au)、铬(Cr)和硼(B)。无布图的固化光刻胶被用作了掩模，但它们在碱性溶液中被迅速腐蚀。经评估，聚甲基丙烯酸甲酯是KOH法的一种蚀刻掩模。然而，由于酯基的皂化，发现该聚合物的掩蔽时间从60℃下的165分钟急剧下降到90℃下的15分钟。黑蜡(Apiezon® W，可购自Scientific Instrument Services, Inc.，新泽西)也在30重重量%的KOH蚀刻工艺(70℃)中被用作保护涂层。湿法蚀刻后，使用三氯乙烯除去蜡。

作为保护涂层，有机聚合物是理想的选择。多年来，IC和MEMS工业一直使用聚合物涂层材料作为光刻胶、抗反射涂层和平面化层。这些材料被简便地通过旋涂法制成薄膜，然后烘烤或UV固化来得到最终的涂层形式。对于聚合物的一项重要要求是它在室温下非常地易溶于环境友好型溶剂。由于缺乏合适的溶剂，虽然已知聚丙烯和聚乙烯之类的半晶质聚烯烃、以及Teflon®之类的半晶质含氟聚合物对强酸和强碱具有非常良好的抗腐蚀性，但却无法配入旋涂组合物以用作保护涂层。同时，由于对蚀刻剂的灵感性和渗透性、对衬底的低粘合性、形成涂层缺陷的倾向性或对微电子工业中常用溶剂的溶解性不足，聚苯乙烯、聚环烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚酰亚胺、聚砜等许多常见的热塑性聚合物以及各种光刻胶聚合物(例如，聚羟基苯乙烯和酚醛清漆树脂)无法经受住许多常用的、条件苛刻的深度蚀刻工艺。

发明内容

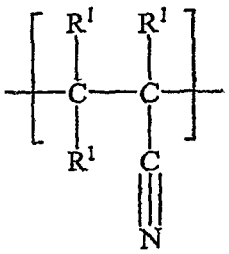
本发明通过提供旋涂聚合物涂层体系来克服这些问题，在使用高浓度的酸碱水溶液的深度蚀刻工艺中，涂层体系保护器件要素不受腐蚀和其它形式的侵袭。此外，这些涂层体系可以方便地在工艺的结束时除去。

更具体地，这些体系包括应用于微电子衬底表面的第一保护层。该第一保护层由包括分散或溶解在溶剂体系中的聚合物的组合物形成。优选聚合物为热塑性聚合物，并且含有通式是



(I)

和



(II)

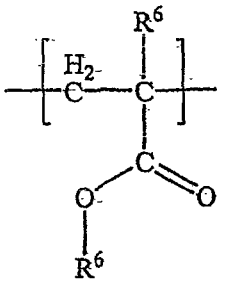
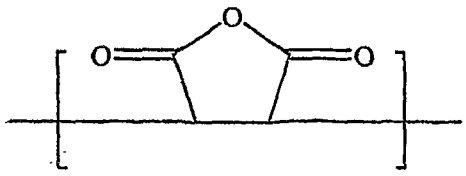
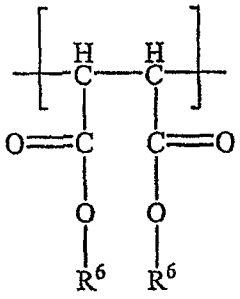
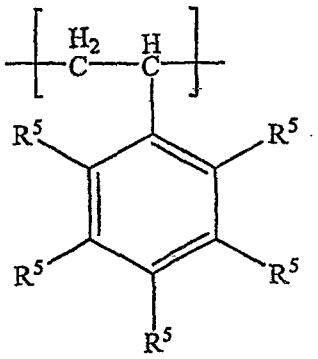
的重复单体，其中：

每个R^1独立地选自氢和C_1-C_8(较好是C_1-C_4)的烷基；而且，

每个R^2独立地选自氢、C_1-C_8(较好是C_1-C_4)的烷基和C_1-C_8(较好是C_1-C_4)的烷氧基。

以聚合物的总重量作为100重量%计，聚合物较好地至少含有约50重量%的单体(I)，更好的是约50-80重量%的单体(I)，特别好的是约65-78重量%的单体(I)。以聚合物的总重量作为100重量%计，聚合物较好地至少含有约15重量%的单体(II)，更好的是约15-40重量%的单体(II)，特别好的是约20-35重量%的单体(II)。

如果需要，在聚合物中也可以存在除了单体(I) 和(II)之外的单体。当存在其它单体时，以聚合物的总重量作为100重量%计，聚合物中单体(I) 和(II)的总重量较好的是至少为约60重量%、更好的是约60-99重量%。合适的其它单体的例子包括那些具有可与底涂层(例如，在此所述的有机硅底涂层)中的基团反应的官能团的单体，可以实现两个层之间的化学结合，由此减小第一涂层在蚀刻过程中剥离的可能性。这些单体可以具有例如卤代烷基(例如，苄基氯、2-氯乙基甲基丙烯酸酯)、酯(甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、马来酸酯、富马酸酯)、环氧基或酸酐官能团，它们很容易和羟基、氨基或环氧乙基等可能存在于底涂层官能团反应。一些示例的共聚单体以式


，

，

和


表示，其中：

每个R^5独立地选自氢和卤代烷基(较好是C_1-C_4)，较好的是其中至少一个R^5为卤代烷基；

每个R^6独立地选自氢、C_1-C_{10}的烷基(例如，甲基、乙基、丁基、异冰片基)、卤代烷基(较好是C_1-C_4，例如2-氯乙基)和含环氧基的基团(较好是C_1-C_4，例如缩水甘油基)；

以酯或酸酐等由羧酸得到的官能团为例，重要的是热塑性共聚物中相应单体的浓度低于约20重量%、优选低于约10重量%，从而限制第一涂层由碱性蚀刻剂所引起的水解及随后的溶解和溶胀的可能性。或者，共聚合物可与通过化学或物理结合提高对底涂层的涂层粘合力的、或者减少对碱性蚀刻剂的渗透性和化学敏感性的其它相容聚合物(例如，聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯、聚(6-己酸内酯)和聚氯乙烯)相混合。

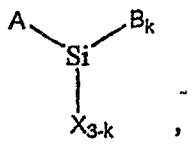
以第一保护层组合物的总重量作为100重量%计，第一保护层组合物应以约5-30重量%的水平含有聚合物，较好的是约10-25重量%，更好的是约15-22重量%。

第一保护层组合物所用的溶剂体系应具有约100-220℃、优选约140-180℃的沸点。以第一保护层组合物的总重量作为100重量%计，溶剂体系的用量应为约70-95重量%、较好的是75-90%、更好的是约72-85重量%。优选的溶剂体系包括选自甲基异戊基酮、二甘醇二甲醚、丙二醇单乙醚乙酸酯、乙酸乙酯、

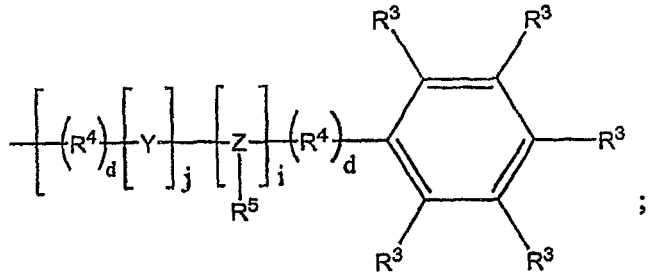
环己酮及它们的混合物的溶剂。

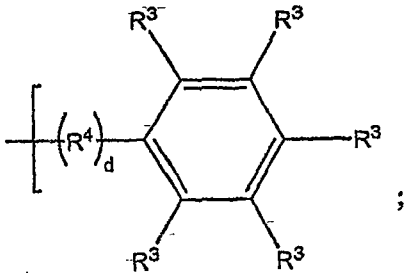
虽然第一保护层组合物可以是可交联的组合物，但较佳的是不可交联的组合物。此外，由第一保护层组合物形成的第一保护层较佳的是绝缘的。最终的第一保护层还应是非感光性的(即，当暴露在1J/cm光照下，保护层上不会形成布图)，且是碱不溶性的(即，在pH值高于8左右、优选高于10左右的水溶液中是基本不溶的，溶解度小于0.5重量%)。

在本发明的保护体系中较佳地还使用底涂层。该底涂层应在衬底和第一保护层之间。优选的底涂层由含有分散或溶解在溶剂体系中的硅烷的底涂层组合物形成。本发明的底涂层特别优选使用芳族硅烷和有机硅烷。最优选的硅烷的通式是



其中：

A=  ;

B=  ;

i、j和k各自独立地选自0和1，如果i和j中有一个为1，则i和j中的另一个为0；

每个R^3独立地选自氢、卤素、C_1-C_8(优选C_1-C_4)的烷基、C_1-C_8(优选C_1-C_4)的烷氧基、C_1-C_8(优选C_1-C_4)的卤代烷基、氨基和C_1-C_8(优选C_1-C_4)的烷基氨基；

每个R^4独立地选自C_1-C_8(优选C_1-C_4)的脂族基；

每个X独立地选自卤素、羟基、C_1-C_4的烷氧基和C_1-C_4的羧基；

Y选自氧和硫；

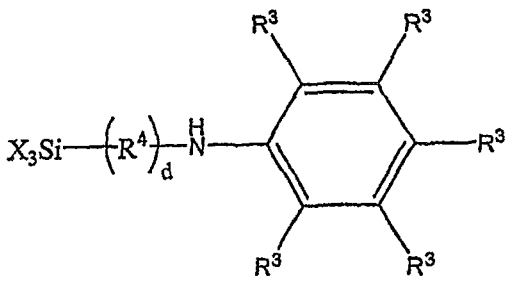
Z选自氮和磷；而且，

每个d独立地选自0和1。

特别优选的硅烷包括苯基三甲氧基硅烷、苯基三氯硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苯基三乙酰氧基硅烷等苯基硅烷，以及二苯基二甲氧基硅烷、二苯基二氯硅烷和二苯基硅烷二醇等二苯基硅烷。最优选的硅烷包括2-苯基乙基三烷氧基硅烷、对/间氯苯基三甲氧基硅烷、对/间溴苯基三甲氧基硅烷、(对/间氯甲基)苯基三甲氧基硅烷、2-(对/间甲氧基)苯基乙基三甲氧基硅烷、 2-(对/间氯甲基)苯基乙基三甲氧基硅烷、3,4-二氯苯基三氯硅烷、3-苯氧基丙基三氯硅烷、3-(N-苯基氨基)丙基三甲氧基硅烷和2-(二苯膦基)乙基三乙氧基硅烷。

本发明的一种有效的底涂层组合物是二苯基二烷氧基硅烷(例如，二苯基二甲氧基硅烷)和苯基三烷氧基硅烷(例如，苯基三甲氧基硅烷)的混合物，或者更优选的是含有约5-10%的水的1-甲氧基-2-丙醇或1-苯氧基-2-丙醇溶液中的二苯基硅烷二醇和丙基三甲氧基硅烷的混合物。一种对含有苯乙烯-丙烯腈共聚物的第一保护层特别有效的底涂层组合物为含有约0.1-1.0重量%(优选约0.25-0.5重量%)的二苯基硅烷二醇和约0.1-1.0重量%(优选约0.25-0.5重量%)苯基三甲氧基硅烷的乙醇-水溶液。一旦加热，二苯基硅烷二醇和苯基硅烷三醇(苯基三甲氧基硅烷的水解产物)缩合形成硅氧烷键，并在衬底上构成三维的硅酮涂层。

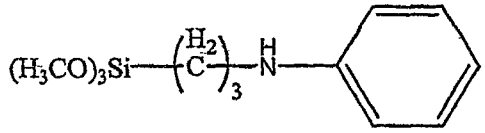
另一种优选的硅烷的通式是



(III)

。

具有该结构的硅烷不仅与含苯乙烯的共聚物相容，而且它们可与可能在第一保护层中出现的酯、苄基氯和/或环氧基反应，它们还是良好的粘合促进剂。一种在该式范围内的特别优选的硅烷为



。

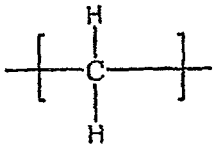
该硅烷是3-[N-苯氨基]丙基三甲氧基硅烷，它可以从Lancaster Synthesis和Gelest Corporation购得。

以底涂层组合物的总重量作为100重量%计，底涂层组合物含有的该硅烷应为约0.01-5重量%、优选约0.1-1重量%、更优选约0.2-0.8重量%。

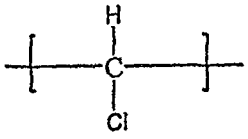
底涂层组合物所用的溶剂体系应具有约100-220℃、优选约140-180℃的沸点。以底涂层组合物的总重量作为100重量%计，溶剂体系用量应为约80-99.9重量%、优选约85-99重量%。优选的溶剂体系包括选自甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、1-甲氧基-2-丙醇、乙二醇单甲醚、1-丙氧基-2-丙醇、及它们的混合物的溶剂。在优选的实施方式中，以底涂层组合物的总重量作为100重量%计，溶剂体系所含水的量为约2-15重量%、优选约5-10重量%。

底涂层组合物可任择地含有少量(例如，约0.01-0.10重量%)的催化剂。适合的催化剂包括任何无机或有机酸(例如，盐酸、硫酸、磷酸、乙酸)、或者无机或有机碱(例如，氢氧化钾、TMAH、氨、胺)。

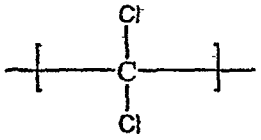
在一种优选的实施方式中，本发明的保护体系还包括在第一保护层之上的第二保护层，以提供进一步的保护来抵御氢氟酸、硝酸、磷酸、乙酸等浓酸、及它们的混合物。在使用酸蚀刻的场合，该实施方式是有益的。优选的第二保护层由包含溶解或分散在溶剂体系中的直链、轻度分支或环状的卤代聚合物的第二保护层组合物形成。此外，这些卤代聚合物应含有大量的卤素原子(至少约50重量%的卤素原子，优选至少约60重量%的卤素原子)。最优选的卤代聚合物为氯代聚合物，例如含有通式是



，



和



的重复单体的聚合物。

优选的卤代聚合物的具体例子包括选自聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、偏二氯乙烯-氯乙烯共聚物、氯乙烯、氯丙烯及它们的混合物的聚合物。卤代氯化橡胶也是非常有效的。

以第二保护层组合物的总重量作为100重量%计，第二保护层组合物所含的卤代聚合物应为约8-30重量%、优选约10-20重量%。第二保护层组合物所用的溶剂体系应具有约100-220℃、优选约140-180℃的沸点。以第二保护层组合物的总重量作为100重量%计，溶剂体系的用量应为约70-92重量%、优选约80-90重量%。

优选实施方式的具体说明

实施例

以下的实施例说明本发明的优选方法。但应理解，这些实施例是用于说明，并不应作为对本发明的整体范围的限定。

代表性的施涂工艺

施涂底涂层之前，优选通过将衬底进行短暂(约15-60秒)的氧等离子体蚀刻来准备衬底，从而清洁或化学活化衬底表面以提高与底涂层的结合。使用氩等重离子的等离子体粒子辐射也对提高结合是有利的。这样的处理对提高保护涂层体系与氮化硅的结合是特别有效的。

该工序所用的衬底可选自Si衬底、SiO_2衬底、Si_3N_4衬底、覆SiO_2硅衬底、覆Si_3N_4硅衬底、玻璃衬底、石英衬底、陶瓷衬底、半导体衬底和金属衬底。

构成底涂层的有机硅烷溶液以约500-5000rpm、优选约1000-2000rpm经约30-90秒旋涂到衬底。然后，将其以高于约100℃的温度焙烧约60-90秒，使有机硅烷分子缩合成与存在于大量微电子衬底上的表面羟基基团结合的连续薄膜。底涂层优选具有小于约5nm、更优选约2-8nm的平均厚度(通过椭圆光度计对5个不同的点测定得到)。

对于第一保护层，热塑性聚合物以约5-25重量%的浓度溶解在适当的溶剂中，并以约500-5000rpm、优选约1000-3000rpm，经约30-90秒旋涂到衬底上。

将其以约80-130℃的温度轻度焙烧（soft-baked）约60-120秒，干燥涂层，然后以约130-225℃的温度最终焙烧约60-90秒，使第一保护层致密并牢固结合到底涂层上。焙烧苯乙烯-丙烯腈涂层的优选方法是以约130℃的温度焙烧120秒，然后再于约200℃的温度焙烧60秒。聚合物固体含量和旋涂条件根据衬底上器件的高低构形所要求的覆盖度进行调节，通常达到约1-5μm、优选2-5μm的最终涂层厚度。

第二保护层通过与以上对第一保护层所述相似的方式用溶剂溶液得到。用于施涂第二保护层的溶剂应选择那些与第一保护层之间的不利相互作用最小的溶剂。第二保护层优选具有约1-5μm、更优选2-5μm的平均厚度(通过椭圆光度计对5个不同的点测定得到)。

保护层或涂层优选在湿法蚀刻处理完成后被除去。特别优选的技术是通过丙酮、丙二醇甲醚乙酸酯或乳酸乙酯等常用于微电子加工的溶剂来剥离涂层。该技术中，将被涂覆的衬底用溶剂喷雾或浸渍，直到涂层完全溶解。然后，衬底用新鲜溶剂漂洗干净。这里所描述的保护涂层体系可以通过将热塑性层(第一涂层)溶解在丙酮等溶剂中来方便地除去。如果存在第二涂层，也同时溶解了，或者由于第一层的溶解而分离。

采用本发明可以得到在蚀刻过程中没有或几乎没有分离的保护层体系。即，在温度为约83-87℃的大约30-35重量%的KOH水溶液中进行约2小时的蚀刻时，涂层体系出现的分离少于约3mm、优选少于约2mm、更优选少于约1mm。分离通过测定衬底的外侧边缘到涂层体系依然与衬底相连的最远点的距离来确定。

此外，本发明的保护层体系在蚀刻过程中不受或几乎不受蚀刻剂的侵透。因此，在温度为约83-87℃的大约30-35重量%的KOH水溶液中进行约2小时的蚀刻时，本发明的保护体系在显微镜下放大10倍观察时，每平方厘米衬底上的孔数少于约0.1、优选少于约0.05衬底。

实施例 1

底层涂料 I -IV的制备

底层涂料 I 通过在99.5g二甲苯中溶解0.5g二苯基二氯硅烷，随后用0.2/0.45-μm 聚丙烯过滤器过滤后得到。

底层涂料II通过在90g异丙醇和10g水中溶解0.5g二苯基二甲氧基硅烷，随

后用0.2/0.45-μm 聚丙烯过滤器过滤后得到。

底层涂料III通过在90g丙二醇单甲醚(PGME)和10g水中溶解0.5g二苯基硅烷二醇和0.5g苯基三甲氧基硅烷得到。该底层涂料陈化至少24小时，使硅烷部分水解、缩合。然后，将该底层涂料用0.2/0.45-μm 聚丙烯过滤器过滤。

底层涂料IV通过在88g PGME和10g水中溶解1.0g二苯基硅烷二醇和1.0g苯基三甲氧基硅烷得到。该底层涂料类似地进行陈化并用0.2/0.45-μm 聚丙烯过滤器过滤。

实施例 2

底层涂料V(比较底层涂料)的制备

与实施例1类似地，底层涂料V通过在95g PGME和5g水中加入1.0g 3-氨基丙基三乙氧基硅烷得到。该底层涂料陈化至少24小时，使硅烷部分水解、缩合。然后，将该底层涂料用0.2/0.45-μm 聚丙烯过滤器过滤。

实施例 3

底层涂料VI的制备

富马酸二乙酯改性的氨基官能硅烷通过混合1摩尔的N-(3-三甲氧基硅烷基)-丙基乙二胺和1摩尔的富马酸二乙酯并在室温下搅拌48小时得到。混合过程是放热的，表明两种成分即刻反应。

底层涂料VI通过在90g PGME和10g水中溶解1g上述改性硅烷得到。该混合物在室温下陈化24～48小时，然后用0.2/0.45-μm 聚丙烯过滤器过滤备用。

实施例 4

底层涂料VII的制备

底层涂料VII是一种基于3-(N-苯基)氨基苯基三甲氧基硅烷的粘合促进剂，它对聚苯乙烯-丙烯腈共聚物是非常有效的，特别是对含有环氧基、酯或氯甲基(苄基氯)等反应性基团的涂层。底层涂料VII通过在90g PGME和10g水中溶解0.5g芳族氨基硅烷得到。该混合物与前述实施例类似地进行陈化，并用0.2/0.45-μm 聚丙烯过滤器过滤。

实施例 5

用苯乙烯和丙烯腈的共聚物制备涂层组合物A和B

涂层配方直接使用市售苯乙烯-丙烯腈树脂。组合物A 通过在44g甲基异戊基酮(MIAK)和44g二甘醇二甲醚中溶解12g苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN30:M_w=185000，30重量%丙烯腈，可购自Aldrich)来配制。组合物B通过在

41g甲基异戊基酮(MIAK)和41g二甘醇二甲醚中溶解18g SAN30来配制。涂层组合物都用0.2/0.45-μm 聚丙烯过滤器过滤两次。也可以选择使用重量比为9:1的丙二醇单乙醚乙酸酯(PGMEA)和乙酸乙酯的混合溶剂作为溶剂。溶剂的改变并不明显改变涂层的性质或粘合力。

实施例 6

三元共聚物的制备和用该三元共聚物配制的涂层组合物C

本过程中，制备了苯乙烯、丙烯腈和甲基丙烯酸缩水甘油酯的三元共聚物。苯乙烯和甲基丙烯酸缩水甘油酯通过氧化铝柱来纯化。丙烯腈通过依次用5重量%的H_2SO_4溶液、5重量%的NaOH溶液和水清洗纯化，除去抑制剂和可能引起聚合物交联的胺杂质。将其先后用脱水氯化钙和4Å分子筛干燥。

在500ml双颈瓶中加入100g环己酮(或PGMEA)和包括纯化了的35g苯乙烯、10g丙烯腈和5g甲基丙烯酸缩水甘油酯的单体混合物，瓶内有一个1英寸的磁性搅拌棒。接着，向混合物中加入300mg 2，2′-偶氮二异丁腈(AIBN)(或过氧化苯甲酰)作为引发剂。烧瓶的侧管套上橡胶隔膜，烧瓶的主管连接水冷凝器，冷凝器的顶端连接至含有矿物油的扩散器。把整个玻璃装置固定到铁架台上后，用氮气清洗该系统，通过烧瓶的侧管针孔除去氧气。用加热板在80℃加热烧瓶约8小时，使单体混合物聚合。反应中，缓慢地用氮气清洗反应器，防止氧气进入。然后，于高速搅拌混合机中，将得到的聚合物在含有20重量%水的异丙醇或乙醇的混合物中沉淀。该聚合物通过过滤回收，并真空干燥除去溶剂或单体残留物。反应的转化率为80%～85%。凝胶渗透色谱法(GPC)显示聚合物的重均分子量为约200000g/mol(以聚苯乙烯为标准)。

组合物C(12.5%固体成分)通过在94.5g PGMEA和10.5g乳酸乙酯中溶解12.5g回收的该干燥聚合物而得到。将它用0.2/0.45-μm 聚丙烯过滤器过滤两次。

实施例 7

三元共聚物的制备和用该三元共聚物配制的涂层组合物D

本实施例中，制备了苯乙烯、丙烯腈和丙烯酸丁酯的三元共聚物。苯乙烯和丙烯腈通过实施例6中所述的相同方法纯化。丙烯酸丁酯通过氧化铝柱来纯化。

含有纯化了的30g苯乙烯、15g丙烯腈和5g丙烯酸丁酯的单体的混合物在PGMEA中聚合，使用实施例3中所述的相同方法回收聚合物。该体系的转化率或

聚合得率在80%左右。该聚合物的GPC分子量(M_w)为99600g/mol左右(以聚苯乙烯为标准)。

组合物D(15%固体成分)通过在76.5g PGMEA和8.5g乳酸乙酯中溶解15g回收的干燥聚合物而得到。将它用0.2/0.45-μm 聚丙烯过滤器过滤两次。

实施例 8

四元聚合物的制备和用该聚合物配制的涂层组合物E

本过程中，制备了苯乙烯、丙烯腈、丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯的四元聚合物。为此，苯乙烯、丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯的四元聚合物通过氧化铝柱来纯化。丙烯腈通过依次用5重量%H_2SO_4、5重量%NaOH和去离子水清洗纯化，然后用脱水氯化钙和4Å分子筛干燥。

将包括25g苯乙烯、15g丙烯腈、5g丙烯酸丁酯和5g甲基丙烯酸缩水甘油酯在内的纯化了的单体的混合物进行聚合，使用实施例6中所述的相同方法回收聚合物。该体系的转化率或聚合得率在80%左右。该聚合物的GPC分子量(Mw)为124600g/mol左右(以聚苯乙烯为标准)。

组合物E(15%固体成分)通过在76.5g PGMEA和8.5g乳酸乙酯中溶解15g回收的干燥聚合物而得到。将它用0.2/0.45-μm 聚丙烯过滤器过滤两次。

实施例 9

涂层组合物F的制备

组合物F通过将13.5g苯乙烯和丙烯腈的共聚物(M_w=165000，25%丙烯腈)和1.5g聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA，M_w=120000)在溶液中合并而得到。该涂层组合物用0.2/0.45-μm 聚丙烯过滤器过滤。

实施例 10

涂层组合物G的制备

组合物G通过在88g PGMEA中溶解12g氯化橡胶(American Tartaric Corporation的CLORTEX®)而得到，然后用0.2/0.45-μm 聚丙烯过滤器过滤。

实施例 11

涂层组合物H的制备

组合物H通过在90g环己酮中溶解10g氯化PVC(Noven，Inc.的TempRite 674X571)而得到，然后用0.2/0.45-μm 聚丙烯过滤器过滤。

实施例 12

底层涂料Ⅰ-Ⅶ和涂料组合物A-G的施涂步骤

将硅、氮化硅或中央区域沉积有铝的氮化硅晶片固定在旋涂机上并准确地居中。在20000rpm²的旋转加速度、2500的旋转速度、90秒的持续时间的条件下，先将薄片用丙酮清洗约20秒，除去任何可能的污染物，然后将等分的（aliquot of）5～10ml底层涂料分配到晶片上。在旋涂约40～60秒后，在晶片上得到均匀的底涂层。接着，将底涂后的晶片在加热板上焙烧1分钟，以促进衬底和底层涂料的化学结合以及底层涂料的部分硬化。底涂后的晶片冷却至室温后，旋涂特定的涂层组合物(例如，组合物A)的层，然后在加热板上依次在100℃焙烧2分钟，在130℃倍烧1分钟，在205℃倍烧1分钟。

实施例 13

各种涂层/底层涂料组合的KOH深度蚀刻测试

测试设备包括一个玻璃蚀刻剂槽，其中含有约4000ml 30～35重量%的KOH水溶液，以水平方向挟持测试衬底的TEFLON®晶片舟皿完全浸没于溶液中。使用内置加热单元或加热板等外置加热单元加热蚀刻剂溶液，蚀刻剂的温度控制在85℃±1.5℃。通常，测试使用4英寸的硅、氮化硅或中央圆形区域(直径大约2英寸)沉积有铝的氮化硅晶片。对于硅晶片，测试仅进行2～4小时，因为硅在KOH中蚀刻率高。对于氮化硅薄片，测试延长至至少8小时。在蚀刻测试中，溶液用氮气剧烈的鼓泡以进行搅拌。蚀刻阶段之后，晶片样品移出、漂洗、干燥，然后检验孔数和边缘分离或涂层的剥离。

由于铝对KOH溶液是非常活性的，任何涂层的侵透(因孔而致或因涂层的低KOH耐受性而致)都通过该区域中铝的消失表现出来。从晶片边缘到涂层剥离前沿的径向距离被用于对底层涂料/涂层组合的粘合特性的评价基准。结果示于表1。

表 1. 各种涂层/底层涂料组合的KOH深度蚀刻测试结果

试验号	衬底	O_2等离子体蚀刻	底层涂料	涂料组合物	保护涂层焙烧过程	分离结果毫米	注释
1	氮化硅	无	无	A	100℃/120秒 130℃/120秒 205℃/60秒	4-30mm	对照
2	氮化硅+铝垫	无	无	A	100℃/120秒 130℃/120秒 205℃/60秒	4-25mm	对照
3	硅	无	无	A	100℃/120秒 130℃/120秒 205℃/60秒	完全分离	对照
4	氮化硅	有	III	A	100℃/120秒 130℃/120秒 205℃/60秒	2-3mm	
5	氮化硅+铝垫	有	III	A	100℃/120秒 130℃/120秒 205℃/60秒	1-3mm	
6	硅	无	III	A	100℃/120秒 130℃/120秒 205℃/60秒	5-30mm	边缘剥离不均匀
7	氮化硅	有	III	B	100℃/120秒 130℃/120秒 205℃/60秒	1-3mm	
8	氮化硅+铝垫	有	III	B	100℃/120秒 130℃/120秒 205℃/60秒	1-3mm	
9	硅	无	III	B	100℃/120秒 130℃/120秒 205℃/60秒	3-25mm	边缘剥离不均匀
10	氮化硅	有	IV	B	100℃/120秒 130℃/120秒 205℃/60秒	1-2mm	
11	氮化硅+铝垫	有	IV	B	100℃/120秒 130℃/120秒 205℃/60秒	1-3mm	
12	硅	无	IV	B	100℃/120秒 130℃/120秒 205℃/60秒	10-40mm	边缘剥离不均匀
13	氮化硅	有	IV	B	100℃/120秒 130℃/120秒 205℃/60秒	1-3mm	
14	氮化硅+铝垫	有	IV	B	100℃/120秒 130℃/120秒 205℃/60秒	2-3mm	
15	硅	无	IV	B	100℃/120秒 130℃/120秒 205℃/60秒	8-26mm	边缘剥离不均匀

试验号	衬底	O_2等离子体蚀刻	底层涂料	涂料组合物	保护涂层焙烧过程	分离结果毫米	注释
16	氮化硅	有	V	A	100℃/120秒 130℃/120秒 250℃/60秒	1-5mm	边缘剥离不均匀
17	氮化硅	有	V	A	100℃/120秒 130℃/120秒 250℃/60秒	3-7mm	边缘剥离不均匀
18	氮化硅	无	VII	B	100℃/60秒 205℃/60秒	0	
19	氮化硅+铝垫	无	VII	B	100℃/60秒 205℃/60秒	2-4mm	
20	硅	无	VII	B	100℃/60秒 205℃/60秒	0	
21	氮化硅	无	VI	C	100℃/60秒 205℃/60秒	4-6mm	
22	氮化硅	无	VI	C	100℃/60秒 205℃/60秒	3-4mm	
23	氮化硅	无	VII	C	100℃/60秒 205℃/60秒	0	
24	氮化硅+铝垫	无	VII	C	100℃/60秒 205℃/60秒	0	
25	硅	无	VII	C	100℃/60秒 205℃/60秒	0	
26	氮化硅	无	VII	D	100℃/60秒 205℃/60秒	1-2mm	
27	氮化硅+铝垫	无	VII	D	100℃/60秒 205℃/60秒	1-2mm	
28	硅	无	VII	D	100℃/60秒 205℃/60秒	0	
29	氮化硅	无	VII	E	100℃/60秒 205℃/60秒	0	
30	氮化硅+铝垫	无	VII	E	100℃/60秒 205℃/60秒	1mm	
31	硅	无	VII	E	100℃/60秒 205℃/60秒	0	
32	氮化硅	无	VII	F	100℃/60秒 205℃/60秒	1-3mm	
33	氮化硅+铝垫	无	VII	F	100℃/60秒 205℃/60秒	1-2mm	
34	硅	无	VII	F	100℃/60秒 205℃/60秒	1-2mm	

实施例 14

涂层组合对浓氢氟酸的耐受性

本实施例所述的测试提供评价涂层组合对氢氟酸的耐受性以及氢氟酸浸

透1.5μm厚涂层的时间的方法。

室温下，将一滴(大约0.2ml)49%的HF滴于中心部覆有铝的硅晶片的中央，并将另一滴(大约0.2ml)滴于铝沉积物外的区域。然后，仔细观察晶片中氢氟酸对涂层的侵透，其征兆是铝与氢氟酸反应所形成的氢气泡。当以氮化硅被覆晶片作为测试衬底时，对涂层的侵透可以观察氢氟酸对金色氮化硅层的腐蚀、及随后暴露出的灰色硅衬底。其结果示于表2。

表 2. 涂层或涂层组合对浓氢氟酸的耐受性

试验号	衬底	底层涂料	保护涂层1	烧结处理涂层1	保护涂层2	烧结处理涂层2	结果
1	氮化硅	无	A	130℃/60秒 205℃/5分	无	N/A	涂层被溶解或破坏
2	氮化硅	无	A	130℃/60秒 205℃/5分	G	130℃/60秒 205℃/5分	30分钟后未观察到侵透，衬底变黑
3	氮化硅	V	G	130℃/60秒 205℃/5分	无	N/A	30分钟后未观察到侵透，衬底变黑
4	氮化硅	I	G	130℃/60秒 205℃/5分	无	N/A	30分钟后未观察到侵透，衬底变黑
5	氮化硅	II	G	130℃/60秒 205℃/5分	无	N/A	30分钟后未观察到侵透，衬底变黑
6	氮化硅 +铝垫	VI	H	100℃/120秒 130℃/120秒 205℃/60秒	无	N/A	30分钟后未观察到侵透

实施例 15

涂层组合对混酸的耐受性的模拟测试

本测试在使用硝酸(70重量%)、氢氟酸(49重量%)和磷酸(85重量%)($HNO_3/HF/H_3PO_4$=3：1：4)的混合物作为蚀刻剂的分批蚀刻系统中进行。硅晶片收纳在晶片载体舟皿中，然后将其放置在用来暴露于蚀刻剂的工具中。在整个蚀刻过程(大约30分钟)中翻动晶片。移出后，漂洗晶片并评价涂层的表现。测试在室温下进行，对衬底使用持续、新鲜的蚀刻溶液供给。结果示于表3。

表 3. 涂层或涂层组合对混酸蚀刻剂的耐受性

试验号	衬底	底层涂料	保护涂层1	烧结处理涂层1	保护涂层2	烧结处理涂层2	结果
1	硅	V	G	130℃/60秒 205℃/5分	无	N/A	材料从衬底分离
2	硅	V	A	130℃/60秒 205℃/5分	无	N/A	10分钟后完全被溶解
3	硅	无	A	130℃/60秒 205℃/5分	无	N/A	10分钟后完全被溶解
4	硅	V	A	130℃/60秒 205℃/5分	G	130℃/60秒 205℃/5分	材料从衬底分离
5	硅	无	A	130℃/60秒 205℃/5分	G	130℃/60秒 205℃/5分	无明显的分离或侵透
6	二氧化硅	V	G	130℃/60秒 205℃/5分	无	N/A	材料从衬底分离
7	二氧化硅	无	A	130℃/60秒 205℃/5分	G	130℃/60秒 205℃/5分	材料从衬底分离
8	硅	无	A	130℃/60秒 205℃/5分	G	130℃/60秒 205℃/5分	10分钟后观察到晶片边缘的少量分离
9	硅	V	G	130℃/60秒 205℃/5分	无	N/A	膜的随机浸透引起起泡效应
10	硅	II	G	130℃/60秒 205℃/5分	无	N/A	暴露30分钟后膜完全分离
11	硅	I	G	130℃/60秒 205℃/5分	无	N/A	暴露5分钟后膜100%分离
12	硅	II	A	130℃/60秒 205℃/5分	G	130℃/60秒 205℃/5分	良好的涂层，暴露30分钟后都未观察到分离
13	硅	I	A	130℃/60秒 205℃/5分	G	130℃/60秒 205℃/5分	良好的涂层，暴露30分钟后都未观察到分离