



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102520583 B

(45) 授权公告日 2014. 05. 07

(21) 申请号 201110317143. 1

G03F 7/023 (2006. 01)

(22) 申请日 2003. 03. 28

G03F 7/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

审查员 李彬

10/120, 952 2002. 04. 11 US

(62) 分案原申请数据

03808168. 7 2003. 03. 28

(73) 专利权人 AZ 电子材料日本株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 S·F·瓦纳特 R·R·普拉斯

J·E·奥伯兰德 D·麦肯齐

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 宓霞

(51) Int. Cl.

G03F 7/004 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书12页

(54) 发明名称

包含缩醛和缩酮作为溶剂的光刻胶组合物

(57) 摘要

本发明公开了一种光刻胶组合物,其包含:a)至少一种选自线性酚醛清漆树脂和聚羟基苯乙烯的成膜树脂;b)至少一种光活性化合物或光酸产生剂;和c)包含至少一种选自缩醛和缩酮的溶剂的溶剂组合物。还公开了一种包含聚碳酸酯树脂和溶剂组合物的光刻胶组合物,所述溶剂组合物包含至少一种选自缩醛和缩酮的溶剂。还公开了一种用于将光刻胶组合物成像的方法,其包括如下步骤:a)用任何一种前述光刻胶组合物涂覆基材;b)烘烤基材以基本上去除溶剂;c)成像式照射光刻胶膜;和d)用合适的显影剂去除涂覆基材的成像式曝光或未曝光区域。

1. 一种光刻胶组合物,其包含:a)至少一种选自线性酚醛清漆树脂和聚羟基苯乙烯的成膜树脂;b)至少一种光活性化合物或光酸产生剂;和c)包含至少一种选自缩醛和缩酮的溶剂的溶剂组合物,其中所述光刻胶组合物对100nm至450nm的辐射敏感,并且所述光刻胶组合物能够形成具有光刻胶膜厚度为10—90 μm 的光刻胶,

另外其中溶剂组合物是1,3-二氧戊环和至少一种选自丙二醇甲基醚乙酸酯、乳酸乙酯和丙二醇甲基醚的溶剂的混合物,或溶剂组合物包含至少一种选自二甲氧基甲烷和二乙氧基甲烷的化合物。

2. 权利要求1的光刻胶组合物,其中光活性化合物是重氮萘醌磺酸酯。

3. 权利要求1的光刻胶组合物,其中该组合物包含碱溶性线性酚醛清漆树脂,包含重氮萘醌磺酸酯的光活性化合物,和1,3-二氧戊环。

4. 权利要求1的光刻胶组合物,其是一种包含光酸产生剂的化学放大光刻胶组合物。

5. 权利要求1的光刻胶组合物,其中光刻胶具有膜厚度为至少30 μm 。

6. 权利要求1的光刻胶组合物,其中光刻胶具有膜厚度为至少50 μm 。

7. 一种用于将光刻胶组合物成像的方法,其包括如下步骤:

a) 用权利要求1-6中任一项的光刻组合物的膜涂覆基材;

b) 烘烤基材以基本上去除溶剂;

c) 成像式照射光刻胶膜;和

d) 用合适的显影剂去除涂覆基材的成像式曝光或未曝光区域。

8. 权利要求7的方法,其中光刻胶组合物的膜在步骤(b)之后具有膜厚度为至少30 μm 。

9. 权利要求7的方法,其中光刻胶组合物的膜在步骤(b)之后具有膜厚度为至少50 μm 。

10. 权利要求7的方法,其中基材是半导体晶片。

11. 权利要求7的方法,其中所述组合物包含线性酚醛清漆树脂,包含重氮萘醌磺酸酯的光活性化合物,和1,3-二氧戊环。

包含缩醛和缩酮作为溶剂的光刻胶组合物

[0001] 本分案申请是基于申请号为 03808168.7、申请日为 2003 年 3 月 28 日、发明名称为“包含缩醛和缩酮作为溶剂的光刻胶组合物”的中国专利申请的分案申请。

发明领域

[0002] 本发明涉及光刻胶组合物和一种采用所述光刻胶组合物在基材上形成图像的方法。

[0003] 发明背景

[0004] 光刻胶组合物用于微平版印刷工艺以制造微型化电子元件如用于制造计算机芯片和集成电路。一般在这些工艺中,首先将光刻胶组合物的薄涂膜施用到用于制造集成电路的基材,如硅晶片上。随后烘烤经涂覆的基材以蒸发光刻胶组合物中的任何溶剂并将涂层固定到基材上。涂覆在基材上的光刻胶然后经受成像式辐射曝光。

[0005] 辐射曝光引起涂覆表面的曝光区域内的化学转化。可见光、紫外(UV)光、电子束和 X-射线辐射能是目前常用于微平版印刷工艺的辐射类型。在该成像式曝光之后,涂覆基材用显影剂溶液处理以溶解和去除光刻胶的辐射曝光或未曝光区域。

[0006] 半导体器件微型化的趋势已经导致使用对越来越低的波长的辐射敏感的新型光刻胶,而且还已经导致使用高级的多级体系以克服与这种微型化相关的困难。

[0007] 有两种光刻胶组合物,负性作用的和正性作用的。如果负性作用光刻胶组合物成像式辐射曝光,则光刻胶组合物的辐射曝光区域变得较不可溶于显影剂溶液(如发生交联反应),而光刻胶涂层的未曝光区域保持相对可溶于这种溶液。因此,用显影剂处理经曝光的负性作用光刻胶导致光刻胶涂层的非曝光区域的去除和在涂层中产生负像,这样暴露出其上沉积有光刻胶组合物的位于下方的基材表面的所需部分。

[0008] 另一方面,如果正性作用光刻胶组合物成像式辐射曝光,则光刻胶组合物的那些辐射曝光区域变得更可溶于显影剂溶液(如发生去保护反应),而没有曝光的那些区域保持相对不可溶于显影剂溶液。因此,用显影剂处理经曝光的正性作用光刻胶导致涂层的曝光区域的去除和在光刻胶涂层中产生正像。同样,暴露出位于下方的表面的所需部分。

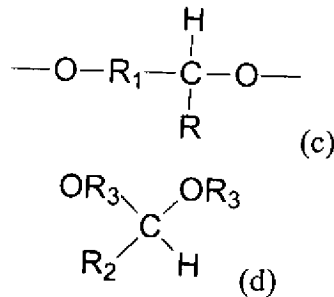
[0009] 正性作用光刻胶组合物目前相对负性作用光刻胶有利,因为前者一般具有更好的分辨能力和图案转印特性。光刻胶分辨率定义为光刻胶组合物在曝光和显影之后可在高图像边缘锐度下从光掩模转印至基材的最小特征。目前在许多制造业应用中,需要低于一个微米级的光刻胶分辨率。另外,几乎总是期望的是,经显影的光刻胶壁面轮廓相对基材是近似垂直的。光刻胶涂层的显影和未显影区域之间的这样的分界意味着掩模图像向基材上的精确的图案转印。随着微型化推进降低了器件的临界尺寸,这变得更加重要。

[0010] 期望和有利的是,具有光刻胶组合物,其产生优异的感光速度(photospeed)性能、焦深和侧壁轮廓几何。尤其对于厚膜光刻胶(如, > 20 微米(μm)),快的感光速度是期望的。本发明提供这样的光刻胶组合物。

[0011] U.S. 专利号 4,294,909 和 4,356,252(发明人 Lee,分别于 1981 年 10 月 13 日,和 1982 年 10 月 26 日颁布)公开了一种光敏元件,其包括载有一层负性作用可调色光成像组

合物的载体,所述组合物包含至少一种有机聚合物粘结剂 (a),在吸收光化辐射时产生酸的光敏剂 (b),和至少一种选自如在这些专利中定义的下式化合物

[0012]



[0013] 粘结剂 (a) 通过化合物 (c) 或 (d) 或其组合的分解产物而增塑。该光敏元件可用于制造彩色证件。

[0014] 日本专利申请 JP9031044 (发明人 Atsushi, Sumitomo Chemical Co.) 公开,为了解决通过使用 1,3- 二氧戊环在作为反应溶剂没有任何安全方面的问题的条件下,在高反应速率下生产能够缩短对具有大晶粒直径的晶体的过滤时间的叠氮化物基光敏剂的问题,将具有酚羟基的化合物 (如 2,3,4,4' - 四羟基二苯酮) 与 2- 萘醌二叠氮化物 -4- 或 2- 萘醌二叠氮化物 -5- 磺酰卤 (如 1,2- 萘醌二叠氮化物 -4- 或 1,2- 萘醌二叠氮化物 -5- 磺酰氯) 在包含 1,3- 二氧戊环的溶剂中缩合,以得到萘醌二叠氮化物基光敏剂。反应优选在碱的存在下进行且三乙胺等用作碱。碱优选在相对 1,2- 萘醌二叠氮化物 -4- 或 1,2- 萘醌二叠氮化物 -5- 磺酰卤为 1.05-1.3 的摩尔比下使用。

[0015] 发明概述

[0016] 本发明提供了一种光刻胶组合物,其包含:a) 至少一种选自线性酚醛清漆树脂和聚羟基苯乙烯的成膜树脂;b) 至少一种光活性化合物或光酸产生剂;和 c) 包含至少一种选自缩醛和缩酮的溶剂的溶剂组合物。

[0017] 本发明还提供了一种光刻胶组合物,其包含聚碳酸酯树脂和包含至少一种选自缩醛和缩酮的溶剂的溶剂组合物。

[0018] 本发明还提供了一种用于将光刻胶组合物成像的方法,其包括如下步骤:a) 用任何前述光刻胶组合物涂覆合适的基材;b) 烘烤基材以基本上去除溶剂;c) 成像式照射光刻胶膜;和 d) 用合适的显影剂去除涂覆基材的成像式曝光或未曝光区域。

[0019] 发明详述

[0020] 本发明提供了一种光刻胶组合物,其包含:a) 至少一种选自线性酚醛清漆树脂和聚羟基苯乙烯的成膜树脂;b) 至少一种光活性化合物或光酸产生剂;和 c) 包含至少一种选自缩醛和缩酮的溶剂的溶剂组合物。

[0021] 本发明线性酚醛清漆树脂是一直常用于光刻胶制造领域的那些,例如由“酚醛树脂的化学和应用”,Knop A. 和 Scheib, W.;Springer 出版社,纽约,1979,在第 4 章中所列举。

[0022] 线性酚醛清漆树脂通常包含由至少一种酚类化合物与至少一种醛源生成的加成缩合反应产物。酚类化合物包括例如甲酚 (包括所有的异构体),二甲苯酚 (如 2,4- 和 2,5- 二甲苯酚)。

[0023] 可使用在本发明中的醛源包括甲醛、低聚甲醛、三噁烷、乙醛、氯乙醛和这些醛源

的反应性等价物。这些醛源中,甲醛和低聚甲醛是优选的。另外,可使用两种或多种不同的醛的混合物。

[0024] 用于加成缩合反应的酸催化剂包括氢氯酸、硫酸、甲酸、乙酸、草酸、对甲苯磺酸和类似物。

[0025] 聚羟基苯乙烯可以是任何聚羟基苯乙烯,包括乙烯基苯酚的单一聚合物;乙烯基苯酚与如下单体的共聚物:丙烯酸酯衍生物,丙烯腈,甲基丙烯酸酯衍生物,甲基丙烯腈,苯乙烯,或苯乙烯衍生物如 α -甲基苯乙烯,对甲基苯乙烯,衍生自乙烯基苯酚的单一聚合物的邻氢化树脂;和衍生自乙烯基苯酚与上述丙烯酸酯衍生物、甲基丙烯酸酯衍生物或苯乙烯衍生物的共聚物的氢化树脂。另外,可合适地使用取代的聚羟基苯乙烯,其中原始聚羟基苯乙烯中的一些羟基的氢原子已被碱溶解度抑制基团替代。这些碱溶解度抑制基团可以是,例如,叔丁基,叔丁氧基羰基,叔氨基氧基羰基,乙氧基乙基,甲氧基丙基,四氢吡喃基,四氢呋喃基,苄基,或三甲基甲硅烷基。

[0026] 光活性组分(以下称作 PAC)可以是已知可用于光刻胶组合物的任何化合物。优选它是多羟基化合物的重氮萘醌磺酸酯。它可通过 1,2-萘醌二叠氮化物-5-磺酰氯和/或 1,2-萘醌二叠氮化物-4-磺酰氯与具有 2-7 个酚部分的多羟基化合物在碱性催化剂存在下的酯化反应而制成。

[0027] 优选,每分子用作 PAC 骨架的多羟基化合物的酚部分的数目是 2-7,和更优选 3-5。

[0028] 多羟基化合物的一些代表性例子是:

[0029] (a) 多羟基二苯酮如 2,3,4-三羟基二苯酮,2,4,4'-三羟基二苯酮,2,4,6-三羟基二苯酮,2,3,4-三羟基-2'-甲基二苯酮,2,3,4,4'-四羟基二苯酮,2,2',4,4'-四羟基二苯酮,2,4,6,3',4'-五羟基二苯酮,2,3,4,2',4'-五羟基-二苯酮,2,3,4,2',5'-五羟基二苯酮,2,4,6,3',4',5'-六羟基二苯酮,和 2,3,4,3',4',5'-六羟基二苯酮;

[0030] (b) 多羟基苯基烷基酮如 2,3,4-三羟基苯乙酮,2,3,4-三羟基苯基戊基酮,和 2,3,4-三羟基苯基己基酮;

[0031] (c) 双(多羟基苯基)烷烃如双(2,3,4-三羟基苯基)甲烷,双(2,4-二羟基苯基)甲烷,和双(2,3,4-三羟基苯基)丙烷;

[0032] (d) 多羟基苯甲酸酯如 3,4,5-三羟基-苯甲酸丙酯,2,3,4-三羟基苯甲酸苯酯,和 3,4,5-三羟基苯甲酸苯酯;

[0033] (e) 双(多羟基苯甲酰基)烷烃或双(多羟基苯甲酰基)芳基如双(2,3,4-三羟基苯甲酰基)甲烷,双(3-乙酰基-4,5,6-三羟基苯基)甲烷,双(2,3,4-三羟基苯甲酰基)苯,和双(2,4,6-三羟基苯甲酰基)苯;

[0034] (f) 亚烷基二(多羟基苯甲酸酯)如乙二醇二(3,5-二羟基苯甲酸酯)和乙二醇二(3,4,5-三羟基苯甲酸酯);

[0035] (g) 多羟基联苯如 2,3,4-联苯三醇,3,4,5-联苯三醇,3,5,3',5'-联苯四醇,2,4,2',4'-联苯四醇,2,4,6,3',5'-联苯五醇,2,4,6,2',4',6'-联苯六醇,和 2,3,4,2',3',4'-联苯六醇;

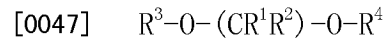
[0036] (h) 双(多羟基)硫化物如 4,4'-硫代双(1,3-二羟基)苯;

[0037] (i) 双(多羟基苯基)醚如 2,2',4,4'-四羟基二苯基醚;

- [0038] (j) 双(多羟基苯基)亚砷如 2,2',4,4' - 四羟基二苯基亚砷;
- [0039] (k) 双(多羟基苯基)砷如 2,2',4,4' - 四羟基二苯基砷;
- [0040] (l) 多羟基三苯基甲烷如三(4-羟基苯基)甲烷,4,4',4'' - 三羟基-3,5,3',5' - 四甲基三苯基甲烷,4,4',3'',4'' - 四羟基-3,5,3',5' - 四甲基三苯基甲烷,4,4',4'',3'',4'' - 五羟基-3,5,3',5' - 四甲基三苯基甲烷,2,3,4,2',3',4' - 六羟基-5,5' - 二乙酰基三苯基甲烷,2,3,4,2',3',4',3'',4'' - 八羟基-5,5' - 二乙酰基三苯基甲烷,和 2,4,6,2',4',6' - 六羟基-5,5' - 二丙酰基三苯基甲烷;
- [0041] (m) 多羟基螺二茛满如 3,3,3',3' - 四甲基-1,1' - 螺二茛满-5,6,5',6' - 四醇,3,3,3',3' - 四甲基-1,1' - 螺二茛满-5,6,7,6',6',7' - 六醇,和 3,3,3',3' - 四甲基-1,1' - 螺二茛满-4,5,6,4',5',6' - 六醇;
- [0042] (n) 多羟基-2-苯并[c]呋喃酮如 3,3-双(3,4-二羟基苯基)-2-苯并[c]呋喃酮,3,3-双(2,3,4-三羟基苯基)-2-苯并[c]呋喃酮,和 3',4',5',6' - 四羟基螺(2-苯并[c]呋喃酮-3,9' - 咕吨);
- [0043] (o) 描述于 JP No. 4-253058 的多羟基化合物如 α , α' , α'' - 三(4-羟基苯基)-1,3,5-三异丙基苯, α , α' , α'' - 三(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-1,3,5-三异丙基苯, α , α' , α'' - 三(3,5-二乙基-4-羟基苯基)-1,3,5-三异丙基苯, α , α' , α'' - 三(3,5-二正丙基-4-羟基苯基)-1,3,5-三异丙基苯, α , α' , α'' - 三(3,5-二异丙基-4-羟基苯基)-1,3,5-三异丙基苯, α , α' , α'' - 三(3-甲基-4-羟基苯基)-1,3,5-三异丙基-苯, α , α' , α'' - 三(3-甲氧基-4-羟基苯基)-1,3,5-三异丙基苯, α , α' , α'' - 三(2,4-二羟基苯基)-1,3,5-三异丙基苯, 2,4,6-三(3,5-二甲基-4-羟基苯基)硫代甲基)-1,3,5-三甲基苯, 1-[α -甲基- α -(4''-羟基苯基)乙基]-4-[α , α' -双(4''-羟基苯基)乙基]苯, 1-[α -甲基- α -(4'-羟基苯基)乙基]-3-[α , α' -双(4''-羟基-苯基)乙基]苯, 1-[α -甲基- α -(3',5'-二甲基-4'-羟基苯基)乙基]苯, 1-[α -甲基- α -(3'-甲氧基-4'-羟基苯基)乙基]-4-[α' , α' -双(3'-甲氧基-4'-羟基苯基)乙基]苯, 和 1-[α -甲基- α -(2',4'-二羟基苯基)乙基]-4-[α , α' -双(4'-羟基苯基)乙基]苯。
- [0044] 邻醌二叠氮化物光活性化合物的其它例子包括线性酚醛清漆树脂与邻醌二叠氮化物磺酰氯的缩合产物。这些缩合产物(也称作封端线性酚醛清漆)可替代多羟基化合物的邻醌二叠氮化物酯使用或与其结合使用。许多 U. S. 专利描述了这些封端线性酚醛清漆。U. S. Pat. No. 5, 225, 311 是一个这样的例子。
- [0045] 本发明的光酸产生剂(PAG)可以是可用于光刻胶组合物中的,本领域普通技术人员已知的任何 PAG。PAG 在正性作用和负性作用化学放大光刻胶的成像工艺中都起着重要的作用,因为 PAG 支配光响应性能,如光的吸收或酸形成的量子产率,并另外支配所得酸的性能,如酸强度、移动性或挥发性。可用于正性作用和负性作用化学放大光刻胶两者的 PAG 包括具有强非亲核阴离子的离子盐,尤其碘盐或铯盐(U. S. Pat. No. 4, 058, 400 和 U. S. Pat. No. 4, 933, 377),例如六氟铯酸盐和三氟甲烷磺酸盐(U. S. Pat. No. 5, 569, 784)或脂族/芳族磺酸盐(U. S. Pat. No. 5, 624, 787)。另外,许多生产上述磺酸的非离子 PAG 已被描述为用于正性作用和负性作用化学放大光刻胶材料两者(U. S. Pat. No. 5, 286, 867 和

U. S. Pat. No. 5, 338, 641)。另外,某些生产 PAG 的卤化氢已被建议有利地用于负性作用化学放大光刻胶 (U. S. Pat. No. 5, 599, 949)。PAG 通常用于化学放大光刻胶组合物。由此,本发明光刻胶组合物可以是包含 PAG 的化学放大光刻胶组合物。

[0046] 本发明溶剂组合物的缩醛和缩酮包括无环和环状化合物。在一个实施方案中,无环缩醛或缩酮由下式表示:



[0048] 其中 R^1 和 R^2 独立地是氢,或具有 1 至约 10 个碳原子的,和在一个实施方案中为 1 至 5 个碳原子的烷基;和 R^3 和 R^4 独立地是具有 1 至约 10 个碳原子,和在一个实施方案中为 1 至 5 个碳原子的烷基。可用于本发明中的无环化合物的两个优选例子是二甲氧基甲烷和二乙氧基乙烷。

[0049] 本文所用的术语“烷基取代基”或“烷基”以其本领域技术人员熟知的普通意义使用。具体地说,它是指一种具有直接连接到分子的剩余部分上的碳原子和主要具有烷特性的基团。烷基的例子包括:

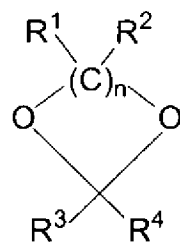
[0050] (1) 烷取代基,即脂族(如,烷基或链烯基),脂环族(如,环烷基、环烯基)取代基,和芳族-、脂族-和脂环族-取代的芳族取代基,以及环状取代基,其中环通过分子的另一部分而完成(如,两个取代基共同形成脂环族基团);

[0051] (2) 取代的烷取代基,即在本发明意义上不改变占主要地位的烷取代基的包含非烷基团的取代基(如,卤代(尤其氯和氟),羟基,烷氧基,巯基,烷基巯基,硝基,亚硝基,和亚硫酰(sulfoxy));

[0052] (3) 杂取代基,即在主要具有烷特性的同时,在本发明意义上在否则由碳原子组成的环或链中包含除碳之外的原子的取代基。杂原子包括硫、氧、氮,和包括取代基如吡啶基、咪唑基、噻吩基和咪唑基。一般来说,对于烷基中每 10 个碳原子出现不超过两个,优选不超过一个非烷取代基;通常,在烷基中没有非烷取代基。

[0053] 在一个实施方案中,环状缩醛或缩酮是 4-7 元环化合物。在一个实施方案中,环状化合物由下式表示

[0054]



[0055] 其中 R^1 - R^4 独立地是氢,或具有 1 至约 10 个碳原子的烷基,和 n 是 1、2、3 或 4。在尤其优选的实施方案中,环状缩醛或缩酮是 1,3-二氧戊环。

[0056] 除了本发明要求保护的缩醛和缩酮以外,溶剂组合物也可包含至少一种合适的光刻胶溶剂。有用的光刻胶溶剂包括,但不限于,乙二醇单甲基醚,乙二醇单乙基醚,丙二醇单甲基醚(PGME)乙二醇单乙基醚乙酸酯,丙二醇烷基醚乙酸酯(如丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇丙基醚乙酸酯),甲基苯,二甲基苯,甲基乙基酮,2-庚酮,茴香醚,3-甲基-3-甲氧基丁醇,环己酮,2-羟基丙酸乙酯(乳酸乙酯(EL)),2-羟基-2-甲基丙酸乙酯,羟基乙酸乙酯,丁酸-2-羟基-3-甲酯,3-甲氧基丙酸甲酯,3-甲氧基丙酸乙酯,3-乙氧基

丙酸乙酯, 3-乙氧基丙酸甲酯, 丙酮酸甲酯, 丙酮酸乙酯, 乙酸丁酯, 和丙二醇单甲基醚丙酸酯。这些有机溶剂可单独或结合(即, 作为与其它溶剂的混合物)使用。

[0057] 在一个实施方案中, 光刻胶组合物能够形成具有光刻胶膜厚度为 1 至 100 微米(μm), 和在一个实施方案中为 10-90 μm , 和在一个实施方案中为 20-75 μm , 和在一个实施方案中为至少 30 μm , 和在一个实施方案中为至少 50 μm 的光刻胶。换句话说, 本发明光刻胶组合物可用于形成厚膜光刻胶。

[0058] 本发明还提供一种光刻胶组合物, 其包含聚碳酸酯树脂和包含至少一种选自前述缩醛和缩酮的溶剂的溶剂组合物。

[0059] 聚碳酸酯树脂可以是任何聚碳酸酯树脂, 包括通过芳族二羟基化合物或芳族二羟基化合物和少量多羟基化合物的混合物与光气或碳酸的二酯反应而制成的线性或支化热塑性芳族聚碳酸酯的均聚物或共聚物, 例如公开于 U. S. 专利 No. 6, 359, 028B1。

[0060] 作为芳族二羟基化合物, 可例举双(羟基芳基)烷烃如 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(=双酚 A), 2,2-双(3,5-二溴-4-羟基苯基)丙烷(=四溴-双酚 A), 双(4-羟基苯基)甲烷, 1,1-双(4-羟基苯基)乙烷, 2,2-双(4-羟基苯基)丁烷, 2,2-双(4-羟基苯基)辛烷, 2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷, 1,1-双(3-叔丁基-4-羟基苯基)丙烷, 2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷, 2,2-双(3-溴-4-羟基苯基)丙烷, 2,2-双(3,5-二氯-4-羟基苯基)丙烷, 2,2-双(3-苯基-4-羟基苯基)丙烷, 2,2-双(3-环己基-4-羟基苯基)丙烷, 1,1-双(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷或双(4-羟基苯基)二苯基甲烷; 双(羟基芳基)环烷烃如 1,1-双(4-羟基苯基)环戊烷或 1,1-双(4-羟基苯基)环己烷; 二羟基-二芳基醚如 4,4'-二羟基-二苯基醚或 4,4'-二羟基-3,3'-二甲基二苯基醚; 二羟基-二芳基硫如 4,4'-二羟基-二苯基硫或 4,4'-二羟基-3,3'-二甲基二苯基硫; 二羟基-二芳基亚砷如 4,4'-二羟基-二苯基亚砷或 4,4'-二羟基-3,3'-二甲基二苯基亚砷; 二羟基-二芳基砷如 4,4'-二羟基-二苯基砷或 4,4'-二羟基-3,3'-二甲基二苯基砷; 对苯二酚; 间苯二酚; 4,4'-二羟基联苯; 或类似物。这些芳族二羟基化合物可单独或以其混合物的形式使用。其中, 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷是优选的。

[0061] 另外, 支化聚碳酸酯树脂可通过使用多羟基化合物如氟格来生(fluoroglucine), 2,6-二甲基-2,4,6-三(4-羟基苯基)-3-庚烯, 4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羟基苯基)-2-庚烯, 1,3,5-三(2-羟基苯基)苯, 1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷, 2,6-双(2-羟基-5-甲基苯基)-4-甲基苯酚或 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -三(4-羟基苯基)-1,3,5-三异丙基苯; 3,3-双(4-羟基芳基)-羟吡啶(=靛红-双酚); 5-氯靛红-双酚; 5,7-二氯靛红-双酚; 5-溴靛红-双酚; 或类似物而得到。

[0062] 在一个优选实施方案中, 聚碳酸酯树脂是基于双酚 A 的均聚碳酸酯, 可作为 "Makrolon™2608" 购自 Bayer 公司。在一个实施方案中, 聚碳酸酯树脂的重均分子量(M_w) 是 2000 至 100,000, 和在一个实施方案中为 10,000 至 60,000。

[0063] 用于本发明光刻胶组合物的非必要的成分包括着色剂, 染料, 防条痕剂, 流平剂, 增塑剂, 粘附促进剂, 速度增强剂, 溶剂和表面活性剂如非离子表面活性剂, 其可在光刻胶组合物被涂覆到基材上之前加入由成膜树脂、敏化剂和溶剂形成的溶液中。可与本发明光刻胶组合物一起使用的染料添加剂的例子包括甲基紫 2B(C. I. No. 42535),

晶体紫 (C. I. 42555), 孔雀绿 (C. I. No. 42000), Victoria 蓝 B (C. I. No. 44045) 和中性红 (C. I. No. 50040), 其量是基于成膜树脂和敏化剂的合重的 1-10 重量%。染料添加剂通过抑制光从基材上的背散射而有助于提供提高的分辨率。

[0064] 防条痕剂可以基于成膜树脂和敏化剂的合重为最高至 5 重量%的量使用。可使用的增塑剂包括, 例如, 磷酸三(β-氯乙基)酯; 硬脂酸; 二樟脑; 聚丙烯; 缩醛树脂; 苯氧基树脂; 和烷基树脂, 其量为基于成膜树脂和敏化剂的合重的 1-10 重量%。增塑剂添加剂提高材料的涂覆性能并使得以光滑的膜和均匀厚度施用到基材上。

[0065] 可使用的粘附促进剂包括, 例如, β-(3,4-环氧-环己基)-乙基三甲氧基硅烷; 甲基丙烯酸对甲基-乙硅烷-甲酯; 乙烯基三氯硅烷; 和 γ-氨基-丙基三乙氧基硅烷, 其量为基于成膜树脂和敏化剂的合重为最高至 4 重量%。可使用的显影速度增强剂包括, 例如, 苦味酸、烟碱酸或硝基肉桂酸, 其量为基于成膜树脂和敏化剂的合重为最高至 20 重量%。这些增强剂易于增加光刻胶涂层在曝光和未曝光区域两者中的溶解度, 因此它们用于当显影速度是首要考虑的因素, 即使可能牺牲一定对比度应用领域; 即, 在光刻胶涂层的曝光区域更迅速地被显影剂所溶解的同时, 速度增加也会造成光刻胶涂层从未曝光区域更大量损失。

[0066] 溶剂可以基于组合物中的固体分为最高至 95 重量%的量存在于总组合物中。溶剂当然在将光刻胶溶液涂覆在基材上并随后干燥之后基本上被去除。可使用的非离子表面活性剂包括, 例如, 壬基苯氧基聚(乙烯氧基)乙醇; 辛基苯氧基乙醇, 其量为基于成膜树脂和敏化剂的合重为最高至 10 重量%。

[0067] 本发明还提供了一种用于将光刻胶组合物成像的方法, 其包括如下步骤: a) 用前述光刻胶组合物涂覆合适的基材, 所述组合物包含选自线性酚醛清漆树脂和聚羟基苯乙烯的成膜树脂; 光活性化合物或光酸产生剂; 和包含至少一种选自缩醛和缩酮的溶剂的溶剂组合物; b) 烘烤基材以基本上去除溶剂; c) 成像式照射光刻胶膜; 和 d) 用合适的显影剂去除涂覆基材的成像式曝光或未曝光区域。

[0068] 本发明还提供了一种用于将光刻胶组合物成像的方法, 其包括如下步骤: a) 用前述光刻胶组合物涂覆合适的基材, 所述组合物包含聚碳酸酯树脂和包含至少一种选自缩醛和缩酮的溶剂的溶剂组合物; b) 烘烤基材以基本上去除溶剂; c) 成像式照射光刻胶膜; 和 d) 用合适的显影剂去除涂覆基材的成像式曝光或未曝光区域。

[0069] 光刻胶组合物可通过包括浸渍、喷雾、涡旋和旋涂的任何在光刻胶领域中使用的常规方法而施用到基材上。旋涂时, 例如, 光刻胶溶液可在给定所用旋涂设备的类型和旋涂工艺所允许的时间量的情况下, 调节固体含量的百分比数值以提供具有所需厚度的涂层。合适的基材包括硅, 铝, 聚合物树脂, 二氧化硅, 掺杂二氧化硅, 氮化硅, 钽, 铜, 多晶硅, 陶瓷, 铝/铜混合物; 砷化镓和它的这样的第 III/V 族的化合物。光刻胶组合物也可涂覆在抗反射涂层上。

[0070] 通过所述方法制成的光刻胶组合物特别适合施用到热生长的硅/二氧化硅-涂覆晶片上, 如用于生产微处理器和其它微型化集成电路元件的那些。也可使用铝/氧化铝晶片。基材也可包含各种聚合物树脂, 尤其透明聚合物如聚酯。基材可具有合适组成的粘附促进层, 如包含六烷基二硅氮烷, 优选六甲基二硅氮烷 (HMDS) 的粘附促进层。

[0071] 将光刻胶组合物涂覆到基材上, 并将涂覆基材热处理直至基本上所有的溶剂被去

除。在一个实施方案中,涂覆基材的热处理包括在温度为 70℃ 至 150℃ 下加热涂覆基材 30 秒至 180 秒 (在热板上) 或 15 至 90 分钟 (在对流炉中)。选择该温度处理使得降低残余溶剂在光刻胶组合物中的浓度,同时不引起光敏剂的显著热降解。一般来说,最好使溶剂浓度减至最低,且该第一温度处理进行至基本上所有的溶剂已被蒸发和在基材上留下光刻胶组合物的厚度为 1 微米级的薄涂层。在一个优选实施方案中,温度是 95℃ 至 120℃。处理进行至溶剂去除的变化速率变得相对微不足道。温度和时间的选择取决于使用者所需的光刻胶性能,以及所用的设备和商业上所需的涂覆时间。

[0072] 涂覆基材可随后以任何所需的通过使用合适的掩模、负片、模版、样板等产生的图案曝光于光化辐射,如,在波长为 100nm 至 450nm 处的辐射,包括 i- 线 (365nm), g- 线 (436nm), 深 UV (248nm), ArF (193nm) 和 F₂ (157nm) 辐射), x- 射线, 电子束, 离子束或激光辐射。

[0073] 涂有光刻胶组合物的基材随后视需要在显影之前或之后经受曝光后二次烘烤或热处理。该加热温度可以是 90℃ 至 150℃, 更优选 100℃ 至 130℃。加热可进行 30 秒至 2 分钟, 更优选 60 秒至 90 秒 (在热板上) 或 30 至 45 分钟 (通过对流炉)。

[0074] 曝光的光刻胶涂覆基材通过浸渍在碱性显影溶液中而被显影以去除成像式曝光区域 (正性光刻胶), 或未曝光区域 (负性光刻胶), 或通过喷雾显影工艺显影。溶液优选例如, 通过氮气鼓泡搅动而搅拌。基材被留在显影剂中直至所有的或基本上所有的光刻胶涂层已从曝光或未曝光区域中溶解下来。显影剂可包括氢氧化铵或碱金属氢氧化物的水溶液。一种优选的氢氧化物是四甲基氢氧化铵。在从显影溶液中取出涂覆晶片后, 可进行非必要的显影后热处理或烘烤以增加涂层的粘附作用和对蚀刻溶液和其它物质的耐化学性。显影后热处理可包括在涂层的软化点之下对涂层和基材进行炉烘烤。在工业应用中, 尤其在硅 / 二氧化硅 - 型基材上制造微电路单元时, 显影基材可用经缓冲的, 氢氟酸碱蚀刻溶液处理。本发明光刻胶组合物耐酸碱蚀刻溶液并对基材的未曝光的光刻胶涂覆区域提供有效保护。

实施例

[0075] 以下具体实施例提供对生产和采用本发明组合物的方法的详细说明。但这些实施例无意于以任何方式限定或限制本发明的范围, 而且不应理解为是在提供为了实施本发明而必须专门采用的条件、参数或数值。除非另有规定, 所有的份数和百分数都是按重量计的, 所有的温度是摄氏度, 和所有的分子量是重均分子量。

[0076] 实施例 1

[0077] 两个厚光刻胶样品按照下表 1 所述而制成。在样品 A 中, 光刻胶使用典型的光刻胶溶剂制成, 而在样品 B 中, 一部分溶剂被替换为 1,3- 二氧戊环 (可通过甲醛与 1,2- 亚乙基二醇缩合而制成的环状缩醛)。

[0078] 表 1

[0079]

成分	样品 A	样品 B
线性酚醛清漆树脂*	42.17g	42.17g

光活性化合物**	5.42g	05.42g
PGMEA	52.41g	36.17g
1,3- 二氧戊环	---	14.24g
总计	100g	100g

[0080] * 甲醛与 47.8% 对甲酚, 42% 间甲酚, 5.6% 2,4- 二甲苯酚和 4.6% 2,5- 二甲苯酚在酸条件下的缩合产物 (作为 "Alnovol SPN 400" 得自 AZ Electronic Materials, Clariant 公司)

[0081] ** 95% 的 2,3,4- 三羟基二苯酮与 2,1,5- 醌二叠氮化物磺酰氯的三磺酸酯 (作为 "PW 2484" 得自 Clariant 公司)

[0082] PGMEA = 丙二醇甲基醚乙酸酯

[0083] 硅晶片被涂覆至相同的标称涂层厚度 65 μm 并在 365nm 下通过正性光掩模曝光。晶片随后用四甲基氢氧化铵显影剂显影并分析图像。样品 A 需要 4000mJ/cm² 以达到最佳分辨率, 而样品 B 可在仅 1500mJ/cm² 下曝光并显示出几乎 2.5 倍的感光速度增加。这两种光刻胶可在相同的条件下分辨 50 μm 接触孔。

[0084] 实施例 2

[0085] 制备出负性作用光刻胶, 将以上使用标准溶剂的表 1 的对比样品 A 与包含一部分被替代为 1,3- 二氧戊环的溶剂的试验样品 B 进行比较, 如下表 2 所示。

[0086] 表 2

[0087]

成分	样品 A	样品 B
线性酚醛清漆树脂 (与实施例 1 相同)	39.7 g	39.7 g
DML - POP*	1.3 g	1.3 g
Cymel 303**	6.2 g	6.2 g
DR - 249***	0.8 g	0.8 g
PGMEA	50.8g	35.8 g
1,3 - 二氧戊环	---	15.0 g
Megafac R - 08(10%)****	1.2 g	1.2 g
总计	100 g	100 g

[0088] * 2,6- 二羟甲基 -4-(1,1,3,3- 四甲基丁基) 苯酚 (交联剂; 得自 Honshu Chem. Ind.)

[0089] ** 六甲氧基甲基蜜胺 (交联剂; 得自 Cytec Industries)

[0090] *** 𧀂磺酸盐 (光酸产生剂; 得自 Clariant GmbH)

[0091] *** 氟化表面活性剂 (得自 Dainippon Ink Corp.)

[0092] 晶片以 30 μm 干涂层重量涂覆到硅晶片上。晶片通过负性掩模使用广谱曝光设备曝光。样品 B 在与样品 A 比较时表现出快约 15% 的感光速度。样品 B 的成像线的侧壁轮廓在与用样品 A 所显现的线比较时更直且更接近垂直。

[0093] 实施例 3

[0094] 使用混合溶剂体系制备正性光刻胶样品。在样品 A 中, 对比样品使用标准光刻胶溶剂的混合物制备, 而样品 B 包含 1,3- 二氧戊环作为溶剂体系的一部分, 如下表 3 所示。

[0095] 表 3

[0096]

成分	样品 A	样品 B
线性酚醛清漆树脂 (与实施例 1 相同)	21.0 g	21.0 g
4,4'- 二羟基二苯酮*的 10% 溶液	9.5 g	9.5 g
光活性化合物 (与实施例 1 相同)	4.2 g	4.2 g
PGMEA	20.3 g	20.3 g
乳酸乙酯	24.0 g	- - -
1,3- 二氧戊环	- - -	24.0 g

[0097] * 敏化染料

[0098] 样品以约 1 μm 厚度被旋涂到经六甲基二硅氮烷处理的硅晶片上并通过正性光掩模在 365nm 下曝光。样品 B 的最佳曝光比样品 A 快 5%。另外, 样品 B 图像具有约 0.3 μm 的改进的焦深。

[0099] 实施例 4

[0100] 聚碳酸酯树脂在许多典型的有机溶剂中具有有限的溶解度。在这些树脂的涂覆应用中, 唯一其它可行的溶剂是 n- 甲基吡咯烷酮 (NMP)。商业聚碳酸酯树脂 (Makrolon™ 2608, 得自 Bayer 公司) 的溶液 (包含 0.7% 固体) 分别在 NMP 和 1,3- 二氧戊环中制成。将溶液的密封小玻璃瓶储存在 50°C 下并为了测粘度对时间的关系而取样。使用 NMP 制成的溶液在约 1 周内粘度上从约 60cst (mm^2/sec) 变化至 < 40cst, 而在 1,3- 二氧戊环中制成的样品保持不变。

[0101] 实施例 5

[0102] 将得自以上实施例 4 的聚碳酸酯组合物 (Makrolon™ 2608 在 1,3- 二氧戊环或 NMP 中的溶液) 涂覆到玻璃基材上和通过遮蔽物用高能离子辐射成像 (如, 例如公开于以下参考文献: 1) " 在作为用于铜纳米线的样板的聚碳酸酯中蚀刻的重离子轨迹", Toimil Molares, M. E. ; Brotz, J. ; Buschmann, V. ; Dobrev, D. ; Neumann, R. ; Scholz, R. ;

Schuchert, I. U. ;Trautmann, C. ;Vetter, J. Gesellschaft für Schwerionenforschung-GSI, Darmstadt, 德国。物理研究中的核仪器和方法, B 部分:材料和原子的束相互作用 (Beam Interactions with Materials and Atoms) (2001), 185, 192-197 ;2) "重离子轨迹的扫描力显微术", Ackermann, J. ;Grafstroem, S. ;Neitzert, M. ;Neumann, R. ;Trautmann, C. ;Vetter, J. ;Angert, N. Ges. Schwerionenforsch., Darmstadt, 德国, Radiat. Eff. Defects Solids (1993), 126(1-4), 213-16 ;3) "聚碳酸酯中的重离子轨迹", Ferain, E. ;Legras, R. Unite Chim. Phys. Hauts Polym., UCL, Louvain-la-Neuve, Belg. Radiat. Eff. Defects Solids (1993), 126(1-4), 243-6)。成像区域包含聚合物链切断的产品并可在非图像区域保持完好无损的同时显影。在 1,3- 二氧戊环中的组合物可被涂覆至所需厚度,即使在环境条件下贮存超过 6 个月,而在相同的涂覆条件下用在 NMP 中的组合物可能的涂层厚度由于聚合物在溶液中的过早切断而持续变得更薄。在不足 1 周之后,该组合物的 NMP 溶液不能再使用。同时 NMP 溶液的成像性能变差,因为图像和非图像区域之间的对比度也变差。

[0103] 实施例 6

[0104] 制备两种正性作用光刻胶。对比样品 A 包含标准溶剂,而样品 B 包含一部分环状缩醛溶剂,如下表 4 所示。

[0105] 表 4

[0106]

成分	样品 A	样品 B
线性酚醛清漆树脂	41.9%	41.9%
速度增强树脂**)	2.9%	2.9%
重氮萘醌敏化剂***	4.2%	4.2%
PGME	40.9%	35.7%
PGMEA	10.1%	8.9%
二乙氧基甲烷	---	6.4%

[0107] * 苯酚-甲醛树脂 (作为 "MER-7930" 得自 Meiwa Corp. (日本))

[0108] ** 低 Mw 苯酚-甲醛树脂 (作为 "Shono1 CRG-951" 得自 ShowaKobunshi Co., Ltd (日本))

[0109] *** 用 2,1,5-重氮萘醌磺酰氯部分酯化的低聚苯酚-甲醛树脂 (作为 "PW 798" 得自 Clariant 和作为 "NK-280" 得自 Nippon Zeon Corp. (日本))

[0110] 这两种光刻胶可容易地涂覆至 65 μm 。如果通过正性掩模成像,则两者都可容易地在稀的四甲基氢氧化铵显影剂 (0.26N ;作为 AZ™ MIF300 得自 AZ Electronic Materials, Clariant 公司) 中显影。

[0111] 以上提及的每篇文献以其全文并入本发明作为参考,用于所有目的。除了在实施例中,或以其它方式明确指出的地方之外,在本说明书中用于说明材料的数量和浓度,反应和工艺条件 (如温度、时间),和类似物的所有的数字量应理解为被词语 "约" 所修饰。

[0112] 必须注意,除非上下文清楚地另有表示,用于本说明书和所附权利要求书的单数形式包括复数参考形式。除非另有定义,本文所用的所有的技术和科学术语具有本发明所属领域普通技术人员通常理解的相同的含义。

[0113] 尽管本发明已根据其优选的实施方案描述,但应理解为,其各种改进对本领域熟练技术人员在阅读说明书时将是显而易见的。因此应理解为,在此公开的本发明意于覆盖落入所附权利要求书范围内的这些改进。