



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102298265 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 16

(21) 申请号 201110146567. 6

(22) 申请日 2003. 07. 02

(30) 优先权数据

60/393, 726 2002. 07. 03 US

10/465, 511 2003. 06. 19 US

(62) 分案原申请数据

03815809. 4 2003. 07. 02

(73) 专利权人 住友电木株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 埃德蒙德·埃尔切 平野孝

小杰弗里·C·克罗廷

拉里·F·罗兹 布赖恩·L·古多尔

塞库马·贾亚拉曼

克里斯·麦克杜格尔 孙申亮

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 陈海涛 樊卫民

(51) Int. Cl.

G03F 7/038(2006. 01)

C08F 232/08(2006. 01)

H01L 23/29(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2002052454 A1, 2002. 05. 02,

CN 1216618 A, 1999. 05. 12,

US 5783639 A, 1998. 07. 21,

CN 1307603 A, 2001. 08. 08,

US 6121340 A, 2000. 09. 19,

JP 10158337 A, 1998. 06. 16,

审查员 王聪

权利要求书3页 说明书23页

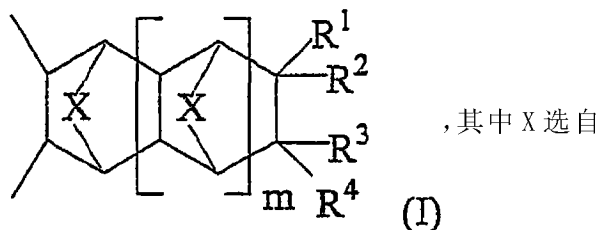
(54) 发明名称

光刻介电组合物及电气或电子器件

用于形成基质上的光刻层。

(57) 摘要

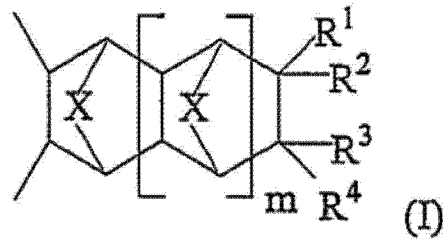
本发明涉及共聚物组合物、光刻介电组合物及包含所述光刻介电组合物的电气或电子器件。所述共聚物组合物包括如下共聚物,所述共聚物具有下式 I 的重复单元:



0, -CH₂- 和 -CH₂-CH₂- ;m 是从 0 到 5 的整数 ;并且每次出现的 R¹-R⁴独立地选自下列基团 :H, 包含一个或者多个选自 O, N 和 Si 的杂原子的 C₁到 C₂₅的线性、支链和环状烷基, 芳基, 芳烷基, 烷芳基, 烯基和炔基 ;包含环氧官能团的基团 ;-(CH₂)_nC(O)OR⁵R⁵;-(CH₂)_nC(O)OR⁶, -(CH₂)_nOR⁶;-(CH₂)_nOC(O)R⁶;-(CH₂)_nC(O)R⁶; (CH₂)_nOC(O)OR⁶R⁶;以及 R¹, R², R³和 R⁴中的任意两个基团的组合通过连接基团连接起来。一部分具有结构式 I 的重复单元含有至少一个环氧官能团侧基。所述光刻介电组合物可

1. 一种光刻介电组合物,其包含:

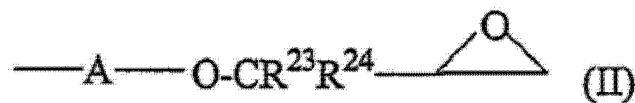
(i) 含有共聚物的共聚物组合物,所述共聚物具有两个以上下式 I 的重复单元:



其中 X 选自 0, $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$; m 是从 0 到 5 的整数;并且每次出现的 R^1 , R^2 , R^3 和 R^4 独立地选自下列基团之一:

(a) H, C_1 到 C_{25} 的线性,支链和环烷基;

(b) 下式 II 的含环氧基的基团:



其中 A 是选自 C_1 到 C_6 的线性,支链和环亚烷基的连接基团,而 R^{23} 和 R^{24} 独立地选自 H, 甲基和乙基;

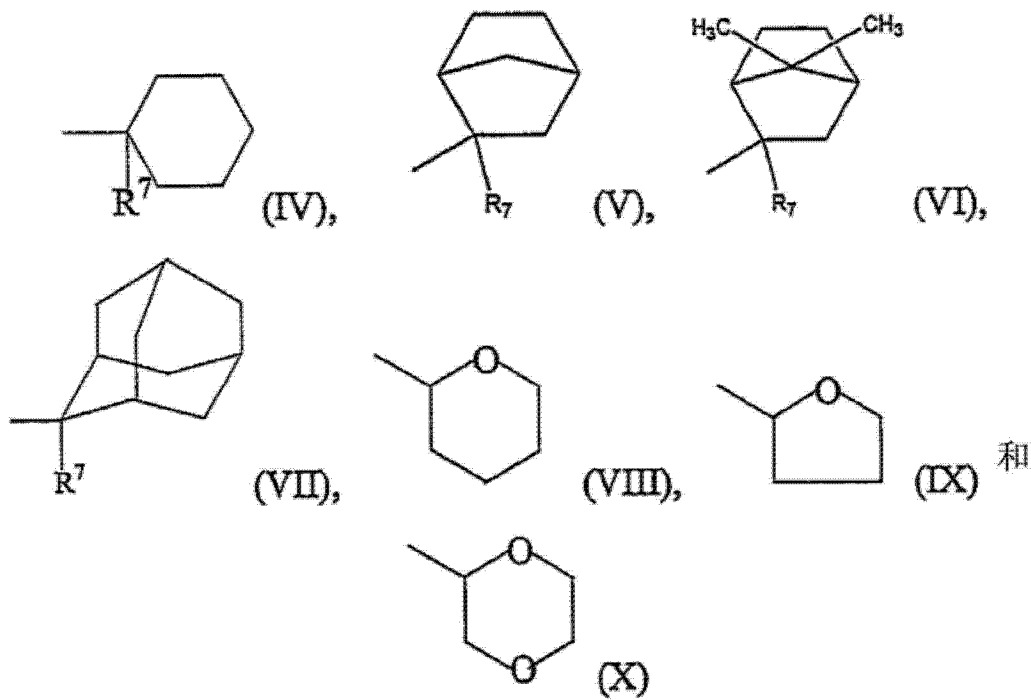
(c) $-(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{OR}^5$, $-(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{OR}^6$, $-(\text{CH}_2)_n\text{OR}^6$, $-(\text{CH}_2)_n\text{OC}(\text{O})\text{R}^6$, $-(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{R}^6$ 和 $-(\text{CH}_2)_n\text{OC}(\text{O})\text{OR}^6$; 以及

其中 n 是从 1 到 25 的整数, R^5 是对酸敏感的基团,并且 R^6 选自 H, C_1 到 C_6 的线性,支链以及环烷基,如上所定义的具有结构式 II 的含环氧基的基团;并且

其中一部分具有结构式 I 的重复单元包含至少一种环氧官能侧基,以及

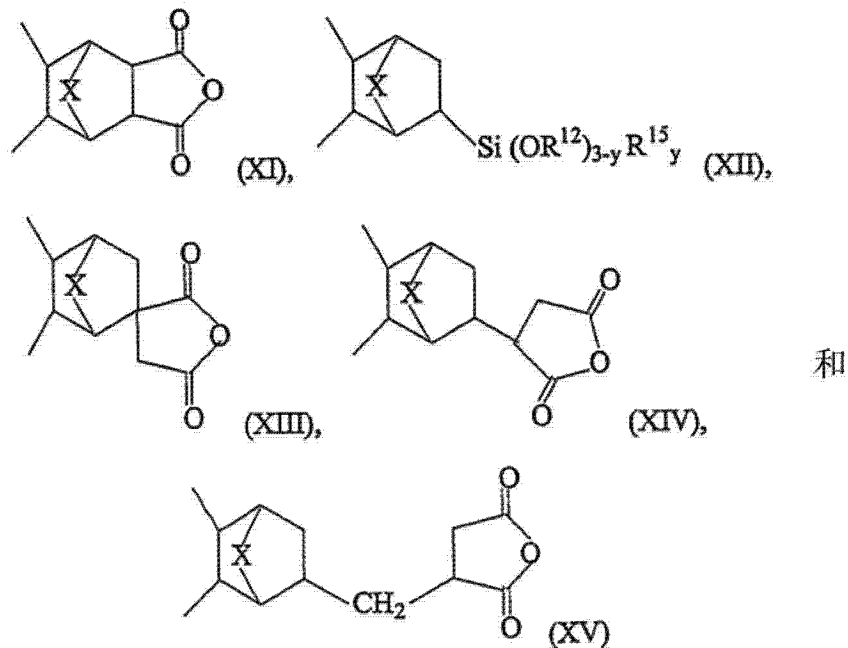
(ii) 经光子形成催化剂的材料。

2. 权利要求 1 的组合物,其中对酸敏感的基团 R^5 选自: $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{CH}(\text{R}^7)$, CH_2CH_3 , $-\text{CH}(\text{R}^7)\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 二环丙基甲基, 二甲基环丙基甲基, 以及由下式 IV-X 中的一种或者多种结构式所描述的化合物:



其中 R^7 选自 H 以及 C_1 到 C_6 的线性, 支链以及环烷基。

3. 权利要求 1 或 2 的组合物, 其中所述共聚物进一步包括选自具有如下 XI-XV 结构单元的重复单元中的一种或者多种重复单元:



其中 X 如上所定义, y 是 0, 1 或者 2; R^{12} 选自 C_1 到 C_6 的线性, 支链以及环烷基; 而且 R^{15} 选自 H 和 C_1 到 C_4 的线性以及支链烷基。

4. 权利要求 1 或 2 的组合物, 其中具有包含环氧官能团的结构式 I 的重复单元占共聚物的 15mol% 到 95mol%。

5. 权利要求 1 或 2 的组合物, 还包括在烃类溶剂, 芳族溶剂, 环脂族环醚, 环醚, 乙酸酯, 酯, 内酯, 酮, 酰胺, 脂肪族单乙烯醚, 脂肪族多乙烯醚, 环脂族单乙烯醚, 环脂族多乙烯醚, 芳族单乙烯醚, 芳族多乙烯醚, 环碳酸酯及其混合物在活性以及非活性化合物的组中从活

性以及非活性化合物中选择的溶剂。

6. 权利要求 1 或 2 的组合物,其中所述共聚物包含:

65-75mole% 的结构式 1 的第一重复单元,其中 R^1 , R^2 以及 R^3 是 H,而 R^4 是癸基,以及 25-35mole% 的结构式 1 的第二重复单元,其中 R^1 , R^2 以及 R^3 是 H, R^4 是结构式 II 的包含环氧基的基团,其中 A 是亚甲基, R^{23} 以及 R^{24} 是 H。

7. 权利要求 1 的组合物,其中所述经光子形成催化剂的材料是光酸生成剂。

8. 权利要求 7 的组合物,其中所述光酸生成剂包括一种或者多种选自如下的化合物: 镧盐,含卤素化合物以及磺酸盐。

9. 权利要求 8 的组合物,其中所述光酸生成剂包括一种或者多种选自如下的化合物: 4, 4'-二叔丁基苯基三氟甲磺酸碘盐;4, 4', 4''-三(叔丁基苯基)三氟甲磺酸铊盐;二苯碘四(五氟化苯基)硼酸铊盐;三芳基-四(五氟苯基)硼酸铊盐;三苯基铊四(五氟苯基)-硼酸铊盐;4, 4'-二叔丁基苯基四(五氟苯基)硼酸碘盐;三(叔丁基苯基)四(五氟苯基)硼酸铊盐以及(4-甲基苯基-4-(1-甲基乙基)苯基四(五氟苯基)硼酸碘盐。

10. 权利要求 8 的组合物,其中所述光酸生成剂的含量为组合物的从 0.1 到 10 重量百分比。

11. 一种在基质上形成光刻层的方法,包括:

提供基质;

用权利要求 1-10 中任一项的光刻介电组合物涂敷所述基质的至少一面以形成涂敷层;

将所述涂敷层曝光于辐射;以及

固化经辐射曝光的层。

12. 一种在基质上形成光刻层的方法,包括:

提供基质,

通过将包含权利要求 1-10 中任一项的光刻介电组合物的溶液沉积在所述基质的至少一面以形成薄膜而使薄膜定影,并

热固化所述溶液。

13. 一种电气或电子器件,包括由权利要求 1-10 中任一项的组合物形成的层。

14. 权利要求 13 的电气或电子器件,其中所述器件选自逻辑晶片,无源器件,存储器片,微型机电系统(MEMS)晶片,微光学机电系统(MOEMS)晶片以及特定用途集成电路(ASIC)晶片。

光刻介电组合物及电气或电子器件

[0001] 本发明专利申请是基于 2003 年 7 月 2 日提交的发明名称为“基于多环聚合物的感光组合物”的中国专利申请 03815809.4 号的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及多环聚合物,尤其是涉及含有多环聚合物的光刻聚合物组合物。

背景技术

[0003] 微电子工业的迅速发展引起对光刻介电聚合材料的大量需求,所述介电材料具有用于每代微电装置封装的改良电子特性。工业发展需要更小,更快速并且消耗更少能量的集成电路。为了满足这些需要,集成电路原件以及这种电路系统的封装必须是具有亚微型特性的高密度。增加每晶片元件数目的一种方法是使晶片上的零件大小最小化。因而,导线必须制成较细并且彼此紧密接近放置。电路系统中导线之间空隙的减少以及这种电路系统封装的减少同时引起电路效力和速度的增加,从而具有更大的存储容量,能够更快的处理信息,并且需要较低的能量。然而,导线之间空隙的减少可以引起耦合电线电容的增加,从而产生更大的交互干扰,损失更多的电容并且阻容时间常数也增加。

[0004] 为了限制这种电容耦合和诸如传输迟延,同时开关噪音等有害效应的增加,人们开始对具有低介电常数的高性能聚合物产生浓厚的兴趣。此外,人们也开始对用于封装集成电路原件的具有合适模量的这种低介电常数材料产生兴趣。然而,目前已知的聚合物常常难以形成图案,例如常常用于形成布线图案的这种低介电常数聚合物以及抗光蚀性组合物的蚀刻特性非常相似。因此,有选择地排除部分聚合物的努力可能是有问题的。为了克服这种选择性问题的,已知形成了聚合物和抗蚀性组合物之间的插入材料,在它们之间这种插入材料可以有选择地形成图案以形成硬掩模,其随后可被用于垫衬聚合物材料形成图案。

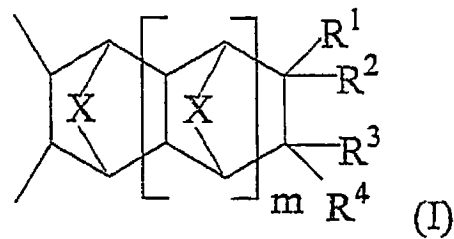
[0005] 需要形成硬掩模的其它步骤不能节约成本,因此不需要这种步骤的低介电常数聚合物材料形成布线图案的替代方法可能更有利。为此,美国专利 6,121,340 公开了一种负性光刻介电组合物,包括一种光引发剂和一种多环加成聚合物,所述加成聚合物包括具有可水解侧官能团的重复单元(例如,甲硅烷基醚)。曝光于辐射源后,光引发剂催化可水解基团的水解从而选择性影响聚合物主链中的交联以形成图案。由此‘340 专利的介电材料处于光刻环境下或者本身可以光刻。然而,‘340 专利中公开的介电组合物不需要水解反应进行时所需水分的存在。已知,在介电层中这种水分的存在可以引起完整装置与器件封装中可靠性问题的存在。

[0006] 因此,人们希望存在用于微电子工业的具有合适模量的低介电常数材料,所述低介电常数材料处于光刻环境下或者本身可进行光刻同时不需要进行光刻水分的存在。此外,人们希望存在这种光刻材料的应用方法以及存在使用这种光刻材料作为介电材料的微电子学设备。

发明内容

[0007] 本发明的示例性实施方案是包括共聚物的聚合物组合物,所述共聚物含有具有下式 I 的重复单元的主链:

[0008]



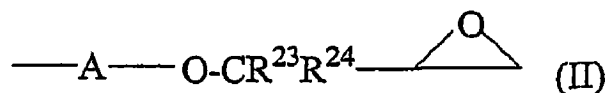
[0009] 其中 X 选自 0, $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$; m 是从 0 到 5 的整数; 并且每次出现的 R^1 , R^2 , R^3 和 R^4 独立地选自下列基团:

[0010] (a) H, C_1 到 C_{25} 的线性, 支链和环烷基, 芳基, 芳烷基, 烷芳基, 烯基和炔基;

[0011] (b) 包含一个或者多个选自 O, N 和 Si 的杂原子的 C_1 到 C_{25} 的线性, 支链和环烷基, 芳基, 芳烷基, 烷芳基, 烯基和炔基;

[0012] (c) 包含下式 II 的基团的环氧基:

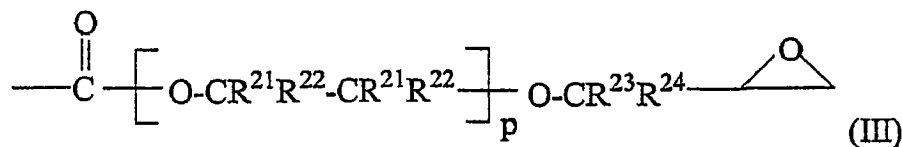
[0013]



[0014] 其中 A 是选自 C_1 到 C_6 的线性, 支链和环亚烷基的连接基团, R^{23} 和 R^{24} 独立地选自 H, 甲基, 和乙基;

[0015] (d) 包含下式 III 的基团的环氧基:

[0016]



[0017] 其中 p 是 0 到 6 的整数, R^{23} 和 R^{24} 如上所定义, 并且每次出现的 R^{21} 和 R^{22} 独立地选自 H, 甲基和乙基;

[0018] (e) $-(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{OR}^5$, $-(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{OR}^6$, $-(\text{CH}_2)_n\text{OR}^6$, $-(\text{CH}_2)_n\text{OC}(\text{O})\text{R}^6$, $-(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{R}^6$, 和 $-(\text{CH}_2)_n\text{OC}(\text{O})\text{OR}^6$; 以及

[0019] (f) 通过连接基团连接起来的 R^1 , R^2 , R^3 和 R^4 中两个的任一组合, 所述连接基团选自 C_1 到 C_{25} 的线性, 支链和环亚烷基以及亚烷芳基; 其中 n 是从 1 到 25 的整数, R^5 是对酸敏感的基团, R^6 选自 H, C_1 到 C_6 的线性, 支链以及环烷基, 包含上述结构式 II 的环氧基团; 并且其中含有结构式 I 的一部分重复单元包含至少一种环氧官能侧基。

[0020] 本发明的其它实例是指光刻介电组合物, 其包含如上所述的聚合物组合物以及经光子形成催化剂的材料。

[0021] 此外本发明的示例性实施方案是针对基质上形成光刻层的方法并且包含提供基质, 用组合物涂敷基质的至少一面, 所述组合物包含共聚物组合物以及如上所述经光子形成催化剂的材料, 将涂层基质上的层曝光于辐射, 并固化辐射曝光层。

[0022] 本发明的其它实施方案是涉及电气或者电子设备, 所述设备包含含有或者源自于

如上所述光刻介电组合物的层,本发明还涉及根据本发明方法制造的装置。

[0023] 示例性实施方案的描述

[0024] 除非另有陈述,本发明使用的所有关于成分的量,反应条件等的计数,值和 / 或表达应被理解为在所有情况下都用术语“约”进行修饰。

[0025] 各种数值范围公开在本专利申请中。因为这些范围是连续的,它们包含每一范围最小和最大值之间的每个值。除非另有说明,本发明说明书和权利要求中指定的各种数值范围是近似值,反映获得这种值过程中遇到的各种测量的不确定性。

[0026] 这里使用的术语“聚合物组合物”是指包含合成共聚物,以及伴随共聚物合成的从起始物,催化剂,及其他成分而来的残余物,其中这种残余物被理解为非共价结合于其中。被认为是聚合物组合物部分的这种残余物及其他成分一般与共聚物混合或者共混,使得它们在容器之间或者溶剂或者分散介质之间转移时与共聚物伴随在一起。聚合物组合物也包含共聚物合成后添加的提供给聚合物组合物特异性特性的材料。

[0027] 这里使用的术语“低 K 组合物”通常是指具有低介电常数的材料,典型地介电常数小于热成形二氧化硅的介电常数的材料,尤其是介电常数小于约 3.9 的材料。

[0028] 这里使用的术语“模量”是指应力与应变的比值,除非另有陈述是指在应力 - 应变曲线的线性弹性区测量的 Young' s 模量或者拉伸模量。根据 ASTM 法 D1708--95 测量模量值。

[0029] 本发明使用的术语“对酸敏感”和“对酸敏感基团”是指分子的一部分,即在存在酸的条件下以催化的方式进行反应的基团。

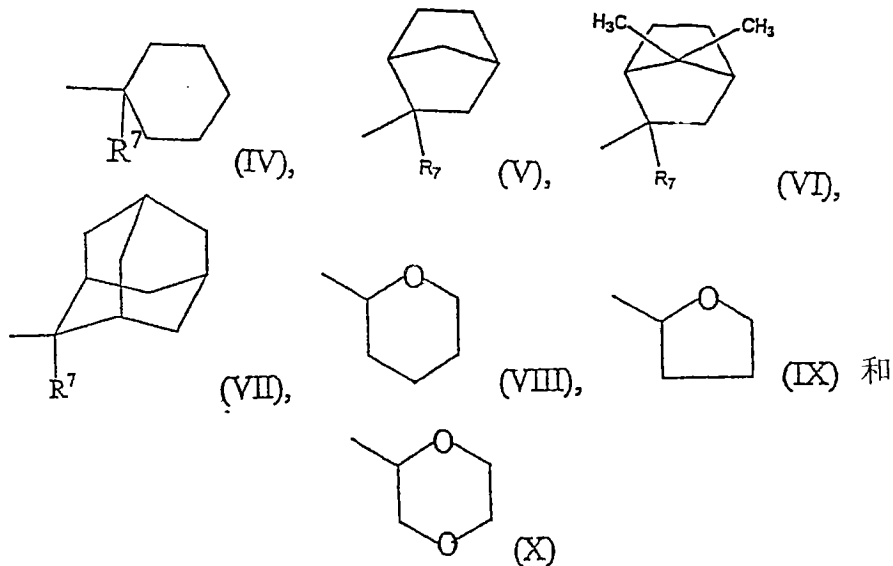
[0030] 本发明使用的术语“光刻介电组合物”是指在基质上于其中或者本身能够形成图案层的组合物。也就是所述层不需要使用其上形成的另一材料层,例如抗光蚀剂层以形成图案层。此外,这种光刻介电组合物被理解为可用作制备多种电气和电子设备中的持久绝缘材料和 / 或屏障或者缓冲层,非限制性实例为作为半导体器件封装中的应力缓冲层。本发明使用的光刻组合物可以通过各种电磁辐射形成用于形成图案流程的层,所述电磁辐射包括但不限于:紫外线 (UV) 辐射,深度紫外线辐射 (DUV),电子束或者 X 射线辐射。

[0031] 本发明使用的术语“经光子形成催化剂的材料”是指当曝光于合适形式的能量时所述材料将受到破坏,分解或者用某种其他方式改变它们的分子组成以形成能够催化光刻介电组合物中交联反应的化合物,所述合适形式的能量非限制性实例为 UV 辐射,DUV 辐射,电子束和 X 射线辐射。

[0032] 本发明使用的术语“固化”是用来指光刻介电组合物组分的交联产生薄膜所希望的物理和化学性质,非限制性实例为低介电常数,低水分吸收特性,低模量和抗化学腐蚀。当加工聚合物组合物时,组合物可以在一个工艺步骤中部分固化并在随后的工艺步骤中“完全”固化。

[0033] 本发明的示例性实施方案涉及的聚合物组合物包括含有具有结构式 I 重复单元主链的共聚物:

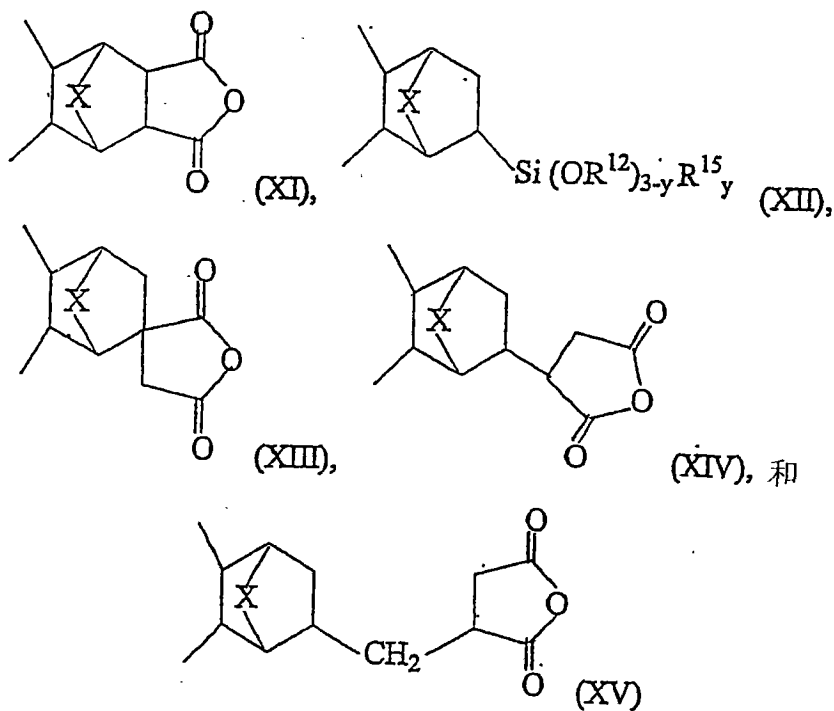
[0034]



[0049] 其中 R^7 选自 H 和 C_1 到 C_6 的线性, 支链和环烷基。

[0050] 在本发明另一示例性实施方案中, 共聚物主链还包括一个或者多个重复单元, 选自具有结构单元 XI--XV 的重复单元:

[0051]



[0052] 其中 X 如上所定义, y 是 0, 1, 或者 2; R^{12} 选自 C_1 到 C_6 的线性, 支链和环烷基; R^{15} 选自 H 和 C_1 到 C_4 的线性和支链烷基。

[0053] 此外, 对于所述示例性实施方案而言, 当共聚物包括一种或者多种重复单元 XI-XV 时, 那些重复单元的含量为至少 1mole%, 有时至少 2mole%, 并且在其它情况下至少 3mole% 的共聚物。此外, 共聚物包括一种或者多种最多达 10mole% 的重复单元 XI-XV, 有时高达 9mole%, 在其它情况下高达 7mole%, 并且在一些情况下直至 5mole%。一种或者多种重复单元 XI--XV 可以上述的任一数值范围存在于共聚物中。

[0054] 共聚物的实施方案包括含有环氧官能团的结构式 I 的重复单元。优选地,当合适催化时,环氧基与邻近的环氧基交联产生抵抗溶剂攻击的交联聚合物。这种包含环氧官能团的重复单元以至少 20mole%,有时至少 25%,并且在其它情况下至少 35mole%的水平包含在共聚物中。此外,包含环氧官能团的重复单元以最多 95mole%,有时高达 75mole%,在其它情况下 60mole%,在一些情况下高达 50mole%,并且在其它情况下高达 35mole%的水平包含在共聚物中。共聚物中环氧官能团的量基于共聚物和 / 或包含或者来源于共聚物的光刻层和固化层所希望的物理特性进行确定。共聚物中环氧官能团的量可以在上述任一值之间改变。

[0055] 这种共聚物实施方案具有优异的物理特性,尤其是可用于电气或者电子设备的光刻组合物中。例如低水分吸附(小于 2 重量百分比),低介电常数(小于 3.9 低模量(小于 3GigaPascal (GPa)),低固化温度(小于 200°C)以及在许多常用有机溶剂中具有的良好溶解性。

[0056] 在本发明示例性的实施方案中,聚合物组合物是低 K 组合物。作为低 K 组合物,聚合物组合物,包含聚合物组合物的光刻介电组合物,和 / 或衍生自这种光刻介电组合物的固化层和 / 或薄膜具有小于 3.9 的介电常数。聚合物组合物,包含聚合物组合物的光刻介电组合物,和 / 或来源于这种光刻介电组合物的固化层和 / 或薄膜的介电常数通常至少为 2.2,有时至少 2.3,并且在其它情况下至少 2.5。同样,聚合物组合物,包含共聚物的光刻介电组合物,聚合物组合物,和 / 或来源于这种光刻介电组合物的固化层和 / 或薄膜的介电常数可以高达 3.3,有时高达 2.9,并且在其它情况下高达 2.6。介电常数足以低到减少传输延迟并且减轻包含发明聚合物组合物的电气和 / 或电子设备中导线之间的交互干扰。共聚物,聚合物组合物,包含聚合物组合物的光刻介电组合物,和 / 或来源于这种光刻电介质组合物的固化层和 / 或薄膜的介电常数可以在上述任一值之间改变。

[0057] 在本发明的示例性实施方案中,共聚物,聚合物组合物,包含共聚物的光刻介电组合物,和 / 或来源于这种光刻介电组合物的固化层和 / 或薄膜的模量通常至少为 0.1GPa,有时至少 0.2GPa,并且在其它情况下至少 0.3GPa。同样,共聚物,聚合物组合物,包含共聚物的光刻介电组合物,和 / 或来源于这种光刻介电组合物的固化层和 / 或薄膜的模量可以高达 3GPa,有时高达 1GPa,并且在其它情况下高达 0.7GPa。当模量太低时,材料具有弹性粘度并且可能在生产中难以控制。当模量太高时,可能引起高应力,产生可靠性问题。共聚物,聚合物组合物,包含共聚物的光刻介电组合物,和 / 或来源于这种光刻介电组合物的固化层和 / 或薄膜的模量可以在上述任一值之间改变。

[0058] 在其它示例性实施方案中,聚合物组合物为包含聚合物组合物的光刻介电组合物和 / 或来源于这种光刻介电组合物的固化层和 / 或薄膜,所述光刻介电组合物具有小于 2 重量百分比,有时小于 0.8 重量百分比,有时小于 0.3 重量百分比的湿度。很清楚这种实施方案与其它先前已知的光刻聚合材料相比提供了改良的防潮吸附特性。

[0059] 如上所述,共聚物主链中环氧官能团的 mole% 决定了共聚物和 / 或包含或者来源于共聚物的光刻层和固化层的许多物理特性。作为非限制性实施例,当共聚物包括从 15mole% 到 95mole% 的含环氧基的重复单元时,通常共聚物的吸湿性小于 2 重量百分比,并且介电常数小于 3.3。在其它非限制性实施例中,当共聚物包括从 20mole% 到 60mole% 的含环氧基的重复单元时,共聚物具有小于 0.8 重量百分比的吸湿性并且介电常数小于

2.9;并且当共聚物包括从 25mole% 到 35mole% 的含环氧基的重复单元时,共聚物具有小于 0.3 重量百分比的吸湿性并且介电常数小于 2.6。

[0060] 本发明使用的“吸湿性”通过根据 ASTM D570--98 测量增重进行确定。

[0061] 本发明的共聚物具有至少 170°C,有时至少 200°C,并且有时至少 220°C 的玻璃转化温度。同样,发明的共聚物具有高达 350°C,有时高达 325°C,在其它情况下高达 300°C,并且在一些情况下高达 280°C 的玻璃转化温度。共聚物具有可以加工聚合物组合物,包含共聚物的光刻组合物,以及包含共聚物的固化层的玻璃转化温度。作为非限制性实施例,玻璃转化温度足以在微晶片生产过程中连续进行回流焊。共聚物的玻璃转化温度可以在上述任一值之间改变。本发明使用的共聚物玻璃转化温度根据 ASTM D5026--95(温度:以每分钟 5°C 的速度从环境温度增加到 400°C)利用动态机械分析(DMA)在 TA Instruments,New Castle,DE 市售的 Rheometric Scientific Dynamic Analyzer Model RDAII 上进行测定。

[0062] 本发明的共聚物具有至少 10,000,有时至少 30,000,在其它情况下至少 50,000,在一些情况至少 70,000,以及在其它情况至少 90,000 的重量平均分子量(Mw)。同样,这种共聚物具有最多 500,000,有时高达 400,000,在其它情况下高达 300,000,在一些情况高达 250,000,在其它情况高达 140,000 的 Mw。利用聚(降冰片烯)标准通过凝胶渗透色谱法(GPC)确定 Mw。共聚物的 Mw 足以给共聚物和/或包含或者来源于共聚物的光刻层以及固化层提供所希望的物理特性。共聚物的 Mw 可以在上述任一值之间改变。

[0063] 在一示例性实施方案中。聚合物组合物还包括选自活性以及非活性化合物的溶剂。溶剂可以是一种或者多种的烃类溶剂,芳香族溶剂,环脂族环醚,环醚,乙酸酯,酯,内酯,酮,酰胺,脂族单以及多乙烯醚,环脂族单以及多乙烯醚,芳香族单以及多乙烯醚,环碳酸酯,及其混合物。可以使用的特定溶剂的非限制性实例包括环己烷,苯,甲苯,二甲苯,1,3,5-三甲基苯,四氢呋喃,苯甲醚,萘类化合物,环己烯氧化物, α -蒎烯氧化物,2,2'-[亚甲基双(4,1-亚苯基氧化亚甲基)]双环氧乙烷,1,4-环己烯二甲醇二乙烯醚,双(4-乙烯基氧化苯基)甲烷,环己酮以及十氢化萘。

[0064] 本发明的示例性实施方案包含经光子催化的负性工作光敏聚合物组合物的聚合物组合物,所述光敏聚合物组合物可作用于打印机板应用的基质的防护涂层,包括用于装配多层装置的再分配层以及高密度的互连微孔基质。正如该示例性实施方案所述,聚合物组合物可以是光刻聚合物组合物,其可以作为介电层应用并形成图案以封装集成电路防止环境和机械压力。另外,光刻组合物可用作再分配层,钝化层以及应力缓冲材料用于传统晶片度量,以及逻辑晶片级封装,专用集成电路(ASICs),不连续的记忆和无源器件。因此,光刻聚合物组合物可被用于制造电子器件,其包括光刻聚合物组合物作为有源(例如,应力缓冲材料)或者钝性(例如,钝化层)零件。

[0065] 发明的共聚物可以通过乙烯基加聚作用进行制备。包括如结构式 I,以及任选地,结构式 XI--XV 的结构所述的聚环烯烃单体的单体组合物在所需催化剂存在的条件下在溶液中聚合。用于制备本发明共聚物的乙烯基加成催化剂包括如 PCT W097/33198 以及 PCT W0 00/20472 中公开的镍以及钯化合物。

[0066] 用于制造本发明使用的共聚物的乙烯基加成催化剂的非限制性实例由下式表示:

[0067] $E_n, Ni(C_6F_5)_2$

[0068] 其中 n' 是 1 或者 2, E 表示中性的 2 电子供体配体。当 n' 是 1 时, E 优选地是 π -芳烃配体, 诸如甲苯, 苯, 以及 1,3,5-三甲基苯。当 n' 是 2 时, E 优选地选自二乙醚, THF(四氢呋喃), 乙酸乙酯 (EtOAc) 以及二噁烷。在本发明示例性实施方案中, 反应介质中单体与催化剂的比例可以从约 5000 : 1 到约 50 : 1, 在另一示例性实施方案中比例为约 2000 : 1 到约 100 : 1。反应可以在从约 0°C 到约 70°C 的温度范围内在合适的溶剂中进行。在示例性实施方案中, 温度范围可以从约 10°C 到约 50°C, 而且在另一示例性实施方案中温度范围为从约 20°C 到约 40°C。可用于制造本发明共聚物的上式催化剂包括但不限于 (甲苯) 双 (全氟苯基) 镍, (1,3,5-三甲基苯) 双 (全氟苯基) 镍, (苯) 双 (全氟苯基) 镍, 双 (四氢呋喃) 双 (全氟苯基) 镍, 双 (乙酸乙酯) 双 (全氟苯基) 镍以及双 (二噁烷) 双 (全氟苯基) 镍。

[0069] 自由基以及乙烯基加成聚合反应的合适聚合溶剂包括但不限于烃以及芳族溶剂。用于本发明的烃类溶剂包括但不限于链烷以及环烷烃, 诸如戊烷, 己烷, 庚烷以及环己烷。芳族溶剂的非限制性例子包括苯, 甲苯, 二甲苯以及 1,3,5-三甲基苯。其它有机溶剂诸如为二乙醚, 四氢呋喃, 醋酸酯, 例如乙酸乙酯, 酯, 内酯, 酮和酰胺也可以使用。一种或者多种上述溶剂的混合物可以用作聚合溶剂。

[0070] 当使用上述公开的乙烯基加成镍催化剂时, 聚合物的分子量可以通过使用诸如在美国专利 6,136,499 中公开的分子量改性剂进行控制, 上述公开在此处全部引入作为参考。在本发明的一方面, α -烯烃 (例如, 乙烯, 丙烯, 1-己烯, 以及 1-癸烯, 和 4-甲基-1-戊烯)) 适合于分子量控制。

[0071] 如上所指出, 本发明的示例性实施方案也指包括本发明共聚物的以及可以经光子形成催化剂的材料的光刻介电组合物。

[0072] 可以经光子形成催化剂的任一合适的材料可用于本发明中。可以经光子形成催化剂的合适材料的非限制性例子包括光酸生成剂以及光碱性生成剂。

[0073] 当光酸性发生剂用作经光子形成催化剂的材料时, 光酸性发生剂可以包括一种或者多种选自 鎓盐, 含卤素化合物以及磺酸盐的化合物。在本发明的示例性实施方案中, 光酸生成剂包括一种或者多种选自如下的化合物: 4,4',4''-三(叔丁基苯基)三氟甲磺酸鎓盐; 二苯碘四(五氟苯基)硼酸鎓盐; 三芳基-四(五氟苯基)硼酸鎓盐; 三苯基鎓四(五氟苯基)-硼酸鎓盐; 4,4'-二叔丁基苯基四(五氟苯基)硼酸碘盐; 三(叔丁基苯基)四(五氟苯基)硼酸鎓盐以及 (4-甲基苯基-4-(1-甲基乙基)苯基)四(五氟苯基)硼酸碘盐。

[0074] 这种光酸生成剂以足以促进硫化以及交联的水平存在。因此当这种光酸生成剂用于光刻介电组合物中时, 含量为光刻介电组合物的至少 0.5 重量百分比, 有时至少 0.75 重量百分比, 以及在其它情况下至少 1 重量百分比。在一些实施方案中, 光酸性的含量高达光刻介电组合物的 10 重量百分比, 有时候高达 7.5 重量百分比, 以及在其它情况下高达 5 重量百分比。光刻介电中光酸生成剂的含量可以是在上述的任一值之间改变。

[0075] 本发明共聚物的实施方案是在光刻介电组合物中的含量足够提供以上产生组合物, 以及由上述介电组合物形成的涂敷层和固化层所需物理性能。在本发明一些示例性实施方案中, 光刻介电组合物中共聚物的含量是光刻介电组合物的至少 5 重量百分比, 有时候至少 15 重量百分比, 而且在其它情况下至少 25 重量百分比。同样, 光刻介电组合物中共

聚物的含量高达 65 重量百分比,有时候高达 60 重量百分比,以及在其它情况下高达 55 重量百分比。光刻介电中共聚物的含量可以在上述的任一值之间改变。

[0076] 很清楚本发明的示例性实施方案可以包括其它合适的组分和 / 或诸如根据本发明制备和利用光刻介电组合物所需的物质。这种其它的合适组分和 / 或物质包括一种或者多种选自如下的组分:感光剂组分,溶剂,催化剂清除剂,增粘剂,抗氧化剂,阻燃剂,稳定剂,活性稀释剂和增塑剂。

[0077] 合适时,本发明的光刻介电组合物可以包含任一合适的感光剂组分。这种合适的感光剂组分包括但是不局限于葱,菲,蒽,苯并芘,荧葱,红荧烯,芘,咕吨酮,阴丹士林,噻吨-9-酮,及其混合物。在一些示例性实施方案中,合适的感光剂组分包括 2-异丙基-9H-噻吨-9-酮,4-异丙基-9H-噻吨-9-酮,1-氯基-4-丙氧基噻吨酮,吩噻嗪及其混合物。

[0078] 在本发明具有可经光子形成催化剂的物质和感光剂组分的示例性实施方案中,后者在光刻介电组合物中的含量至少为光刻介电组合物的 0.1 重量百分比,有时候至少为 0.5 重量百分比,而且在其它情况下至少 1 重量百分比。同样,光刻介电组合物中感光剂组分的含量高达光刻介电组合物的 10 重量百分比,有时候高达 7.5 重量百分比,以及在其它情况下高达 5 重量百分比。在此示例性实施方案中光刻介电中感光剂组分的含量可以在上述的任一值之间改变。

[0079] 当催化剂清除剂用于光刻介电组合物的实施方案中时,其可以包括除酸剂和 / 或碱清除剂。可用于本发明的合适的碱清除剂的非限制性实例是三氟甲基磺酰胺。可用于本发明的除酸剂的非限制性实例包括仲胺和 / 或叔胺诸如吡啶,吩噻嗪,三(正-丙基胺),三乙胺和以其同分异构体形式存在的二甲基吡啶。

[0080] 在本发明具有可经光子形成催化剂的物质和催化剂清除剂的示例性实施方案中,后者在光刻介电组合物中的含量至少为光刻介电组合物的至少 0.1 重量百分比,有时候至少 0.25 重量百分比,而且在其它情况下至少 0.5 重量百分比。同样,光刻介电组合物中催化剂清除剂的含量高达光刻介电组合物的 5 重量百分比,有时候高达 4 重量百分比,以及在其它情况下高达 3.5 重量百分比。在此示例性实施方案中光刻介电组合物中催化剂清除剂的含量可以在上述的任一值之间改变。

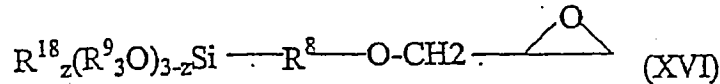
[0081] 在本发明的示例性实施方案中,溶剂包括合适的活性和 / 或非活性的化合物。合适的溶剂化合物包括但是不局限于烃类溶剂,芳族溶剂,环脂环醚,环醚,醋酸酯,酯,内酯,酮,酰胺,环脂族乙烯醚,芳族乙烯醚,环碳酸酯及其混合物。在该示例性实施方案中,合适的溶剂化合物包括一种或者多种选自如下的化合物:环己烷,苯,甲苯,二甲苯,1,3,5-三甲基苯,四氢呋喃,苯甲醚,环己烯氧化物, α -蒎烯氧化物,2,2'-[[亚甲基双(4,1-亚苯基氧化亚甲基))]双-环氧乙烷,1,4-环己二甲醇二乙烯醚,双(4-乙烯基氧化苯基)甲烷,环己酮和十氢化萘。

[0082] 在本发明的示例性实施方案中,溶剂在光刻介电组合物中的含量至少为光刻介电组合物的至少 20 重量百分比,有时候至少 30 重量百分比,而且在在其它情况下至少 40 重量百分比,有时至少 45 重量百分比,在其它情况下至少 50 重量百分比。溶剂的含量足以给光刻介电组合物提供所需的流变性质,非限制性实例为粘性。同样,光刻介电组合物中溶剂的含量高达光刻介电组合物的 95 重量百分比,有时候高达 80 重量百分比,以及在其它情况

下高达 70 重量百分比,有时高达 60 重量百分比。在此示例性实施方案中光刻介电组合物中溶剂的含量可以在上述的任一值之间改变。

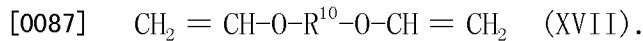
[0083] 任一合适的增粘剂可被用于本发明。合适的增粘剂增加光刻介电组合物涂敷层和在其上涂敷的基质之间的粘着强度。在本发明的示例性实施方案中,增粘剂包括一种或者多种化合物,选自 3- 氨基丙基三乙氧基甲硅烷和由结构式 XVI 描述的化合物:

[0084]



[0085] 其中 z 是 0, 1 或者 2; R^8 是选自 C_1 到 C_{20} 的线性, 支链和环亚烷基, 包含从 2 到 6 个碳原子的氧化烯和多(氧化烯)的连接基团, 其中重复基团的亚烷基部分包含 2 到 6 个的碳原子, 并且多(氧化烯)具有从 50 到 1,000 的分子量; 每次出现的 R^9 独立地选自 C_1 到 C_4 的线性和支链烷基; 而且每次出现的 R^{18} 选自 H 和 C_1 到 C_4 的线性和支链烷基。

[0086] 任一合适的活性稀释剂可被用于本发明。合适的活性稀释剂改善光刻介电组合物和 / 或由光刻介电组合物形成的涂层的一种或者多种物理特性。在一些示例性实施方案中, 活性稀释剂包括一种或者多种化合物, 选自环氧化物和由结构单元 XVII 和 XVIII 描述的化合物:



[0089] 其中 R^{10} 是选自 C_1 到 C_{20} 的线性, 支链和环亚烷基, 亚芳香基和亚烷芳基, 包含 2 到 6 碳原子的氧化烯, 多(氧化烯)的连接基团, 其中重复基团的亚烷基部分包含 2 到 6 个碳原子而且多(氧化烯)具有从 50 到 1,000 的分子量, $-\text{R}^{13}-\text{N}-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{R}^{13}$, 其中每次出现的 R^{13} 独立地选自 C_1 到 C_{20} 线性, 支链和环亚烷基, 亚芳香基和亚烷芳基, 而且 m 是从 1 到 20 的整数; 而且 R^{11} 选自 C_1 到 C_{20} 的线性和支链的烷基和醇烷基。

[0090] 在更进一步的示例性实施方案中, 活性稀释剂包括的一种或者多种活性稀释剂选自 1,4- 丁二醇乙烯醚, 1,6- 己二醇乙烯醚, 1,8- 辛二醇乙烯醚, 1,4- 二甲醇环己烷乙烯醚, 1,2- 乙二醇乙烯醚, 1,3- 丙二醇乙烯醚, 乙基乙烯基醚, 丙基乙烯基醚, 丁基乙烯基醚, 异丁基乙烯基醚, 环己基乙烯基醚, 辛基乙烯基醚, 癸基乙烯基醚, 十二烷基乙烯基醚, 十八基乙烯基醚, 1,4- 丁二醇乙烯醚, 1,6- 己二醇乙烯醚, 和 1,8- 辛二醇乙烯醚。

[0091] 在本发明的示例性实施方案中, 活性稀释剂在光刻介电组合物中的含量为光刻介电组合物的至少 0.5 重量百分比, 有时候至少 1 重量百分比, 而且在其它情况下至少 2.5 重量百分比, 有时至少 5 重量百分比, 在其它情况下至少 7.5 重量百分比。活性稀释剂的含量足以给光刻介电组合物和由光刻介电组合物形成的涂层提供所需的物理特性。同样, 光刻介电组合物中活性稀释剂的含量高达光刻介电组合物的 95 重量百分比, 有时候高达 60 重量百分比, 以及在其它情况下高达 30 重量百分比, 有时仅仅 1 重量百分比。在此示例性实施方案中光刻介电组合物中活性稀释剂的含量可以在上述的任一值之间改变。

[0092] 当光刻介电组合物包括溶剂和 / 或活性稀释剂时, 光刻介电组合物是流体液体溶液的形式。

[0093] 在本发明的示例性实施方案中, 光刻介电组合物的溶液粘度为至少 10 厘泊 (CPS), 有时候至少 100cps, 而且在其它情况下至少 500cps。同样, 光刻介电组合物的溶

液粘度高达 25,000cps, 有时候高达 20,000cps, 在其它情况下高达 15,000cps, 有时高达 10,000cps, 在其它时候高达 5,000cps, 而且在一些情况下高达 3,000cps。在 25°C 利用合适的测杆在 Brookfield DV-E 粘度计上测定溶液粘度, 所述粘度计购自 Brookfield Engineering Laboratories, Middleboro, MA。在此示例性实施方案中光刻介电组合物的存在粘性可以在上述的任一值之间改变。

[0094] 本发明的一个示例性实施方案是针对在基质上形成光刻层的方法。所述方法包括提供基质, 在基质的至少一侧用上述光刻介电组合物进行涂敷, 将涂敷层曝光于辐射, 以及固化曝光于辐射的层。

[0095] 任一合适的涂敷方法可被用来用光刻介电组合物涂敷基质。在示例性实施方案中, 合适的涂敷方法包括但是不局限于旋涂, 浸涂, 刷涂, 辊涂, 喷涂, 溶液铸造, 流态化床沉积, 挤压涂层, 幕涂, 弯月面涂敷, 遮蔽或者模版印刷等等。在本发明的示例性实施方案中, 利用旋涂以及幕涂, 因为所述方法具有简单高度一致的特性。来自光刻介电组合物的铸型薄膜具有诸如强韧, 对溶剂的高阻抗, 不常见的针孔缺陷, 优秀的平面性以及连同其它特性的粘性。

[0096] 涂敷层可以利用用于曝光的任一合适能源进行曝光。合适的能源包括辐射。辐射源的非限制性实例包括但是不局限于光子照射和 / 或电子束。光子照射的非限制性实例是从 200nm 到 700nm 波长的紫外线照射, 有时候为 300nm 到 500nm, 有时从 360nm 到 440nm。在更进一步的非限制性实例中, 辐射剂量为从 50mJ/cm² 到 2,000mJ/cm²。

[0097] 在示例性实施方案中, 在基质上形成光刻层的方法包括在固化层中形成图案的步骤。作为非限制性实例, 可以通过反显影曝光层形成图案。在示例性实施方案中, 当所述层反显影曝光时, 其典型地通过光子照射遮光膜进行成像, 其非限制性实例包括电子束, X 射线, 紫外线或者可见光辐射。合适的辐射源包括水银, 水银 / 氙, 氙气灯, KrF 激光, X 射线或者电子束。本发明的光刻介电组合物的反显影曝光可以在上述许多不同的波长下实现。在光子辐射攻击光刻涂层的区域, 感光剂或者光酸生成剂可以有效诱导游离酸的形成。游离酸催化聚合物主链上的侧环氧基的交联, 依次将聚合物的光子图象区域从溶剂可溶解状态转化到溶剂不溶解状态。可溶解区域 (聚合物的非光子形成图案的区域) 很容易用合适的溶剂显影剂除去。

[0098] 在示例性实施方案中, 在基质上形成光刻层的方法包括对层显影的步骤。任一合适的溶剂型显影剂可用于本发明。合适的显影剂是那些可以从光刻介电组合物形成的固化层除去可溶解部分的显影剂。合适的显影剂包括但是不局限于甲苯, 1,3,5-三甲基苯, 二甲苯, 十氢化萘, 萘二烯以及 BioAct EC-7R (用表面活性剂配制的基于萘二烯的溶剂成分), 购自 Petroferm 公司, Fernandina Beach, FL。

[0099] 任一合适的溶剂显影法可被用于本发明。在示例性实施方案中, 合适的溶剂显影法包括但是不局限于喷雾, 搅拌和 / 或浸没法。喷雾显影包括用雾化连续流或者显影剂的分散流对形成图案的聚合物涂层基质喷射足以从基质除去非交联聚合物的时间段的步骤。聚合物涂层的基质可以用合适的溶剂诸如酒精进行最后的清洗。搅拌以及浸泡技术包括在整个形成图案的涂敷过程中搅拌显影溶剂或者将形成图案的涂层基质浸泡到显影溶剂中以溶解非交联聚合物, 然后用显影溶剂或者其它合适的溶剂 (例如, 酒精) 漂洗显影的基质。在所有上述显影技术中, 可以高速旋涂显影的涂层基质以除去剩余溶剂和溶质。

[0100] 在基质上形成光刻层的方法包括固化步骤。在本发明的示例性实施方案中,固化步骤后是反显影曝光步骤。固化步骤可以包括烧固周期。烧固周期可以增加环氧交联反应的反应速度。光酸生成剂的酸在 固化期间具有增加的流动性,使酸发现并与非交联的环氧官能团反应,由此更进一步对图案进行蚀刻。在本发明的示例性实施方案中,固化步骤在惰性气体下的烘箱中进行(例如氮,氩或者氦)温度范围从约 50°C 到 200°C,时间段为 5 分钟和 60 分钟之间;或者从约 100°C 到约 150°C,时间段为 10 分钟和 40 分钟之间;或者从约 110°C 到约 130°C 时间段为 15 分钟和 30 分钟之间;或者从约 90°C 到约 200°C 时间段为从 1 分钟到 60 分钟。

[0101] 当光刻层曝光于辐射并进行固化时,所述层为覆盖基质的至少一部分表面的膜的形式。所述膜可以是任一合适的膜厚度,一般确定提供了光刻产品的导线的数字,方向和结构。在示例性实施方案中,如上所述形成的薄膜具有至少 0.1 微米的厚度,有时候至少 0.2 微米而且在其它情况下至少 0.5 微米。同样,本发明形成的薄膜具有最多 500 微米的厚度,有时候高达 400 微米,在其它情况下高达 300 微米,有时高达 250 微米,有时高达 200 微米,在一些情况下高达 100 微米,有时高达 50 微米。在示例性实施方案中,膜厚度是溶液浓度,旋涂速度和旋涂时间的函数。在此示例性实施方案中,辐射曝光和固化光刻层中的膜厚度可以在上述的任一值之间改变。

[0102] 在基质上形成光刻层的方法示例性实施方案包括软烧固循环。在此示例性实施方案中,软烧固周期被用于除去剩余的溶剂。软烧固周期也使从光刻层薄膜流产生的应力松弛,增加薄膜与基质的黏附,并硬化薄膜以在加工过程中更方便处理。软烧固周期在任一合适的条件下进行。合适的条件包括那些足以除去剩余溶剂,但是能避免树脂氧化或者热固化或者制剂添加剂不希望的反应的条件,并且使树脂的流动足以促进平面化。条件可以部分根据包含制剂的聚合物的组分而改变。合适的软烧固条件包括但是不局限于至少 90°C 的温度,有时候至少 100°C,以及在其它情况下至少 110°C 而且高达 140°C,有时候高达 130°C,并且在其它情况下高达 120°C 至少 1 分钟,有时候至少 2 分钟,在其它情况下至少 5 分钟而且高达 30 分钟,有时候高达 20 分钟,而在其它情况下高达 10 分钟。软烧固可以在对流烘箱,带式烘箱或者在加热板上进行。合适的烧固气体包括真空,溶剂蒸汽,空气以及诸如氮,氩以及氦的惰性气体。

[0103] 在基质上形成光刻层的方法的示例性实施方案中,所述方法包括终烧固步骤。在这个步骤中,溶剂显影的涂层基质在惰性气体气氛(例如,氮,氩或者氦),从约 50°C 到约 200°C 温度范围的烘箱中进行终烧固,而且有时候在 100°C 到 200°C 的温度范围实现终烧固并且除去任一剩余的显影和/或漂清溶剂。在一些实施方案中,人们发现将涂敷层的覆盖曝光作为终烧固步骤的一部分可以有效实现终烧固。通常这种曝光是热后烧固的补充并且具有从约 200mJ 到约 500mJ 范围的能量。

[0104] 通过多种固化步骤并且通过各种固化步骤的累积效应,当热固化环氧聚合物持续反应时完成交联反应。在本发明的示例性实施方案中,终烧固步骤后,交联聚合物薄膜的玻璃转化温度已经从 180°C 增加到大于 250°C。如本领域技术人员所知,热固性聚合物的最终玻璃转化温度通常相当于被用来终烧固的硫化温度。这是由于当固化聚合物在 T_g 温度从弹性固体转化到玻璃状固体时分子流动性的限度。本发明光刻组合物的重要优点是终烧固温度低于非交联聚合物固体的 T_g ,可是交联反应结束后,经过动态力学分析(DMA)观察到

T_g 增加到 70℃。

[0105] 在本发明并且代替光显影以及随后的图案显影的示例性实施方案中,期望的特征可以由已知的蚀刻技术在从本发明的聚合物组合物沉积的交联薄膜上进行制造。在此示例性实施方案中,聚合物组合物层通过包括如下的步骤形成:提供基质,通过将包含光形成催化剂和本发明的聚合物组合物的物质的溶液将薄膜固定到基质上,并热固化溶液。

[0106] 在其它示例性实施方案中,所述方法可以包括如上所述的软烧固步骤。在此示例性实施方案中,不是光交联反应积附期望区域的涂层或者薄膜,整个薄膜是热交联的。随后通过合适的蚀刻技术,诸如例如,活性离子蚀刻(R. I. E.)或者选择波长的激光烧蚀将选择的特征刻在交联的薄膜中形成图案。经过热固化剂开始热的交联反应,在热激活后产生酸。热产生的酸反过来催化环氧官能团的交联反应。热硫化剂或者热酸生成剂包括许多上述的光酸生成剂。除光活化之外,已知光酸生成剂可以在高温进行激活。通常,活化温度范围从约 25℃到约 250℃。合适的热酸性生成剂包括 镧盐,包含卤素的化合物以及上述列举的磺酸盐。对于本领域技术人员而言显而易见的是可以使用任一热激活的引发剂,只要它能够引发聚合物主链上环氧官能团的交联反应。这种热硫化剂或者热酸性生成剂的实例包括但是不局限于咪唑,伯、仲以及叔胺,季铵盐,酸酐,聚硫化物,聚硫醇,石炭酸,羧酸,聚酰胺,季膦盐及其组合。

[0107] 本发明的涂敷,形成图案,显影以及固化的薄膜具有优越的特性,诸如低介电常数,低水分吸收,强韧,对溶剂的高抗性,以及连同其它特性的粘性。具有至少一些特性的聚合物膜可用于制造具有高密度封装,相互连接以及所需诸如微孔的细微特征微电子设备。

[0108] 由本发明的光刻介电组合物形成的层以及利用本发明描述的方法制造的固化和形成图案的层以及薄膜连同其相连基质可用作或者作为电气和/或电子器件的组分。在本发明的示例性实施方案中,电气和/或电子器件是半导体器件。在另一示例性实施方案中,电气或者电子器件选自逻辑晶片,无源器件,存储晶片,微型机电系统(MEMS)晶片,微光学机电系统(MOEMS)晶片以及特定用途集成电路(ASIC)晶片。

[0109] 下列实例是为了说明性目的而非以任一方式限制本发明。整合到聚合物主链中的重复单元的比例用摩尔重量百分比表示。

实施例

[0110] 实施例 1

[0111] (聚合物的合成)

[0112] 本实施例描述了从癸基降冰片烯/缩甘油基甲醚降冰片烯聚合的 50/50 共聚物的合成。所有的玻璃器皿都在 0.1 毫米汞柱的真空下在 60℃下干燥 18 小时。然后将玻璃器皿转移到烘箱中然后将反应容器装入烘箱内部。向反应容器中添加乙酸乙酯(917g),环己烷(917g),癸基降冰片烯(137g,0.585mol)以及缩甘油基甲醚降冰片烯(105G,0.585mol)。然后从烘箱除掉反应容器并且连接到干燥氮气线路。然后通过将氮气流通过溶液 30 分钟对反应介质脱气。在烘箱内,9.36g(19.5mmol)的镍催化剂,即双(甲苯)双(全氟苯基)镍溶于 15ml 甲苯中,吸入 25mL 的注射器中,从烘箱取出并注入反应器中。在 20℃搅拌反应 5 小时。在这时候加入过乙酸(基于镍催化剂-975mmol 的 50 摩尔)溶液(用大约 250ml

的去离子水稀释的冰醋酸以及用约 250ml 去离子水稀释的 33g 的 30wt% 过氧化氢) 并搅拌溶液 18 小时。停止搅拌并且使水和溶剂层分离。除去水层并加入 1 升蒸馏水。搅拌溶液 20 分钟。使水层分离并且除去。用 1 升蒸馏水总共清洗 3 次。然后通过加入到甲醇中沉积聚合物。通过过滤回收固态聚合物并在 60°C 的真空箱中进行干燥。干燥后收集到 222g 的干燥聚合物 (94% 的转化率)。GPC 测定的聚合物分子量为 $M_w = 114,000$ $M_n = 47,000$, 聚合分布度 (PDI) = 2.42。聚合物的 T_g 为 DMA = 180°C。 1H NMR 测定的聚合物组成为 48mole% 的癸基降冰片烯 : 52mole% 的环氧降冰片烯。

[0113] 实施例 2

[0114] (聚合物的合成)

[0115] 本实施例描述了从癸基降冰片烯 / 缩甘油基甲醚降冰片烯聚合的 70/30 共聚物的合成。所有的玻璃器皿在 60°C 的 0.1 毫米汞柱真空条件下干燥 18 小时。然后将玻璃器皿转移到烘箱中然后将反应容器放置到烘箱内。向反应容器中添加乙酸乙酯 (917g), 环己烷 (917g), 癸基降冰片烯 (192g, 0.82mol) 以及缩甘油基甲醚降冰片烯 (62g, 0.35mol)。然后从烘箱取出反应容器并且连接到干燥氮气。然后通过将氮气流通过溶液 30 分钟对反应介质脱气。在烘箱内, 9.36g (19.5mmol) 的镍催化剂, 即双(甲苯)双(全氟苯基)镍溶于 15ml 甲苯中, 吸入 25ml 注射器中, 从烘箱取出并注入反应器中。20°C 搅拌反应 5 小时。在这时候加入过乙酸(基于镍催化剂 -975mmol 的 50 摩尔) 溶液(用大约 250ml 的去离子水稀释的冰醋酸以及用约 250ml 去离子水稀释的 33g 的 30wt% 过氧化氢) 并搅拌溶液 18 小时。停止搅拌并且使水和溶剂层分离。除去水层并加入 1 升蒸馏水。搅拌溶液 20 分钟。使水层分离并且除去。用 1 升蒸馏水总共清洗 3 次。然后通过加入到甲醇中沉积聚合物。通过过滤回收固态聚合物并在 60°C 的真空箱中进行干燥。干燥后收集到 243g 的干燥聚合物 (96% 的转化率)。GPC 测定的聚合物分子量为 $M_w=115,366$ $M_n=47,424$, 聚合分布度 (PDI)=2.43。通过 1H NMR 测定的聚合物组成为 :70mole% 的癸基降冰片烯 ;30mole% 的缩甘油基甲醚降冰片烯。

[0116] 实施例 3

[0117] (聚合物合成)

[0118] 以下列方式从癸基降冰片烯 / 缩甘油基甲醚降冰片烯制备合成 40/60 共聚物。在 160° 干燥所有的玻璃器皿 18 小时。将干燥玻璃器皿转移到烘箱中然后将反应容器放置到烘箱内。将甲苯 (670g), 癸基降冰片烯 (29.43g, 0.144mol), 缩甘油基甲醚降冰片烯 (16.6g, 0.212mol) 添加到 1L 反应容器中。然后从烘箱取出反应容器并且连接到干燥氮气。然后通过将氮气流通过溶液 30 分钟对反应介质脱气。在烘箱内, 将 1.59g (3.63mmol) 的双(甲苯)双(全氟苯基)镍催化剂溶于 7ml 甲苯中, 吸入 10ml 的注射器中, 从烘箱取出并注入反应器中。在 20°C 搅拌反应 1 小时。在这时候向反应容器中加入 Amberlite® IRC-718 离子交换树脂并在周围温度搅拌反应 5 小时。过滤溶液除去树脂然后通过加入到 3L 的甲醇中沉积聚合物。过滤回收固态聚合物并在 60°C 的真空箱中整夜干燥。干燥后收集到 74.0g 的干燥聚合物 (92.5% 的转化率)。 $M_w=164,941$ $M_n=59,454$, PDI=2.77, 1H NMR 的聚合物组成为 :41mole% 的癸基降冰片烯, 59mole% 的缩甘油基甲醚降冰片烯。

[0119] 实施例 4

[0120] (聚合物合成)

[0121] 本实施例描述了从具有不同分子量的癸基降冰片烯 / 缩甘油醚降冰片烯(70/30)聚合的共聚物的合成。在氮气的惰性气体气氛下进行合成。用Alconox®清洁剂洗涤玻璃器皿并用蒸馏水漂清三次。在 120°C 的增压空气烘箱中整夜干燥所有的玻璃器皿。在使用前通过将干燥氮气流通过液体至少 1 小时对溶剂和单体脱气。在干燥箱中制备催化剂和辅催化剂的溶液。通过将 0.00189g (烯丙基) 钯(三环己基膦) 三氟醋酸盐(756g/mol) 溶解在 0.4mL 的二氯甲烷中产生 0.00625 摩尔溶液制备催化剂。通过将 0.011g 的锂四(五氟苯基) 硼酸盐(875g/mol) 溶解在 25g 的甲苯中产生 457×10^{-9} 的 mol/mL 溶液制备辅催化剂。在下表所述部分加入作为链转移剂的 1-己烯用以控制分子量。向干燥带咬口盖子的小瓶中按以下顺序加入溶剂, 单体, 催化剂和辅催化剂:

[0122] 表 I

[0123]

试剂	质量 (g)	MW(g/mol)	摩尔质量 (mol)
1. 甲苯	50		
2. 单体			
GE-NB	2.05g	180	8.75mmol
癸基-NB	0.68g	234	3.75mmol
3. 1-己烯	0.42-0.84g	84.16	40-80mol%
4. LiFABA	0.0109	875g/mol	0.0125mmol
5. Pd 催化剂	0.00189g	756g/mol	0.0025mmol

[0124] GE-NB= 缩甘油基甲醚降冰片烯

[0125] 癸基-NB= 癸基降冰片烯

[0126] LiFABA= 锂四(五氟苯基) 硼酸盐

[0127] 钯催化剂= (烯丙基) 钯(三环己基膦) 三氟醋酸盐

[0128] 各个组分的加入伴随着持续的搅拌。样品小瓶在氮气下咬口加盖, 并放入通风厨中, 在其中浸入 30°C 的硅油浴中搅拌 4.5 小时。然后打开样品, 通过滴加粘稠溶液到甲醇中进行沉积。产生的固体滤过一 M 大小的玻璃烧结漏斗。为了确保消除所有痕量的剩余单体, 沉积的聚合物溶于甲苯并沉积在甲醇中。通过过滤回收沉积的聚合物并在 70°C 的真空下干燥 18 小时并称重。

[0129]

反应	1-己烯的摩尔 %	转化率 %	分子量 (Mw/Mn)	PDI
1	40	85	192/71	2.70
2	60	89	93/36	2.58
3	80	59	56/28	2.00

[0130] 实施例 5

[0131] (聚合物合成)

[0132] 按照下列程序从己基降冰片烯和 5-降冰片烯-2-甲基-2,3-环氧丙基羧酸酯聚合制备 50/50 共聚物。将 25ml 的 Wheaton 血清瓶和磁性搅拌棒放置于烘箱中在 160°C 干燥

18 小时。将干燥瓶转移到氮气气氛的烘箱中。小瓶中装上己基降冰片烯 (1.78g, 0.01mol) 和 5-降冰片烯-2-甲基-2,3-环氧丙基羧酸酯 (2.08g, 0.01mol) 和 12.0g 的甲苯。用 Teflon® 的咬口盖子密封瓶子并将瓶子转移到通风厨中。然后通过将干氮气泡通过溶液 10 分钟对反应介质脱气。在烘箱内, 将 (0.0973g, 0.20mmol) 的双(甲苯)双(全氟苯基)镍催化剂溶于 3.3ml 甲苯中, 吸入 10ml 的注射器中, 从烘箱取出并注入反应小瓶中。在室温下搅拌反应混合物 48 小时。向反应瓶中加入 0.56g 购自 Rohm 和 Haas 公司的 Amberlite® IRC-718 离子交换树脂并进一步混合溶液 5 小时。通过过滤除去树脂。将聚合物沉积到 100mL 的甲醇中并通过过滤回收。沉积的聚合物用 25mL 的甲醇清洗并在真空箱中 60°C 干燥 18 小时。回收得到 1.80g (47% 产率) 的干燥聚合物。

[0133] 实施例 6

[0134] (聚合物合成)

[0135] 以下列方式从癸基降冰片烯 / 缩甘油基甲醚降冰片烯 / 叔丁基酯降冰片烯制备合成 65/25/10 共聚物。所有的玻璃器皿在 160°C 干燥 18 小时。将干燥玻璃器皿转移到烘箱中然后将反应容器放置到烘箱内。将甲苯 (750g), 癸基降冰片烯 (56.2g, 0.24mol), 缩甘油基甲醚降冰片烯 (16.6, 0.091mol) 和叔丁基酯降冰片烯 (7.17g, 0.088mol) 添加到 1L 反应容器中。然后从烘箱取出反应容器并且连接到干燥氮气。然后通过将氮气流通过溶液 30 分钟对反应介质脱气。在烘箱内, 将 1.80g (4.1mmol) 的双(甲苯)双(全氟苯基)镍催化剂溶于 8ml 甲苯中, 吸入 10ml 的注射器中, 从烘箱取出并注入反应器中。反应在 20°C 搅拌 1 小时。在这时候向反应容器中加入 180g 的 Amberlite® IRC-718 离子交换树脂并在室温下搅拌反应 5 小时。过滤溶液除去树脂然后通过加入到 3L 的甲醇中沉积聚合物。通过过滤回收固体聚合物并在 60°C 的真空箱中过夜干燥。干燥后收集到 74.0g 的干燥聚合物 (92.5% 的转化率)。Mw = 122, 208 Mn = 50, 743, PDI = 2.41。

[0136] 实施例 7

[0137] (聚合物合成)

[0138] 以下列方式从己基降冰片烯 / 缩甘油基甲醚降冰片烯 / 叔丁基酯降冰片烯制备合成 65/25/10 共聚物。所有的玻璃器皿在 160°C 下干燥 18 小时。将干燥玻璃器皿转移到烘箱中然后将反应容器放置到烘箱内。将甲苯 (750g), 己基降冰片烯 (51.39g, 0.288mol), 缩甘油基甲醚降冰片烯 (19.98g, 0.11mol) 和叔丁基酯降冰片烯 (8.62g, 0.044mol) 添加到 1L 反应容器中。然后从烘箱取出反应容器并且连接到干燥氮气。然后通过将氮气流通过溶液 30 分钟对反应溶液脱气。在烘箱内, 将 2.16g (4.9mmol) 的双(甲苯)双(全氟苯基)镍催化剂溶于 8ml 甲苯中, 吸入 10ml 的注射器中, 从烘箱取出并注入反应器中。在 20°C 搅拌反应 1 小时。在这时候向反应容器中加入 180g 的 Amberlite® IRC-718 离子交换树脂并在室温下搅拌反应 5 小时。过滤溶液除去树脂然后通过加入到 3L 的甲醇中沉积聚合物。通过过滤回收固态聚合物并在 60°C 的真空箱中整夜干燥。干燥后收集到 69.8g 的干燥聚合物 (87.2% 的转化率)。Mw = 127, 866 Mn = 51, 433, PDI = 2.48。

[0139] 实施例 8

[0140] (聚合物合成)

[0141] 本实施例描述了从癸基降冰片烯 / 缩甘油基甲醚降冰片烯 / 三乙氧基甲硅烷基降冰片烯制备 40/55/5 共聚物。所有的玻璃器皿在 160°C 干燥 18 小时。将干燥玻璃器皿

转移到烘箱中然后将反应容器放置到烘箱内。向反应容器中添加乙酸乙酯 (280g), 环己烷 (280g), 癸基降冰片烯 (34.7g, 0.16mol), 缩甘油基甲醚降冰片烯 (39.6, 0.22mol) 和三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (2.56g, 0.01mol)。然后从烘箱取出反应容器并且连接到干燥氮气。然后通过将氮气流通过溶液 30 分钟对反应溶液脱气。在烘箱内, 将 1.92g (4.0mmol) 的双(甲苯)双(全氟苯基)镍催化剂溶于 15ml 甲苯中, 吸入 25ml 的注射器中, 从烘箱取出并注入反应器中。在 20°C 搅拌反应 5 小时。在这时候将 1.93g 8-羟基喹啉 (8-HQ) 加入反应容器中并在室温下搅拌反应 18 小时。用甲醇 (5x200mL) 除去 8-HQ/ 镍螯合物。向反应容器中添加 50g 的 Amberlite® IRC-718 离子交换树脂并在室温下搅拌溶液过夜。通过过滤除去树脂粒并通过加入到甲醇中沉积聚合物。通过过滤回收固态聚合物并在 60°C 的真空箱中干燥过夜。干燥后收集到 55.0g 的干燥聚合物 (76% 的转化率)。聚合物的 $M_w = 174,000$ 和 $M_n = 60,000$ 道尔顿。多分散指数是 2.9。

[0142] 实施例 9

[0143] (制备光刻组合物)

[0144] 利用实施例 2 中获得的 256.5g 的聚合物制备聚合物溶液。将聚合物加入到 1-升广口玻璃瓶中并添加 313.5g 的电子级 1,3,5-三甲基苯。用 Teflon® 聚乙烯盖子密封瓶子而且通过以 50rpm 旋涂瓶子 18 小时均匀地分散聚合物。聚合物溶液滤过 0.45 微米的 Teflon® 过滤器除去任一颗粒物质。本操作是在 1000 等级的清洁室的层流净化罩中进行的。将过滤的聚合物溶液收集在 1000 等级的清洁室瓶子中。通过重量分析确定聚合物的最后浓度为 45.0wt. %。将 20.0g 的聚合物溶液称在 50-ml 的琥珀清洁瓶中。所有的添加剂分别地称量到 10-ml 烧杯中然后溶于 5.0g 的苯甲醚中。添加剂封装包括获得自 Rhodia 的 Rhodorsil® PI 2074 (4-甲基苯基-4-(1-甲基乙基)苯基四(五氟苯基)硼酸碘盐)。(0.2757g, 2.71×10^{-4} mol), 从 Lambson 集团公司获得的 SpeedCure® CPTX 1-氯基-4-丙氧基-9H-噻吨酮 (0.826g, 0.271mmol), 吩噻嗪 (Aldrich 化学公司) (0.054g, 0.271mmol), 和从 Ciba 精制化学药品获得的 Irganox® 1076 抗氧化剂 (3,5-二-特丁基-4-羟基肉桂酸酯)。(0.1378g, 2.60×10^{-4} mol)。将物质溶于 5.0g 的苯甲醚中并在将其加入聚合物溶液时将溶液滤过 0.22 微米的针筒式过滤器。以 50rpm 的速度旋转溶液 18 小时以将添加剂分散在聚合物溶液中。

[0145] 实施例 10

[0146] (制备光刻组合物)

[0147] 将实施例 2 中获得的 256.5g 聚合物用于制备实施例 9 所述的聚合物的 45 重量% 的 1,3,5-三甲基苯溶液。20.0g 的聚合物溶液 (45.0wt. % 固形物) 称重到 50-ml 的琥珀清洁瓶中。将制剂添加剂分别称到 10-ml 烧杯中然后溶于 5.0g 的苯甲醚中。添加剂是 Rhodorsil® 2074 (4-甲基苯基-4-(1-甲基乙基)碘代苯四(五氟苯基)硼酸盐) (0.184g, 0.181mmol), 异丙基-9H-噻吨-9-酮 (First Cure ITX Albemarle 0.046g, 0.181mmol), 吩噻嗪 (Aldrich Chemical Co. 0.036g, 0.181mmol) 和 Irganox® 1076 抗氧化剂 (CIBA 精制化学药品) (0.1378g, 2.60×10^{-4} mol)。将物质溶于 5.0g 的苯甲醚中并在将其加入聚合物溶液时将溶液滤过 0.22 微米的针筒式过滤器。以 50rpm 的速度旋转溶液 18 小时以将添加剂分散在聚合物溶液中。

[0148] 实施例 11

[0149] (制备光刻组合物)

[0150] 利用实施例 2 中获得的 228.0g 的聚合物制备聚合物溶液。将聚合物加入到 1-升广口玻璃瓶中并添加 342.0g 的十氢萘。用 Teflon® 聚乙烯盖子密封瓶子而且通过 50rpm 旋涂瓶子 18 小时均匀地分散聚合物。聚合物溶液滤过—0.45 微米的 Teflon® 过滤器除去任一颗粒物质。本操作是在 1000 等级的清洁室的层流净化罩中进行的。过滤的聚合物溶液收集在干净的 (0 颗粒大于 0.5 微米—Eagle Pitcher 公司) 玻璃瓶中。通过重量分析确定聚合物的最后浓度为 40.0wt%。20.0g 的聚合物溶液称重到 50-ml 的琥珀清洁瓶中。将所有的添加剂分别称到 10-ml 烧杯中然后溶于 5.0g 的苯甲醚中。添加剂封装包括从 Rhodia 获得的 Rhodorsil® 2074(4-甲基苯基-4-(1-甲基乙基)苯基四(五氟苯基)硼酸碘盐。(0.2757g, 2.71×10^{-4} mol), 异丙基-9H-噻吨-9-酮 (First Cure ITX Albemarle 0.046g, 0.181mmol), 吩噻嗪 (Aldrich Chemical Co.) (0.054g, 0.271mmol) 和 Irganox® 1076 抗氧化剂 (3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯) (CIBA 精制化学药品) (0.1378g, 2.60×10^{-4} mol)。将物质溶于 5.0g 的苯甲醚中并在将其加入聚合物溶液时将溶液滤过—0.22 微米的针筒式过滤器。以 50rpm 的速度旋转溶液 72 小时以将添加剂分散在聚合物溶液中。

[0151] 实施例 12

[0152] (制备光刻组合物)

[0153] 如实施例 9 所述制备聚合物溶液。包含实施例 1 合成的聚合物的 20.0g 的聚合物溶液 (45.0wt.% 固形物) 称重到 50-ml 的琥珀清洁瓶中。将制剂添加剂分别称到 10-ml 烧杯中然后溶于 5.0g 的苯甲醚中。添加剂是 Rhodorsil® PI 2074(4-甲基苯基-4-(1-甲基乙基)苯基四(五氟苯基)硼酸碘盐) (0.184g, 0.181mmol), 异丙基-9H-噻吨-9-酮 (First Cure ITX 0.046g, 0.181mmol), 吩噻嗪 (Aldrich Chemical Co. 0.036g, 0.181mmol) 和 Irganox® 1076 抗氧化剂 (CIBA 精制化学药品) (0.1378g, 2.60×10^{-4} mol)。将物质溶于 5.0g 的苯甲醚中并在将其加入聚合物溶液时将溶液滤过—0.22 微米的针筒式过滤器。以 50rpm 的速度旋转溶液 18 小时以将添加剂分散在聚合物溶液中。

[0154] 实施例 13

[0155] (制备光刻组合物)

[0156] 如实施例 11 所述制备聚合物溶液。包含实施例 2 合成的聚合物的 20.0g 的聚合物溶液 (40.0wt.% 固形物) 称重到 50-ml 的琥珀清洁瓶中。将制剂添加剂分别称到 10-ml 烧杯中然后溶于 5.0g 的苯甲醚中。添加剂是 Rhodorsil® PI 2074(4-甲基苯基-4-(1-甲基乙基)苯基四(五氟苯基)硼酸碘盐) (0.184g, 0.181mmol), 异丙基-9H-噻吨-9-酮 (FirstCure 0.046g, 0.181mmol), 吩噻嗪 (Aldrich Chemical Co. 0.036g, 0.181mmol), Irganox® 1076 抗氧化剂 (CIBA 精制化学药品) (0.1378g, 0.26mmol) 和 3-缩甘油氧化丙基三甲氧基硅烷 (Sigma--Aldrich) (0.4595g, 1.94mmol)。将物质溶于 5.0g 的苯甲醚中并在将其加入聚合物溶液时将溶液滤过—0.22 微米的针筒式过滤器。以 50rpm 的速度旋转溶液 18 小时以将添加剂分散在聚合物溶液中。

[0157] 实施例 14

[0158] (制备光刻组合物)

[0159] 如实施例 9 所述制备聚合物溶液。包含实施例 1 合成的聚合物的 20.0g 的聚合物

溶液 (45.0wt. % 固形物) 称重到 50-ml 的琥珀清洁瓶中。将制剂添加剂分别称到 10-ml 烧杯中然后溶于 5.0g 的苯甲醚中。添加剂是 DTBPI-TF 双 (4-叔丁基苯基) 三氟甲磺酸碘盐 (PAG) (0.2757g, 5.08×10^{-4} mol) (Toyo Gosei Kogyo Tokyo), 9-甲氧基蒽 (感光剂) (0.1378g, 6.62×10^{-4} mol) 和 Irganox ® 1076 抗氧化剂 (0.1378g, $2. \times 10^{-4}$ mol) (CIBA 精制化学药品)。将物质溶于 5.0g 的 1,3,5-三甲基苯中并在将其加入聚合物溶液时将溶液滤过 0.22 微米的针筒式过滤器。以 50rpm 的速度旋转溶液 18 小时以将添加剂分散在聚合物溶液中。

[0160] 实施例 15

[0161] (聚合物组合物的制剂)

[0162] 如实施例 9 所述制备聚合物溶液。包含实施例 2 合成的聚合物的 72.81g 的聚合物溶液 (45.0wt% 溶液) 称重到 100ml 的琥珀清洁瓶中。将制剂添加剂分别称到 10-ml 烧杯中然后溶于 5.0g 的苯甲醚中。添加剂是 Rhodorsil ® PI 2074 (4-甲基苯基-4-(1-甲基乙基)苯基四(五氟苯基)硼酸碘盐) (1.6251g, 1.587mmol), 1-氯-4-丙氧基 9H-噻吨酮 (SpeedCure CPTX 0.4837g, 1.587mmol) 和 Irganox ® 1076 抗氧化剂 (CIBA 精制化学药品) (0.1378g, 2.60x10mol)。将物质溶于 5.0g 的苯甲醚中并在将其加入聚合物溶液时将溶液滤过 0.22 微米的针筒式过滤器。向这种溶液中加入反应溶剂 1,4-环己烷基二甲醇二乙烯醚 (3.205g, 0.166mol)。以 50rpm 的速度旋转溶液 18 小时以将添加剂分散在聚合物溶液中。

[0163] 实施例 16

[0164] (光刻组合物的映射)

[0165] 2.5g 等分的实施例 9 描述的组合物吸到 Eppendorf 移液管中并涂敷到 4 英寸硅片上。利用 CEE 1000CB 晶片旋涂装置在 500rpm 旋涂硅片 10 秒, 然后在 1000rpm 旋涂 60 秒。晶片放置在 100°C 的加热板上加热 10 分钟使剩余溶剂闪蒸除去。晶片反映射 (imagewise) 曝光于 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的 365nm 辐射, 穿过 AB M 掩模光刻机上形成图案的镀铬玻璃掩模。晶片在 100°C 的 Despatch 氮气炉受热 20 分钟以使在聚合物膜的曝光区域进行交联反应。通过在基于萘二烯的 20mL 的溶剂中搅拌晶片 60 秒显示图案, 在 3000rpm 旋涂晶片 60 秒除去溶剂浆然后用异丙醇对晶片喷雾 10 秒对图案定影。然后将晶片放置到 Despatch LND 氮气炉中并在 200°C 烧固以进行完全的交联反应。

[0166] 实施例 17

[0167] (光刻组合物的映射)

[0168] 将 2.5g 等分的实施例 11 描述的组合物吸入 Eppendorf 移液管并应用到 4 英寸硅片上。利用 CEE 1000CB 晶片旋涂装置在 500rpm 旋涂硅片 10 秒, 然后在 1000rpm 旋涂 40 秒。晶片放置于 120°C 的加热板上热以闪蒸除去剩余溶剂。晶片反映射曝光于 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的 365nm 辐射, 穿过 AB M 掩模光刻机上形成图案的镀铬玻璃掩模。晶片在 115°C 的 Despatch 氮气炉受热 15 分钟以使在聚合物膜的曝光区域进行交联反应。通过在基于萘二烯的 20mL 的溶剂中搅拌晶片 60 秒显示图案, 在 3000rpm 旋涂晶片 60 秒除去溶剂浆然后用异丙醇对晶片喷雾 10 秒对图案定影。然后晶片放置在 Despatch 氮气炉中并在 160°C 的烘烤 60 分钟以进行完全的交联反应。

[0169] 实施例 18

[0170] (光刻组合物的映射)

[0171] 将 2.5g 等分的实施例 14 描述的组合物吸入 Eppendorf 移液管并应用到 4 英寸硅片上。利用 CEE 1000CB 晶片旋涂装置在 500rpm 旋涂硅片 10 秒,然后在 1000rpm 旋涂 60 秒。晶片放置于 100°C 的加热板上加热 10 分钟以闪蒸除去剩余溶剂。晶片反射曝光于 500mJ/cm² 的 365nm 辐射,穿过 AB M 掩模光刻机上形成图案的镀铬玻璃掩模。晶片在 100°C 的 Despatch 氮气炉受热 20 分钟以使在聚合物膜的曝光区域进行交联反应。通过在基于萘二烯的 20mL 的溶剂中搅拌晶片 60 秒显示图案,在 3000rpm 旋涂晶片 60 秒除去溶剂浆然后用异丙醇对晶片喷雾 10 秒对图案定影。然后晶片放置在 Despatch 氮气炉中并在 200°C 烘烤以进行完全的交联反应。

[0172] 实施例 19

[0173] (光刻组合物的映射)

[0174] 将氮氧化硅涂敷的 4 英寸硅片在 March CS-1701 活性离子蚀刻元件上利用 50/50 氟/氧气混合物,在 300mtorr 压力以及 300W 功率下等离子处 30 秒。将洁净的晶片置于 CEE 1000CB 晶片旋涂站的转盘上并用 10ml 等分的增粘剂溶液(3-氨基丙基三乙氧基甲硅烷)(5 重量%的乙醇/去离子水溶液 95/5)覆盖。晶片保持静止(0rpm)60 秒并在 3500rpm 旋涂 60 秒以除去多余的溶液。在 130°C 的加热板上烧固晶片 30 分钟,移开加热板,用乙醇清洗 15 秒然后在 100°C 干燥 10 分钟。2.5g 等分的实施例 9 描述的抗蚀性组合物吸收到 Eppendorf 移液管中并应用到 4 英寸硅片上。利用 CEE 1000CB 晶片旋涂装置在 500rpm 旋涂硅片 10 秒,然后在 1000rpm 旋涂 60 秒。晶片放置于 100°C 的加热板上加热 10 分钟以闪蒸除去剩余溶剂。晶片反射曝光于 500mJ/cm² 的 365nm 辐射,穿过 AB M 掩模光刻机上形成图案的镀铬玻璃掩模。晶片在 100°C 的 Despatch 氮气炉受热 20 分钟以使在聚合物膜的曝光区域进行交联反应。通过在基于萘二烯的 20mL 的溶剂中搅拌晶片 60 秒显示图案,在 3000rpm 旋涂晶片 60 秒除去溶剂浆然后用异丙醇对晶片喷雾 10 秒对图案定影。然后晶片放置在 Despatch 氮气炉中并在 200°C 烘烤以进行完全的交联反应。

[0175] 实施例 20

[0176] (光刻组合物的映射)

[0177] 将 2.5g 等分的实施例 13 描述的组合物吸入 Eppendorf 移液管并应用到 4 英寸硅片上。利用 CEE 1000CB 晶片旋涂装置在 500rpm 旋涂硅片 10 秒,然后在 1000rpm 旋涂 40 秒。晶片放置于 120°C 的加热板上加热 5 分钟以闪蒸除去剩余溶剂。晶片反射曝光于 500mJ/cm² 的 365nm 辐射,穿过 AB M 掩模光刻机上形成图案的镀铬玻璃掩模。晶片在 115°C 的 Despatch 氮气炉受热 15 分钟以使在聚合物膜的曝光区域进行交联反应。通过在基于萘二烯的 20mL 的溶剂中搅拌晶片 60 秒显示图案,在 3000rpm 旋涂晶片 60 秒除去溶剂浆然后用异丙醇对晶片喷雾 10 秒对图案定影。然后晶片放置在 Despatch 氮气炉中并在 160°C 烘烤 60 分钟以进行完全的交联反应。

[0178] 实施例 21

[0179] (喷雾显影)

[0180] 在本实施例中,配制抗蚀性组合物并利用实施例 19 描述的相同的程序,成分和量进行映射。通过用基于萘二烯的显影剂对晶片喷雾 60 秒然后用异丙醇喷雾 10 秒对图案进行显影。如上所述在 200°C 固化样品。

[0181] 实施例 22

[0182] 本实施例描述拉本发明组合中含有的聚合物可以在低于聚合物 T_g 的温度下进行固化。如实施例 19 所示配制,映射并对组合物进行显影。在 160°C 的 Despatch LND 氮气炉中进行终烧固 1 小时。制剂中含有的聚合物通过 DMA 测定的 T_g 为 180°C。烧固后聚合物显示出大约 255°C 的 T_g。

[0183] 实施例 23

[0184] 如实施例 15 所示配制,映射并抵抗蚀性组合物进行显影。然后将整个聚合物膜以非反映的方式曝光于 500MJ/cm² 的 365nm 紫外辐射以诱导任何未反应环氧基的其它交联。在 120°C 的 Despatch LND 氮气炉中进行终烧固 2 小时。固化后,聚合物显示出大约 257°C 的 T_g。

[0185] 实施例 24

[0186] (光刻组合物的映射)

[0187] 在本实施例中,如实施例 15 所述制备组合物。利用实施例 19 所述的相同方法映射并对光刻聚合物组合物进行显影。通过用基于萘二烯的显影剂对晶片喷雾 60 秒然后用异丙醇喷雾 10 秒对图案进行显影。然后将映射并显影的聚合物样品曝光于 500MJ cm² 的 365nm UV 辐射。样品在 120°C 的 Despatch LND 氮气炉中固化 1 小时。

[0188] 实施例 25

[0189] 在本实施例中,将实施例 9 描述的组合物应用于下列的硅片中。将晶片置于平坦的水平桌子上并用胶纸带固定就位。带有 12mil (300 微米) 极小缺口的刮刀放置在于晶片相邻处。将 15ml 的溶液应用于晶片的边缘。将刮刀牵引穿过晶片将溶液均匀地涂抹在晶片表面。将晶片放置于设定于 90°C 的氮气炉中并干燥 45 分钟。然后将晶片反映于 500mJ/cm² 的 365nm 紫外辐射穿过一镀铬的玻璃掩模。然后将晶片放回到氮气炉并在 90°C 烧固 20 分钟以进行交联反应。通过用基于萘二烯的显影剂溶剂对晶片喷雾 90 秒对图案进行显影。用异丙醇漂洗薄膜 15 秒对映射定影。在薄膜中形成 300 微米直径的圆形微孔。

[0190] 实施例 26

[0191] (光刻组合物的映射)

[0192] 在本实施例中,实施例 9 中制备的组合物被应用于两个氮氧化硅涂敷的硅片并以实施例 16 所述的方式反映曝光于 500MJ/cm² 的 365nm 辐射。然后曝光的晶片进行如下加工:

[0193]

晶片号	烘烤温度	烘烤时间
1	90°C	20 分钟
2	120°C	15 分钟

[0194] 然后通过用基于萘二烯的显影剂对晶片喷雾 60 秒然后用异丙醇漂洗 10 秒对图案定影。然后在 160°C 的氮气炉中烘烤晶片 1 小时以完成交联反应。在介电薄膜中显影出 300 微米直径的圆形微孔。使晶片断裂以便进行扫描电子显微镜检查。通过 SEM 映射,测量 300 微米微孔的侧壁的倾角并记录如下:

[0195]

晶片号	侧壁倾角
1	78.4°
2	60.8°

[0196] 在聚合物组合物作为介电层的应用中,必须打开微孔使电源接头铺设在有效集成

电路片和连接 IC 的基质之间。这些互联的最佳可靠度性能是当微孔开口占据倾斜侧壁导致通过微孔的金属线中积聚低机械应力的时候实现。在本发明组合中,这种倾斜侧壁是缩小产品,约为烧固阶段抗蚀性组合物的 40-50%。这种抗蚀性组合物的独有特性是即使烧固期间观察到最小约 10%的收缩率还是可以获得倾斜的微孔侧壁。

[0197] 实施例 27

[0198] (光刻组合物的映射)

[0199] 将实施例 4 中获得的 5g 聚合物溶于 5g 电子级 1,3,5-三甲基苯中。旋转溶液 18 小时溶解聚合物。聚合物溶液滤过 0.45micron 的微孔过滤器除去任何微粒。向溶液中添加 0.15g(0.148mmol) 的 Rhodorsil® 2074 光引发剂和 0.75g(2.4mmol) 的 Speedcure® CTPX(Lambson 集团有限公司)。旋转溶液 18 小时完全地分散感光化合物。用 2.5g 的聚合物溶液旋涂 1 英寸氮化硅晶片。产生的涂层通过在 100°C 的加热板上加热 10 分钟进行软烘烤。通过将其反映射曝光于 500MJ/cm² 的 365nm(I 线路) 辐射通过镀铬的玻璃掩模在薄膜上形成图案。产生的聚合物膜图案通过在 100°C 的氮气炉中加热 20 分钟得以加强。通过用萘二烯对薄膜喷雾 60 秒对图案显影以将未曝光的薄膜区域溶解。然后用异丙醇漂洗湿膜 15 秒。。在 200°C 的氮气氛下对薄膜固化 60 分钟。

[0200] 实施例 28

[0201] (光刻组合物的映射)

[0202] 在本实施例中,利用实施例 26 相同的方法,成分和量对组合物进行配制,映射和显影,除了实施例 4 中合成的聚合物用作光刻材料。

[0203] 实施例 29

[0204] (光刻组合物的映射)

[0205] 在本实施例中,利用实施例 27 相同的方法,成分和量对组合物进行配制,映射和显影,除了实施例 7 中合成的聚合物用作光刻材料。

[0206] 实施例 30

[0207] (光刻组合物的映射)

[0208] 在 4 英寸直径的氮化硅晶片上进行从实施例 9 获得的聚合物配制并模铸的聚合物薄膜映射。晶片用氯仿,甲醇,去离子水,和异丙醇连续清洗(每个 30 秒)。每一溶剂吸液从聚乙烯洗瓶中释放出来。

[0209] 实施例 31

[0210] (光刻组合物的映射)

[0211] 将实施例 9 获得的聚合物(25g)溶于 30.5g 的 1,3,5-三甲基苯(Aldrich Chemical 公司)中以获得以聚合物和溶剂的总量计 45% 的固体浓度。称量 0.50g(0.92mmol) 的 DtBPI-TF 双(叔丁基苯基)三氟甲磺酸碘盐 PAG(Toyo Gosei Co. Ltd.) 和 0.25g(1.2mmol) 的 9-甲氧基蒽并溶于 5ml 的 1,3,5-三甲基苯。通过一 0.22 的微针筒式过滤器过滤产生的溶液。包含感光化合物的溶液旋转 18 小时以完全分散组分。

[0212] 通过将 2.5g 的溶液分散在晶片表面上将聚合物溶液应用于洁净的晶片。然后在 500rpm 旋涂硅片十秒,然后在 1000rpm 另外旋涂 60 秒。晶片在 100°C 的加热板上软烘烤 10 分钟除去剩余溶剂。将模铸的聚合物薄膜反映射曝光于 500mJ/cm² 的 365nm 辐射穿过一镀铬金属板的玻璃掩模。通过在氮气气氛中的 100°C 的对流烘箱中热烘烤晶片 20 分钟进行固

化。然后对图案显影用基于萘二烯的显影剂溶液搅拌晶片 60 秒。在 3000rpm 旋转晶片去掉溶剂并部分干燥样品。然后将显影的薄膜浸入异丙醇并在 100℃ 的加热板上加热 60 秒。通过该程序 300 微米直径的环形微孔通过薄膜开口。然后在氮气气氛中在 200℃ 的对流烘箱中固化产生的图案薄膜 1 小时以进行环氧交联基的固化。

[0213] 实施例 32

[0214] (光刻组合物的映射)

[0215] 配制包含 45% 类似于实施例 30 中组合物的 45% 固形物的聚合物溶液,除了使用包含从癸基降冰片烯 / 缩甘油基甲醚降冰片烯聚合的重复单元的 70/30 共聚物。将溶剂漂清的氮化硅晶片曝光于由 13.56MHz 的 Seren R600 驱动的 March CS-1701 R. I. E. 等离子电蚀刻器中的氧 / 氩等离子体 (50/50) 60 秒。然后将蚀刻晶片安装在 Brewer Science Model 100CB 旋涂器的旋压夹头上。将增粘剂溶液 (通过将 10ml 等分的 3- 氨基三乙氧基甲硅烷溶解于 200ml 的乙醇 / 去离子水 (95/5) 溶液中并在室温下硬化 1 小时), 通过在晶片表面上搅拌 15ml 的溶液并保持晶片静止 60 秒而应用于晶片。然后在 3500rpm 旋转晶片 60 秒。在第一个十五秒的旋转周期用 50ml 的乙醇 / 水 (95/5) 溶液清洗晶片表面。然后在 100℃ 的加热板上干燥晶片 60 秒。通过将 2g 的溶液分散在静止晶片表面上而将溶液应用于处理的晶片。然后在 500rpm 旋转晶片 10 秒, 然后在 1500rpm 另外旋转 40 秒。将晶片转到加热板以在 100℃ 软烘烤 20 分钟以除去剩余溶剂。通过轮廓测定法测量产生的聚合物膜并得到 25 微米厚度。通过将聚合物膜曝光于 500mJ/cm² 的 365nm 紫外辐射穿过一喷镀金属掩模以形成图案。通过将晶片在氮气气氛的 100℃ 的对流烘箱中热烘烤 20 分钟形成图案。用基于萘二烯的显影剂溶剂对薄膜喷雾 60 秒使图案显影。然后用异丙醇漂洗湿膜并通过在 100℃ 的加热板上加热 60 秒进行干燥。显影的图案产生 50 到 300 μ M 的微孔开口使分辨率降至 2 : 1 的微孔直径 : 膜厚度比。然后将形成图案的薄膜在氮气气氛的 200℃ 对流烘箱中固化 1 小时以使环氧交联基的固化完成。

[0216] 实施例 33

[0217] (光刻限定组合物的映射)

[0218] 将实施例 32 中使用的相同组合物用于氮化硅晶片并利用实施例 32 描述的相同的程序进行映射,除了用不同增粘剂处理晶片。按照聚酰亚胺材料的加工原理,将 2- 微米厚的光敏聚酰亚胺 (从 HD Microsystems 获得的 PI 2771) 层应用于晶片表面,形成图案,显影并固化。采用 96sccm/ 秒的进料速度将晶片曝光于氧 / 氩等离子 (50/50 进料率) 60 秒。形成图案,显影并且固化的涂层包含分辨率降至微孔直径 : 膜厚度比为 2 : 1 的 50 到 300 μ M 的微孔开口。

[0219] 本发明已根据其优选实施方案的具体详述进行了描述。不应该将这种详述理解为本发明范围的限制并在某种程度上应将其归入附属权利要求的范围内。