

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
G03F 7/023
C08G 8/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98810741.4

[45] 授权公告日 2004 年 3 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1142463C

[22] 申请日 1998.9.16 [21] 申请号 98810741.4
[30] 优先权
[32] 1997. 9. 29 [33] US [31] 08/939,451
[86] 国际申请 PCT/EP98/05878 1998.9.16
[87] 国际公布 WO99/17166 英 1999.4.8
[85] 进入国家阶段日期 2000.4.28
[71] 专利权人 克拉里安特国际有限公司
地址 瑞士穆腾茨
[72] 发明人 M·D·拉曼 S·F·瓦纳特
M·M·库克 D·S·麦克肯兹
S·S·狄克斯特
审查员 李晓娜

[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
代理人 陈季壮

权利要求书 3 页 说明书 22 页

[54] 发明名称 分级酚醛清漆树脂共聚物的生产方法

[57] 摘要

本发明提供了一种成膜分级酚醛清漆树脂共聚物的生产方法，其中所述的酚醛清漆树脂共聚物在光刻胶组合物中显示出快速的感光速度和优异的性能。另外，本发明还提供根据所述分级酚醛清漆树脂共聚物生产光刻胶组合物的方法，以及使用所述光刻胶组合物生产半导体装置的方法。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种成膜酚醛清漆树脂溶液的生产方法, 包括如下步骤:

a) 在酸性催化剂存在下甲醛与一种或多种酚类化合物缩合反应的过程中加入多羟基苯与酮或醛的预合成聚合物, 并借此生产出酚醛清漆树脂嵌段共聚物, 其中含有作为嵌段共聚物一部分而结合的多羟基苯/酮或醛部分;

b) 通过除去未反应的甲醛或酚类化合物单体, 而分离出得自 a) 的酚醛清漆树脂嵌段共聚物;

c) 向得自 b) 的酚醛清漆树脂嵌段共聚物中添加水溶性有机极性溶剂, 以提供 15% 至 40% 重量共聚物的溶液, 然后, 以水溶性有机极性溶剂与去离子水之比从 1:10 至 10:1 的比例添加去离子水; 并借此沉淀出酚醛清漆树脂嵌段共聚物并提供残留未反应酚类化合物, 低分子量酚醛清漆树脂, 以及无用的单体和低聚物的溶液;

d) 除去得自 c) 的残留溶液;

e) 将水溶性有机极性溶剂添加至得自 c) 的沉淀的酚醛清漆树脂中并借此提供 15% 至 40% 重量酚醛清漆树脂嵌段共聚物的溶液; 然后, 以水溶性有机极性溶剂与去离子水之比从 1:10 至 10:1 的比例添加去离子水; 并借此再次沉淀出酚醛清漆树脂嵌段共聚物; 然后除去残留溶液;

f) 将得自 e) 的酚醛清漆树脂嵌段共聚物沉淀物溶解于光刻胶溶剂中, 然后, 如通过真空和低温蒸馏除去任何残留的去离子水和水溶性有机极性溶剂, 并借此生产出在所述光刻胶溶剂中的成膜、分级酚醛清漆树脂嵌段共聚物的溶液。

2. 权利要求 1 的方法, 其中所述的酸性催化剂为草酸, 马来酸, 马来酸酐, 硫酸或对甲苯磺酸。

3. 权利要求 1 的方法, 其中水溶性有机极性溶剂为丙酮或 C_1-C_3 烷醇。

4. 权利要求 1 的方法, 其中光刻胶溶剂为一氧一羧酸酯。

5. 权利要求1的方法, 其中多羟基苯/酮或醛的用量为酚醛清漆树脂嵌段共聚物的1-10%。

6. 一种具有优异平版印刷性能的正性光刻胶组合物的生产方法, 包括如下步骤:

权利要求1定义的步骤a)-f), 以及

g) 提供 1), 2) 和 3) 的混合物, 借此形成光刻胶组合物; 其中 1) 是使光刻胶组合物光敏化的光敏组分, 用量为 1-10% 重量; 2) 是得自用量为 40-50% 重量的 f) 的成膜分级的酚醛清漆树脂嵌段共聚物溶液; 以及 3) 是用量为 40-50% 重量的辅加的光刻胶溶剂。

7. 权利要求6的方法, 其中所述的酸性催化剂为草酸, 马来酸, 马来酸酐, 硫酸或对甲苯磺酸。

8. 权利要求6的方法, 其中水溶性有机极性溶剂为丙酮或 C_1-C_3 烷醇。

9. 权利要求6的方法, 其中光刻胶溶剂为一氧一羧酸酯。

10. 权利要求6的方法, 其中多羟基苯/酮或醛的用量为酚醛清漆树脂嵌段共聚物的1-10%。

11. 一种用正性光刻胶组合物涂布基材在基材上产生感光图像的半导体装置的生产方法, 所述方法包括:

权利要求1中定义的步骤a)至f),

g) 提供 1), 2) 和 3) 的混合物, 借此形成光刻胶组合物; 其中 1) 是使光刻胶组合物光敏化的光敏组分, 用量为 1-10% 重量; 2) 是得自用量为 40-50% 重量的 f) 的成膜分级的酚醛清漆树脂溶液; 以及 3) 是用量为 40-50% 重量的辅加的光刻胶溶剂;

h) 用得自 g) 的光刻胶组合物涂布基材;

i) 对得自 h) 的涂布基材进行加热处理, 直至基本上除去所有光刻胶溶剂为止; 使光敏组合物进行成像曝光, 并用一种含水碱性显影剂除去所述组合物的成像曝光区域; 就在除去步骤之前或之后, 还可以非强制性地对基材进行烘烤。

12. 权利要求11的方法, 其中所述的酸性催化剂为草酸, 马来酸, 马

来酸酐, 硫酸或对甲苯磺酸。

13. 权利要求 11 的方法, 其中水溶性有机极性溶剂为丙酮或 C_1-C_3 烷醇。

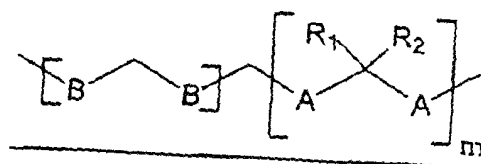
14. 权利要求 11 的方法, 其中光刻胶溶剂为一氧一羧酸酯。

15. 权利要求 11 的方法, 其中多羟基苯/酮或醛的用量为酚醛清漆树脂嵌段共聚物的 1-10%。

16. 权利要求 1, 6 或 11 的方法, 其中在步骤 a) 中, 所述多羟基苯是间苯二酚, 2-甲基间苯二酚, 5-甲基间苯二酚, 2, 5-二甲基间苯二酚或连苯三酚。

17. 权利要求 1, 6 或 11 的方法, 其中在步骤 a) 中, 一种或多种酚化合物是一种或多种间甲酚, 对甲酚, 邻甲酚, 2, 4-二甲基苯酚, 2, 5-二甲基苯酚, 2, 3-二甲基苯酚, 2, 6-二甲基苯酚, 3, 5-二甲基苯酚, 3, 4-二甲基苯酚, 2, 3, 5-三甲基苯酚或 3, 4, 5-三甲基苯酚。

18. 权利要求 1, 6 或 11 的方法, 其中由步骤 a) 得到的酚醛清漆树脂嵌段共聚物具有以下结构:



其中 A 是连苯三酚, 间苯二酚, 2-甲基间苯二酚, 5-甲基间苯二酚, 2, 5-二甲基间苯二酚; R_1 是氢原子; R_2 是氢原子或 C_1-C_3 烷基; B 是由甲醛和一种或多种甲酚缩合得到的酚醛清漆树脂, 所述甲酚选自间甲酚, 对甲酚, 邻甲酚, 2, 4-, 2, 5-, 2, 3-, 2, 6-, 3, 5-, 或 3, 4-二甲基苯酚, 2, 3, 5-或 3, 4, 5-三甲基苯酚; 一种或多种羟基苯选自间苯二酚, 2-甲基间苯二酚, 5-甲基间苯二酚, 2, 5-二甲基间苯二酚或连苯三酚且 m 为该酚醛清漆树脂嵌段共聚物重量的 1-50%。

分级酚醛清漆树脂共聚物的生产方法

本发明涉及成膜分级酚醛清漆树脂的生产方法,以及所述酚醛清漆树脂在光敏正性感光胶中的使用方法;其中所述的酚醛清漆树脂在用作光刻胶的光敏组合物中显示出快速的感光速度。此外,本发明还涉及利用这些光敏组合物对基材的涂布方法,以及在所述基材上将这些光敏混合物进行涂布,成像和显影的方法。

在制造微型电子元件的微型平版印刷方法中,如在生产计算机芯片和集成电路时,使用光刻胶组合物。通常,在这些方法中,首先将光刻胶组合物薄膜的薄涂层施加至基材上,如用来制造集成电路的硅片上。然后,对涂布的基材进行烘烤,以便蒸发掉光刻胶组合物中的溶剂,并使涂层固着至基材上。接着,使基材的烘烤涂布表面进行成像照射曝光。

这种照射曝光将使涂布表面的曝光区发生化学变化。可见光,紫外光(UV),电子束以及 X-射线能是目前微型平版印刷方法中常用的照射类型。在所述成像曝光之后,用显影液对涂布基材进行处理,以便溶解并除去基材涂布表面的照射曝光区或未曝光区。

酚醛清漆树脂在液体光刻胶配方中常用作聚合成膜粘合剂。这些树脂通常通过甲醛和一种或多种多取代苯酚在酸性催化剂如草酸,马来酸,或马来酸酐的存在下的缩合反应而生产的。

在生产精密半导体装置中,除光刻胶涂层其它期望的功能性以外,就更快的感光速度和耐热性而言,提供质量优异的成膜酚醛清漆树脂变得越来越重要。

目前有两种光刻胶组合物,即负性光刻胶和正性光刻胶。当负性光刻胶组合物进行照射成像曝光时,照射曝光的光刻胶组合物的区域几乎不溶解于显影液中(例如发生交联反应),而光刻胶涂层未曝光区域相对地将溶解于所述显影液中。因此,利用显影液对负性光刻胶的曝光处

理将除去光刻胶涂层的未曝光区域,在涂层中产生负像,借此,裸露出其上沉积光刻胶组合物的下面基材表面的希望部分。

另一方面,照射曝光的光刻胶组合物的区域更溶于显影液中(例如发生重排反应),而光刻胶涂层未曝光区域相对地不溶于所述显影液中。因此,利用显影液对正性光刻胶的曝光处理将除去光刻胶涂层的曝光区域,在光刻胶涂层中产生正像,并且将裸露出下面基材表面的希望部分。

在所述显影操作之后,可以用基材蚀刻液或等离子气体等对部分未保护的基材进行处理。蚀刻液或等离子气体将蚀刻其中在显影期间光刻胶涂层被除去的那部分基材。其中光刻胶涂层仍然保留在基材区域将被保护,并因此,在相应于用于照射成像曝光的光掩模的基材中产生蚀刻图案。随后,在剥离操作期间,将光刻胶涂层的残留区域除去,留下一清洁的蚀刻基材表面。在某些例子中,在显影步骤之后和蚀刻步骤之前,希望对残留光刻胶层进行热处理,以便增加其对下面基材的粘结力和其耐蚀刻液性。由于涂层的软化将使涂布光刻胶硅片的图像区域产生不期望的变形,因此,正是在该阶段,耐热性是非常重要的。

由于正性光刻胶通常具有更好的分辨率和图像转移特性,因此,目前它比负性光刻胶更为流行。光刻胶的分辨率被定义为:在曝光和显影之后,光刻胶组合物能从光掩模将很高的图像边缘锐度转移至基材上的最小特征。在目前的许多制备用途中,光刻胶需要有小于一微米数量级的分辨率。此外,几乎总是希望的是,产生的光刻胶侧壁外形几乎垂直于基材。光刻胶涂层显影区和未显影区之间的分界线能将光掩模图像精确地转移至基材上。

近年来,在酚醛清漆树脂的合成和分级方面已取得了明显的改进。已有报道,在剧烈合成条件下,酚醛清漆树脂的结构可以发生改变,尤其当使用高浓酸性催化剂和高温时,如 Rahman 等人在 1994 (International Society for Optical Engineering) SPIE 会议中提供的“酚醛清漆树脂的重排”;以及 Khadim 等人在 1993 SPIE 会议中提供的“The Nature and Degree of Substitution Patterns in

Novolaks by Carbon-13 NMR Spectroscopy”。在通常的酚醛清漆树脂反应中,将酚类化合物,酸性催化剂如草酸,马来酸,对甲苯磺酸或任何无机酸装入反应器中,并加热至约 95-100℃。慢慢地添加甲醛并对混合物回流加热 6 小时。在缩合周期结束时,将反应器变换成蒸馏作用,并将温度升高至约 200℃。此时,慢慢地抽真空,并温度升至约 220℃,并将压力降至约 20mmHg (26.66 毫巴)以下。在蒸馏掉挥发物之后,释放真空,收集熔融的酚醛清漆树脂并使之冷却。在该树脂合成过程中,在不同的温度时取出样品并通过 GPC(凝胶渗透色谱法)进行检查。结果发现,尤其是在约 160-190℃的温度范围内,聚合物的重均分子量将降低(Rahman 等人在 1994 年 Ellenville 会议上发表的“路易斯碱对酚醛清漆树脂分子量的影响”)。除非苯酚化合物极纯,否则分子量的下降将观察不到。如果苯酚化合物包含痕量路易斯碱,如氮碱,那么,分子量的下降将观察不到。在 USP5,476,750(委托给了与本申请相同的代理人,并在此引入作为参考)中,通过在缩合反应之前或之后调节苯酚化合物中路易斯碱的量,披露了控制分子量(避免大量解聚)的改进方法。该专利披露了:在利用离子交换树脂法,蒸馏,和/或溶剂萃取法对所述苯酚化合物进行提纯以除去金属离子期间,同进也除去少量的路易斯碱。由于没有所述碱,因此在制备过程中酚醛清漆树脂将部分地解聚由于降解造成的树脂的改变将使之变成不能用于光刻胶组合物的材料。通过在酚醛清漆树脂制备过程的缩合步骤之前或之后调节路易斯碱的含量,能基本上避免这个问题。

在待批美国专利申请 US366,634(1994 年 12 月 30 日申请,W096/21211,1996 年 7 月 11 日出版,委托给了与本申请相同的代理人,并在此引入作为参考)中,披露了一种改进的方法:通过利用液面下强制蒸汽蒸馏,在低于约 140℃的温度分离酚醛清漆树脂,以避免树脂的高温分子量降低。(Rahman 等人在 1996SPIE 会议上发表的“酚醛清漆树脂的低温分离”)。业已知道,通过苯酚单体与甲醛源的缩合反应,能制备成膜酚醛清漆树脂。所述酚醛清漆树脂的合成方法披露于 US5,346,799 中,在此将引入作为参考。

本发明酚醛清漆树脂的合成方法提供了这样的酚醛清漆树脂级分,它是在酸性条件(通常为形成酚醛清漆树脂的苯酚/甲醛反应条件)下,在取代酚类和甲醛缩合反应期间,通过掺入由多羟基取代的苯与醛或酮的缩合反应制得的树脂而形成的。首先,在酸性条件下,使含多羟基的苯,如连苯三酚,间苯二酚,2-甲基间苯二酚,5-甲基间苯二酚,或2,5-二甲基间苯二酚,与酮,如丙酮或甲乙酮,或醛,如甲醛或乙醛反应。然后,通过从含去离子水(DI)的稀释的极性有机溶剂溶液中选择性的沉淀,除去低分子量物质和单体而对所得到的酚醛清漆树脂共聚物进行分馏。如通过采用高温蒸馏法,以固体形式分离出所形成的树脂共聚物。然后,将分离的固体树脂共聚物溶解于水溶性有机极性溶剂中,如丙酮,二甲基甲酰胺(DMF),二甲基亚砷(DMSO),四氢呋喃(THF),乙二醇或C₁-C₃烷基醇如乙醇,丙醇或优选甲醇中。然后,优选以水溶性有机极性溶剂:去离子水比从约1:10至约10:1的比例,添加去离子水(DI);借此,沉淀出酚醛清漆树脂共聚物。如通过抽吸,或通过虹吸包含低分子量酚醛清漆树脂以及无用单体和低聚物的残留溶液,而使残留溶液与沉淀物分离。向酚醛清漆树脂共聚物沉淀物中添加水溶性有机极性溶剂,以便再次溶解固体共聚物,然后再添加去离子水,去离子水与水溶性有机极性溶剂的比优选从约1:10至约10:1,从而再次沉淀出共聚物,借此进一步除去低分子量酚醛清漆树脂。如通过抽吸或通过虹吸残留的溶液,而分离留在上清液相中的残留的低分子量树脂,酚类,以及低聚物和单体。然后,将高分子量酚醛清漆树脂共聚物沉淀物溶解于光刻胶溶剂中,并如通过低温真空蒸馏而除去任何残留的水和有机极性溶剂。

光刻胶溶剂可以包括:丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA),3-甲氧基-3-甲基丁醇(MMB),乙二醇单甲基醚,乙二醇单乙基醚,二甘醇单乙基醚,乙二醇单乙基醚乙酸酯,乙二醇单甲基醚乙酸酯,2-庚酮,甲乙酮或一氧一羧酸酯,如氧代乙酸甲酯,氧代乙酸乙酯,氧代乙酸丁酯,甲氧基乙酸甲酯,甲氧基乙酸乙酯,甲氧基乙酸丁酯,乙氧基乙酸甲酯,乙氧基乙酸乙酯,丙酸乙氧基乙酯,3-氧代丙酸甲酯,3-氧代丙酸乙酯,3-甲氧基丙酸甲

酯, 3-甲氧基丙酸乙酯, 2-氧代丙酸甲酯, 2-氧代丙酸乙酯, 2-羟基丙酸乙酯(乳酸乙酯-“EL”), 3-羟基丙酸乙酯, 2-氧代丙酸丙酯, 2-乙氧基丙酸甲酯, 2-甲氧基丙酸丙酯和 2-庚酮或这些溶剂的一种或多种的混合物。

在本发明的方法中, 得到了在光敏光刻胶组合物中显示出快速感光速度的、成膜的、分级的酚醛清漆树脂共聚物。本发明提供了所述分级、成膜酚醛清漆树脂共聚物的制备方法, 该方法包括如下步骤:

a) 在酸性催化剂存在下使甲醛与一种或多种酚类化合物缩合, 然后掺入多羟基苯与酮或醛的预合成的聚合物, 并借此生产出酚醛清漆树脂共聚物, 其中含有作为嵌段共聚物一部分而结合的多羟基苯/酮或醛部分;

b) 通过除去未反应的甲醛或酚类化合物单体, 如通过蒸馏掉未反应单体, 而分离出得自 a) 的酚醛清漆树脂共聚物;

c) 向得自 b) 的酚醛清漆树脂共聚物中添加水溶性有机极性溶剂, 以提供约 15%至约 40%重量共聚物的溶液, 优选从约 20%至约 30%重量; 然后, 以水溶性有机极性溶剂与去离子水之比从约 1:10 至约 10:1, 优选从约 2:8 至约 8:2, 更优选从约 3:7 至约 7:3, 最优选从约 4:6 至约 6:4 的比例添加去离子水; 并借此沉淀出酚醛清漆树脂共聚物并提供残留未反应酚类化合物, 低分子量酚醛清漆树脂, 以及无用的单体和低聚物的溶液;

d) 如通过离心或通过抽吸, 除去得自 c) 的残留溶液;

e) 将水溶性有机极性溶剂添加至得自 c) 的沉淀的酚醛清漆树脂中并借此提供约 15%至约 40%重量共聚物, 优选从约 20%至约 30%重量共聚物的溶液; 然后, 以水溶性有机极性溶剂与去离子水之比从约 1:10 至约 10:1, 优选从约 2:8 至约 8:2, 更优选从约 3:7 至约 7:3, 最优选从约 4:6 至约 6:4 的比例添加去离子水; 并借此再次沉淀出酚醛清漆树脂共聚物; 然后如通过离心或通过抽吸除去残留溶液;

f) 将得自 e) 的酚醛清漆树脂共聚物沉淀物溶解于光刻胶溶剂中, 然后, 如通过真空和低温蒸馏除去任何残留的去离子水和水溶性有机极性

溶剂,并借此生产出在所述光刻胶溶剂中的成膜、分级酚醛清漆树脂共聚物的溶液。

另外,本发明还提供具有优异平版印刷性能的正性光刻胶组合物的生产方法。该方法包括如下步骤:

a)在酸性催化剂存在下使甲醛与一种或多种酚类化合物缩合,然后掺入多羟基苯/酮或醛的预合成的聚合物,并借此生产出酚醛清漆树脂共聚物,其中含有作为嵌段共聚物一部分而结合的多羟基苯/酮或醛部分;

b)通过除去未反应的甲醛和/或酚类化合物单体,如通过蒸馏掉未反应单体,而分离出得自 a)的酚醛清漆树脂共聚物;

c)向得自 b)的酚醛清漆树脂共聚物中添加水溶性有机极性溶剂,以提供约 15%至约 40%重量共聚物的溶液,优选从约 20%至约 30%重量;然后,以水溶性有机极性溶剂与去离子水之比从约 1:10 至约 10:1,优选从约 2:8 至约 8:2,更优选从约 3:7 至约 7:3,最优选从约 4:6 至约 6:4 的比例添加去离子水(DI);并借此沉淀出酚醛清漆树脂共聚物并提供残留未反应酚类化合物,低分子量酚醛清漆树脂,以及无用的单体和低聚物的溶液;

d)如通过萁析或通过抽吸,除去得自 c)的残留溶液;

e)将水溶性有机极性溶剂添加至得自 c)的沉淀的酚醛清漆树脂中并借此提供约 15%至约 40%重量共聚物,优选从约 20%至约 30%重量共聚物的溶液;然后,以水溶性有机极性溶剂与去离子水之比从约 1:10 至约 10:1,优选从约 2:8 至约 8:2,更优选从约 3:7 至约 7:3,最优选从约 4:6 至约 6:4 的比例添加去离子水;并借此再次沉淀出酚醛清漆树脂共聚物;然后如通过萁析或通过抽吸除去残留溶液;

f)将得自 e)的酚醛清漆树脂共聚物沉淀物溶解于光刻胶溶剂中,然后,如通过真空和低温蒸馏除去任何残留的去离子水和水溶性有机极性溶剂,并借此生产出在所述光刻胶溶剂中的成膜、分级酚醛清漆树脂共聚物的溶液;

g)提供 1), 2)和 3)的混合物,借此形成光刻胶组合物;其中 1)其使

光刻胶组合物光敏化的有效量的光敏组分;2)是得自 f)的成膜分级的酚醛清漆树脂共聚物溶液;3)是辅加的光刻胶溶剂。

另外,通过用正性光刻胶组合物涂布合适的基材,通过在基材上产生感光图像,本发明还提供半导体装置的生产方法。所述方法包括如下步骤:

a) 在酸性催化剂存在下使甲醛与一种或多种酚类化合物缩合,然后掺入多羟基苯/酮或醛缩合物的预合成的聚合物,并借此生产出酚醛清漆树脂共聚物,其中含有作为嵌段共聚物一部分而结合的多羟基苯/酮或醛部分;

b) 如通过蒸馏,除去未反应的甲醛和/或酚类化合物单体,而分离出得自 a)的酚醛清漆树脂共聚物;

c)向得自 b)的酚醛清漆树脂共聚物中添加水溶性有机极性溶剂,并借此提供约 15%至约 40%重量共聚物的溶液,优选从约 20%至约 30%重量;然后,以水溶性有机极性溶剂与去离子水之比从约 1:10 至约 10:1,优选从约 2:8 至约 8:2,更优选从约 3:7 至约 7:3,最优选从约 4:6 至约 6:4 的比例添加去离子水(DI);并借此沉淀出酚醛清漆树脂共聚物并提供残留未反应酚类化合物,低分子量酚醛清漆树脂,以及无用的单体和低聚物的溶液;

d)如通过离心或通过抽吸,除去得自 c)的残留溶液;

e)将水溶性有机极性溶剂添加至得自 c)的沉淀的酚醛清漆树脂中并借此提供约 15%至约 40%重量共聚物,优选从约 20%至约 30%重量共聚物的溶液;然后,以水溶性有机极性溶剂与去离子水之比从约 1:10 至约 10:1,优选从约 2:8 至约 8:2,更优选从约 3:7 至约 7:3,最优选从约 4:6 至约 6:4的比例添加去离子水;并借此再次沉淀出酚醛清漆树脂共聚物;然后如通过离心或通过抽吸除去残留溶液;

f)将得自 e)的酚醛清漆树脂共聚物沉淀物溶解于光刻胶溶剂中,然后,如通过真空和低温蒸馏除去任何残留的去离子水和水溶性有机极性溶剂,并借此生产出在所述光刻胶溶剂中的成膜、分级酚醛清漆树脂共聚物的溶液;

g)提供 1), 2)和 3)的混合物,借此形成光刻胶组合物;其中 1)其用量足以使光刻胶组合物光敏化的光敏组分;2)是得自 e)的成膜分级的酚醛清漆树脂溶液;3)是辅加的光刻胶溶剂;

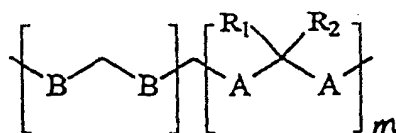
h);用得自 g)的光刻胶组合物涂布合适的基材;

i)对得自 h)的涂布基材进行加热处理,直至基本上除去所有光刻胶溶剂为止;使光敏组合物进行成像曝光,并用合适的显影剂,如含水碱性显影剂除去所述组合物的成像曝光区域;在除去步骤之前或之后,还可以非强制性地对基材进行烘烤。

正如“酚醛清漆树脂化学及应用”(Knop A. 和 Scheib, W., Springer Verlag, New York, 1979, 第 4 章)中列举的那样,在光刻胶制造领域中常常使用酚醛清漆树脂。同样地,正如“光敏体系”(Kosar, J.; John Wiley & Sons, New York 1965, 第 7.4 章)中所示出的那样,邻醌二叠氮化物对于本领域普通技术人员也是熟知的。本领域已知的是,光刻胶的特性能通过控制分子量分布,换句话说通过控制多分散性而进行改进。低的多分散性将给出更好的结果,并且这可通过从酚醛清漆树脂中除去低分子量级分而得以实现(如披露于:JP-A-60-97347, JP-A-60-189739, 和 JP-A-60-45238 中)。为取得更好的分辨率和显影宽容度,US5,340,686 描述了:利用 2-30%重量酚醛清漆树脂,每分子中,低分子量化合物含有总共 12-50 个碳原子和 2-8 个酚羟基基团。低分子量羟基化合物用来加快溶解速率。然而,可以观察到的是,添加所述低分子量羟基化合物,将增加未曝光区的薄膜损失,还将使光刻胶的热性能变差,得到浮膜和较低的焦深。当没有这些低分子量化合物时,感光速度将十分高,这将使得光刻胶无法使用。

本发明已发现,与现有技术所教导的相反,将特定的低分子量树脂如丙酮/连苯三酚共聚物或丙酮/2-甲基间苯二酚共聚物用作配料与甲酚一起制备酚醛清漆树脂嵌段共聚物(如下所示),将生产出具有优异分辨率和焦深的光刻胶,并且具有更快的感光速度以及更高的热性能。所述共聚物具有如下结构:

式中:



A=连苯三酚, 间苯二酚, 2-甲基间苯二酚, 5-甲基间苯二酚, 2, 5-二甲基间苯二酚;

$\text{R}_1=\text{H}$;

$\text{R}_2=\text{H}, \text{C}_1-\text{C}_3$ 烷基;

B=酚醛清漆树脂, 它由甲醛和甲酚, 如间甲酚, 对甲酚, 邻甲酚, 2, 4-, 2, 5-, 2, 3-或 2, 6-, 3, 5-, 3, 4-二甲基苯酚, 2, 3, 5-, 3, 4, 5-三甲基苯酚, 与一种或多种羟基苯如间苯二酚, 2-甲基间苯二酚, 5-甲基间苯二酚, 2, 5-二甲基间苯二酚或连苯三酚的缩合反应而制得的。

部分“m”包含约 1-50%重量的酚醛清漆树脂嵌段共聚物, 优选约 2-50%重量, 更优选约 2-20%重量, 最优选约 2-10%重量; 所述“m”是多羟基苯/酮或醛的缩合物。

用于本发明光刻胶组合物的可有可无的成分包括: 着色剂, 染料, 抗辉纹剂, 流平剂, 增塑剂, 粘结促进剂, 增速剂, 溶剂和表面活性剂如非离子表面活性剂, 它们可以在光刻胶组合物涂布至基材上之前添加至酚醛清漆树脂, 光敏剂和溶剂的溶液中。可以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(色相指数 42535), 结晶紫(色相指数 42555), 孔雀绿(色相指数 42000), 维多利亚蓝 B(色相指数 44045)和中性红(色相指数 50040), 其添加量以酚醛清漆树脂和光敏剂总重量计从 1-10%重量。通过抑制离开基材光线的反散射, 染料添加剂将有助于提供增加的分辨率。

以酚醛清漆树脂和光敏剂总重量计, 抗辉纹剂的用量至多约 5%重量。可以使用的增塑剂包括: 例如, 磷酸三(β -氯乙基)酯; 硬脂酸; 二萘酮; 聚丙烯; 乙缩醛树脂; 苯氧基树脂; 和烷基树脂, 其用量以酚醛清漆树脂和光敏剂总重量计, 从约 1-10%重量。增塑剂将改善材料的涂布性能, 并能将平滑且均匀厚度的薄膜施加至基材上。

可以使用的粘结促进剂包括: 例如, β -(3, 4-乙氧基-环己基)-乙基三甲氧基硅烷; 甲基丙烯酸对-甲基-二硅烷-甲酯; 乙烯基三氯硅烷; 和

γ -氨基-丙基三乙氧基硅烷,其用量以酚醛清漆树脂和光敏剂总重量计至多约 4%重量。可以使用的显影速度增强剂包括:例如,苦味酸,烟酸或硝基肉桂酸,其用量以酚醛清漆树脂和光敏剂总重量计至多约 20%重量。这些增强剂往往会增加曝光区和未曝光区中光刻胶涂层的溶解性,因此,它们用于主要考虑显影速度的各种应用中,即使一定程度的对比度可能会损失;即尽管通过显影剂,光刻胶涂层将曝光区将更为迅速地溶解,但该显影速度增强剂也将使未曝光区光刻胶涂层的损失变得更大。

在整个组合物中可以存在的溶剂量至多为组合物固体重量的 95%重量。当然,在光刻胶溶液涂布至基材上并随后进行干燥之后,溶剂将基本除去。可以使用的非离子表面活性剂包括:例如,壬基苯氧基聚(亚乙基氧)乙醇;辛基苯氧基乙醇,其用量以酚醛清漆树脂和光敏剂总重量计至多约 10%重量。

所制得的光刻胶溶液可通过光刻胶领域中使用的常规方法施加至基材上,所述方法包括:浸涂,喷涂,旋涡涂布和旋涂。当进行旋涂时,例如可根据固体含量的百分比来调节光刻胶溶液,以便提供所希望厚度的涂层,确定所用的旋涂设备以及旋涂过程所允许的时间。合适的基材包括:硅,铝,聚合树脂,二氧化硅,涂布的二氧化硅,氮化硅,钽,铜,多晶硅,陶瓷,铝/铜混合物;砷化镓以及其它第 III/V 族的化合物。

通过所述步骤生产的光刻胶涂层特别适合用于热生长型硅/二氧化硅涂布的片材,如用于生产微处理器和其它微型集成电路组件。另外,也可以使用铝/氧化铝片。另外基材可以包含各种聚合树脂,尤其是透明聚合物如聚酯。基材可以有合适组合物,如包含六烷基二硅氮烷,优选为六甲基二硅氮烷(HMDS)的粘结促进层。

然后,将光刻胶组合物溶液涂布至基材上,并在约 70-110℃的温度下于热板上对基材处理约 30-180 秒或在对流烘炉中对基材处理约 15-90 分钟。选择处理温度,以便降低光刻胶中残余溶剂的浓度,与此同时不会引起光敏剂的明显热分解。通常希望的是,使溶剂浓度最低化

并首先进行该温度的处理直至基本所有溶剂蒸发掉为止，并且使约一微米厚度的光刻胶组合物薄层留在基材上。在优选实施方案中，湿度从约 85℃ 至约 95℃。进行该处理直至溶剂除去的改变速率变得相对不明显为止。温度和时间的选择取决于使用者所希望的光刻胶性能，以及所用的设备和通常所希望的涂层时间。然后，使涂层的基材暴露至光化照射中，例如，以任何希望的图案，波长从约 300 纳米至约 450 纳米的紫外光照射，X-射线，电子束，离子束或激光照射中，它们是利用合适的掩模，底片，模版，模板等而产生的。

然后，在显影之前或之后，对光刻胶进行非强制性的后曝光，二次烘烤或加热处理。加热温度可以从约 90℃ 至约 120℃，更优选从约 100℃ 至约 110℃。加热可以在热板上进行从约 30 秒至约 2 分钟，更优选从约 60 秒至约 90 秒，或通过对流烘炉加热约 30 至约 45 分钟。

通过浸于碱性显影液中除去成像的曝光区而使曝光的光刻胶涂布的基材进行显影，或通过喷射显影法进行显影。优选的是，例如通过氮气鼓泡搅拌而对显影液进行搅拌。使基材留在显影液中，直至所有，或基本上所有光刻胶涂层从曝光区溶解为止。显影剂可以包括：铵或碱金属的氢氧化物水溶液。一种优选的氢氧化物是四甲基氢氧化铵。在从显影液中取出涂布的片材之后，可以进行或不进行后显影加热处理或烘烤处理，以增加涂层的粘结力和对蚀刻液和其它物质的化学耐性。所述后显影加热处理可包括：在涂层软化点以下对涂层和基材的烘炉烘烤。在工业应用中，特别是在硅/二氧化硅型基材上制备微电路装置时，显影的基材可以用缓冲的、氢氟酸基蚀刻液进行处理。本发明的光刻胶组合物是耐酸基蚀刻液的，并且能对基材未曝光的光刻胶涂布区提供有效的保护作用。

下面的具体实施例将对本发明组合物的生产方法和使用方法进行详细的说明。然而，无论如何，这些实施例并不意味着对本发明范围的限定，而且不应认为所提供的条件，参数或值是为实施本发明唯一必须使用的。

实施例 1

在装有搅拌器和带有恒温热表机构的温度计的 1 升的圆底烧瓶中, 将 183.3 克电子级丙酮与 200 连苯三酚 (1, 2, 3-三羟基苯) 混合。在室温对混合物搅拌 15 分钟, 以便使固体连苯三酚溶解。将 4.4 克浓盐酸添加至该溶液中并慢慢地将该溶液加热至约 50℃, 这时, 缓和的放热将温度升至约 77℃。在温度达到平衡之后, 将热表设定在 90℃ 的保护温度, 并继续进行加热回流 3 小时。在反应期间的温度从 77℃ 至约 88℃。反应混合物将变得十分粘稠, 其中含有一些大的不溶物。添加另外 400 克丙酮以使树脂完全溶解, 并使溶液变得不太粘稠。将该溶液冷却至 30℃ 以下, 并通过将该丙酮溶液浸于 10℃ 的 4000 毫升去离子水中为时 2 小时, 而沉淀出树脂。过滤沉淀物并用去离子水进行洗涤, 然后在真空干燥机中对湿滤饼进行干燥。

当通过凝胶渗透色谱当 (GPC) 进行测量时, 该沉淀物的重均分子量 (MW_w) 为 1442, 溶解速率为 857.6 埃/秒。

实施例 2

将由 217.04 克间甲酚, 173.6 克对甲酚, 109.3 克 2, 3, 5-三甲基苯酚, 和 5.06 克得自实施例 1 的丙酮/连苯三酚共聚物组成的酚类化合物的混合物转移至装有冷凝器, 温度计, 和滴液漏斗的四颈烧瓶中。添加 1.5 克草酸并将烧瓶加热至 95℃。用一小时滴加 245.7 克甲醛 (酚类化合物/甲醛的摩尔比: 1/0.685)。在 95℃ 使反应继续进行 6 小时。然后开始在大气压下对反应混合物进行蒸馏, 然后施加真空, 以达到 200℃ 的最终温度和 30mmHg (39.99 毫巴) 的压力。熔融的酚醛清漆树脂收集于盘中, 并得到 395.9 克固体酚醛清漆树脂, GPC- MW_w 为 2193。

将 150 克固体酚醛清漆树脂溶解于 475 克甲醇中, 提供 24% (重量) 的溶液。搅拌下, 用 10 分钟的时间添加 173.75 克去离子水 (该批料重量的 27.8%)。停止搅拌并使白色沉淀物沉淀至烧瓶底部。在上面的液体层吸出并清除。将白色沉淀物再次溶解于 237.5 克甲醇中, 并在搅拌下添加 86.88 克去离子水。停止搅拌并使白色沉淀物沉淀至烧瓶底部。取出上面的液体层并清除, 然后将白色沉淀物溶解于乳酸乙酯中。借助在 75℃ 和 20mmHg (26.66 毫巴) 压力下的真空蒸馏而除去残余的甲醇

和水。测量 GPC-MW_w 和 PD(多分散性)并将结果示于下表 1 中。

实施例 3

将由 217.00 克间甲酚, 174.00 克对甲酚, 109.00 克 2,3,5-三甲基苯酚, 和 25.00 克得自实施例 1 的丙酮/连苯三酚共聚物组成的酚类化合物的混合物转移至装有冷凝器, 温度计, 和滴液漏斗的四颈烧瓶中。添加 1.6 克草酸并将烧瓶加热至 95℃。用一小时滴加 255.7 克甲醛(酚类化合物/甲醛的摩尔比:1/0.69)。在 95℃使反应继续进行 3 小时。然后开始在大气压下对反应混合物进行蒸馏, 然后施加真空, 以达到 200℃的最终温度和 30mmHg(39.99 毫巴)的压力。熔融的酚醛清漆树脂收集于盘中, 并发现 GPC-MW_w 为 2769。

将 150 克固体酚醛清漆树脂溶解于 475 克甲醇中, 提供 24%(重量)的溶液。搅拌下, 用 10 分钟的时间添加 173.75 克去离子水(该批料重量的 27.8%)。停止搅拌并使白色沉淀物沉淀至烧瓶底部。在上面的液体层吸出并清除。将白色沉淀物再次溶解于 237.5 克甲醇中, 并在搅拌下添加 86.88 克去离子水。停止搅拌并使白色沉淀物沉淀至烧瓶底部。取出上面的液体层并清除, 然后将白色沉淀物溶解于乳酸乙酯中。借助在 75℃和 20mmHg(26.66 毫巴)压力下的真空蒸馏而除去残余的甲醇和水。测量 GPC-MW_w 和 PD(多分散性)并将结果示于下表 1 中。

实施例 4

将由 217.00 克间甲酚, 174.00 克对甲酚, 109.00 克 2,3,5-三甲基苯酚, 和 12.45 克得自实施例 1 的丙酮/连苯三酚共聚物组成的酚类化合物的混合物转移至装有冷凝器, 温度计, 和滴液漏斗的四颈烧瓶中。添加 1.6 克草酸并将烧瓶加热至 95℃。用一小时滴加 255.7 克甲醛(酚类化合物/甲醛的摩尔比:1/0.69)。在 95℃使反应继续进行 3 小时。然后开始在大气压下对反应混合物进行蒸馏, 然后施加真空, 以达到 200℃的最终温度和 30mmHg(39.99 毫巴)的压力。熔融的酚醛清漆树脂收集于盘中。

将 150 克固体酚醛清漆树脂溶解于 475 克甲醇中, 提供 24%(重量)的溶液。搅拌下, 用 10 分钟的时间添加 173.75 克去离子水(该批料重

量的 27.8%)。停止搅拌并使白色沉淀物沉淀至烧瓶底部。在上面的液体层吸出并清除。将白色沉淀物再次溶解于 237.5 克甲醇中,并在搅拌下添加 86.88 克去离子水。停止搅拌并使白色沉淀物沉淀至烧瓶底部。取出上面的液体层并清除,然后将白色沉淀物溶解于乳酸乙酯中。借助在 75℃ 和 20mmHg (26.66 毫巴) 压力下的真空蒸馏而除去残余的甲醇和水。测量 GPC-MW_w 和 PD (多分散性) 并将结果示于下表 1 中。

实施例 5

重复实施例 4 并就分子量对得到的树脂进行分析。结果示于下表 1 中。

实施例 6

将由 217.00 克间甲酚, 174.00 克对甲酚, 109.00 克 2,3,5-三甲基苯酚, 和 25.00 克得自实施例 1 的丙酮/连苯三酚共聚物组成的酚类化合物的混合物转移至装有冷凝器, 温度计, 和滴液漏斗的四颈烧瓶中。添加 1.6 克草酸并将烧瓶加热至 95℃。用一小时滴加 240.9 克甲醛 (酚类化合物/甲醛的摩尔比: 1/0.65)。在 95℃ 使反应继续进行 3 小时。然后开始在大气压下对反应混合物进行蒸馏, 然后施加真空, 以达到 200℃ 的最终温度和 30mmHg (39.99 毫巴) 的压力。熔融的酚醛清漆树脂收集于盘中。

将 150 克固体酚醛清漆树脂溶解于 475 克甲醇中, 提供 24% (重量) 的溶液。搅拌下, 用 10 分钟的时间添加 173.75 克去离子水 (该批料重量的 27.8%)。停止搅拌并使白色沉淀物沉淀至烧瓶底部。在上面的液体层吸出并清除。将白色沉淀物再次溶解于 237.5 克甲醇中, 并在搅拌下添加 86.88 克去离子水。停止搅拌并使白色沉淀物沉淀至烧瓶底部。取出上面的液体层并清除, 然后将白色沉淀物溶解于乳酸乙酯中。借助在 75℃ 和 20mmHg (26.66 毫巴) 压力下的真空蒸馏而除去残余的甲醇和水。测量 GPC-MW_w 和 PD (多分散性) 并将结果示于下表 1 中。

实施例 7

将由 217.00 克间甲酚, 174.00 克对甲酚, 109.00 克 2,3,5-三甲基苯酚, 和 12.45 克得自实施例 1 的丙酮/连苯三酚共聚物组成的酚类化

合物的混合物转移至装有冷凝器, 温度计, 和滴液漏斗的四颈烧瓶中。添加 1.6 克草酸并将烧瓶加热至 95℃。用一小时滴加 261.2 克甲醛(酚类化合物/甲醛的摩尔比:1/0.705)。在 95℃使反应继续进行 3 小时。然后开始在大气压下对反应混合物进行蒸馏, 然后施加真空, 以达到 200℃的最终温度和 30mmHg (39.99 毫巴) 的压力。熔融的酚醛清漆树脂收集于盘中。

将 250 克固体酚醛清漆树脂溶解于 825 克甲醇中, 提供 24%(重量) 的溶液。搅拌下, 用 10 分钟的时间添加 296 克去离子水(该批料重量的 27.8%)。停止搅拌并使白色沉淀物沉淀至烧瓶底部。在上面的液体层吸出并清除。将白色沉淀物再次溶解于 410 克甲醇中, 并在搅拌下添加 148 克去离子水。停止搅拌并使白色沉淀物沉淀至烧瓶底部。取出上面的液体层并清除, 然后将白色沉淀物溶解于乳酸乙酯中。借助在 75℃和 20mmHg (26.66 毫巴) 压力下的真空蒸馏而除去残余的甲醇和水。测量 GPC-MW_w 和 PD(多分散性) 并将结果示于下表 1 中。

表 1

实施例序号	树脂	GPC MW	PD	溶解速率
2	母体树脂	2193	2.2	
2	分级树脂	3331	1.9	110
3	母体树脂	2769	2.9	
3	分级树脂	4154	2.2	67.0
4	母体树脂	3366	2.1	
4	分级树脂	5401	2.1	126.0
5	母体树脂	2516	3.6	
5	分级树脂	3979	1.8	132.6
6	母体树脂	2016	2.0	
6	分级树脂	3150	2.4	174.0
7	母体树脂	2918	2.4	
7	分级树脂	4590	1.9	71.8

实施例 8

根据下列配方制备 100 克光刻胶试样：

NK-280(得自 Nippon Zeon 公司的 2, 1, 5-重氮苯醌磺酰氯基光敏剂专利产品)	4.04 克
NK-240(得自 Nippon Zeon 公司的 2, 1, 4-重氮苯醌磺酰氯基光敏剂专利产品)	1.68 克
得自实施例 2 的酚醛清漆树脂部分 (于乳酸乙酯中 29.6%)	40.56 克
B126X-SA (得自 Nippon Zeon 公司的增速剂专利产品)	2.46 克
KP-341, (得自 Shinetsue 化学公司的 不含条纹的表面活性剂, 于乳酸乙酯中 2%)	0.6 克
乳酸乙酯	38.96 克
乙酸正丁酯	11.70 克

将该光刻胶试样涂布至六亚甲基二硅氮烷(HMDS)打底的硅片上,使薄膜厚度为 0.974 微米,并在 SVG®8100 1-line 热板上于 90℃软烘烤 90 秒钟。利用 0.54NA NIKON®i-line 步进器(stepper)和 NIKON®分辨率标线,将曝光母料印刷至涂布的硅片上。在曝光之后,于 110℃在线热板上对曝光的硅片进行烘烤 70 秒。然后,利用 AZ®300MIF TMAH (2.38%)显影剂使硅片显影。利用 HITACHI®S-400SEM 对显影硅片进行检测。在最佳焦点处测量进行印刷的额定剂量(DTP),即精确复制给出特征所需的剂量。测量分辨率和焦深(DOP)并列于下表 2 中。

实施例 9

根据下列配方制备 100 克光刻胶试样:

NK-280(得自 Nippon Zeon 公司的 2,1,5-重氮苯醌磺酰氯基光敏剂专利产品)	4.04 克
NK-240(得自 Nippon Zeon 公司的 2,1,4-重氮苯醌磺酰氯基光敏剂专利产品)	1.68 克
得自实施例 3 的酚醛清漆树脂部分 (于乳酸乙酯中 30.3%固体)	46.69 克
B126X-SA (得自 Nippon Zeon 公司的增速剂专利产品)	2.46 克
KP-341,(得自 Shinetsue 化学公司的 不含条纹的表面活性剂,于乳酸乙酯中 2%)	0.40 克
乳酸乙酯	33.10 克
乙酸正丁酯	11.70 克

将该光刻胶试样涂布至 HMDS 打底的硅片上,使薄膜厚度为 0.974 微米,并在 SVG®8100 1-line 热板上于 90℃软烘烤 90 秒钟。利用 0.54NA NIKON®i-line 步进器(stepper)和 NIKON®分辨率标线,将曝光母料印刷至涂布的硅片上。于 110℃在线热板上对曝光的硅片进行后曝光烘烤 70 秒。然后,利用 AZ®300MIF TMAH (2.38%)显影剂使硅片显影。

利用 HITACHI®S-400SEM 对显影硅片进行检测。在最佳焦点处测量进行印刷的额定剂量(DTP), 即精确复制给出特征所需的剂量。测量分辨率和焦深(DOP)并列于下表 2 中。

实施例 10

根据下列配方制备 100 克光刻胶试样:

NK-280(得自 Nippon Zeon 公司的 2, 1, 5-重氮萘醌磺酰氯基光敏剂专利产品)	4.04 克
NK-240(得自 Nippon Zeon 公司的 2, 1, 4-重氮萘醌磺酰氯基光敏剂专利产品)	1.68 克
得自实施例 4 的酚醛清漆树脂部分 (于乳酸乙酯中 30.3%固体)	45.69 克
B126X-SA (得自 Nippon Zeon 公司的增速剂专利产品)	2.46 克
KP-341, (得自 Shinetsue 化学公司的 不含条纹的表面活性剂, 于乳酸乙酯中 2%)	0.6 克
乳酸乙酯	33.84 克
乙酸正丁酯	11.70 克

将该光刻胶试样涂布至 HMDS 打底的硅片上, 使薄膜厚度为 0.974 微米, 并在 SVG®8100 1-line 热板上于 90℃ 软烘烤 90 秒钟。利用 0.54NA NIKON®i-line 步进器(stepper)和 NIKON®分辨率标线, 将曝光母料印刷至涂布的硅片上。于 110℃ 在线热板上对曝光的硅片进行后曝光烘烤 70 秒。然后, 利用 AZ®300MIF TMAH (2.38%)显影剂使硅片显影。利用 HITACHI®S-400SEM 对显影硅片进行检测。在最佳焦点处测量进行印刷的额定剂量(DTP), 即精确复制给出特征所需的剂量。测量分辨率和焦深(DOP)并列于下表 2 中。

实施例 11

根据下列配方制备 100 克光刻胶试样:

NK-280(得自 Nippon Zeon 公司的

2, 1, 5-重氮萘醌磺酰氯基光敏剂专利产品)	4.04 克
NK-240(得自 Nippon Zeon 公司的	
2, 1, 4-重氮萘醌磺酰氯基光敏剂专利产品)	1.68 克
得自实施例 5 的酚醛清漆树脂部分	
(于乳酸乙酯中 30.3%固体)	46.69 克
B126X-SA	
(得自 Nippon Zeon 公司的增速剂专利产品)	2.46 克
KP-341, (得自 Shinetsue 化学公司的	
不含条纹的表面活性剂, 于乳酸乙酯中 2%)	0.6 克
乳酸乙酯	33.84 克
乙酸正丁酯	11.70 克

将该光刻胶试样涂布至 HMDS 打底的硅片上, 使薄膜厚度为 0.974 微米, 并在 SVG®8100 1-line 热板上于 90℃ 软烘烤 90 秒钟。利用 0.54NA NIKON®i-line 步进器(stepper)和 NIKON®分辨率标线, 将曝光母料印刷至涂布的硅片上。于 110℃ 在线热板上对曝光的硅片进行后曝光烘烤 70 秒。然后, 利用 AZ®300MIF TMAH (2.38%) 显影剂使硅片显影。利用 HITACHI®S-400SEM 对显影硅片进行检测。在最佳焦点处测量进行印刷的额定剂量(DTP), 即精确复制给出特征所需的剂量。测量分辨率和焦深(DOP)并列于下表 2 中。

实施例 12

根据下列配方制备 100 克光刻胶试样:

NK-280(得自 Nippon Zeon 公司的	
2, 1, 5-重氮萘醌磺酰氯基光敏剂专利产品)	4.04 克
NK-240(得自 Nippon Zeon 公司的	
2, 1, 4-重氮萘醌磺酰氯基光敏剂专利产品)	1.68 克
得自实施例 6 的酚醛清漆树脂部分	
(于乳酸乙酯中 29.7%固体)	45.56 克
B126X-SA	

(得自 Nippon Zeon 公司的增速剂专利产品)	2.46 克
KP-341, (得自 Shinetsue 化学公司的 不含条纹的表面活性剂, 于乳酸乙酯中 2%)	0.4 克
乳酸乙酯	33.16 克
乙酸正丁酯	11.70 克

将该光刻胶试样涂布至 HMDS 打底的硅片上, 使薄膜厚度为 0.974 微米, 并在 SVG®8100 1-line 热板上于 90℃ 软烘烤 90 秒钟。利用 0.54NA NIKON®i-line 步进器 (stepper) 和 NIKON®分辨率标线, 将曝光母料印刷至涂布的硅片上。于 110℃ 在线热板上对曝光的硅片进行后曝光烘烤 70 秒。然后, 利用 AZ®300MIF TMAH (2.38%) 显影剂使硅片显影。利用 HITACHI®S-400SEM 对显影硅片进行检测。在最佳焦点处测量进行印刷的额定剂量 (DTP), 即精确复制给出特征所需的剂量。测量分辨率和焦深 (DOP) 并列于下表 2 中。

实施例 13

根据下列配方制备 100 克光刻胶试样:

NK-280 (得自 Nippon Zeon 公司的 2, 1, 5-重氮苯醌磺酰氯基光敏剂专利产品)	4.04 克
NK-240 (得自 Nippon Zeon 公司的 2, 1, 4-重氮苯醌磺酰氯基光敏剂专利产品)	1.68 克
得自实施例 7 的酚醛清漆树脂部分 (于乳酸乙酯中 29.7% 固体)	50.45 克
B126X-SA (得自 Nippon Zeon 公司的增速剂专利产品)	2.46 克
KP-341, (得自 Shinetsue 化学公司的 不含条纹的表面活性剂, 于乳酸乙酯中 2%)	0.6 克
乳酸乙酯	29.07 克
乙酸正丁酯	11.70 克

将该光刻胶试样涂布至 HMDS 打底的硅片上,使薄膜厚度为 0.974 微米,并在 SVG®8100 1-line 热板上于 90℃ 软烘烤 90 秒钟。利用 0.54NA NIKON®i-line 步进器 (stepper) 和 NIKON®分辨率标线,将曝光母料印刷至涂布的硅片上。于 110℃ 在线热板上对曝光的硅片进行后曝光烘烤 70 秒。然后,利用 AZ®300MIF TMAH (2.38%) 显影剂使硅片显影。利用 HITACHI®S-400SEM 对显影硅片进行检测。在最佳焦点处测量进行印刷的额定剂量 (DTP),即精确复制给出特征所需的剂量。测量分辨率和焦深 (DOP) 并列于下表 2 中。

除非另有说明,所有份数和百分数均以重量计,所有分子量均为重均分子量,所述温度均为℃。

对比例

将由甲酚比例为 5/4/2 的 130.26 克间甲酚,104.9 克对甲酚,6509 克 2,3,5-三甲基苯酚,和 54.46 克对甲醛组成的酚类化合物 300 克转移至含 100 克去离子水,装有冷凝器,温度计,和滴液漏斗的四颈烧瓶中(酚类化合物/对甲醛的摩尔比为 1/0.70)。添加 0.9 克草酸并将烧瓶加热至 95℃。反应混合物将放热至 120℃,并添加 40 克去离子水以抵消该放热。使缩合反应进行 2 小时。然后开始在大气压下对反应混合物进行蒸馏至 175℃,然后施加真空,并在 200℃ 和 10mmHg (13.33 毫巴) 的压力使反应混合物蒸馏 15 分钟。在真空蒸馏之后,将熔融的树脂倾入盘中,得到 250 克固体酚醛清漆树脂,GPC-MW_w 为 2733。

将 200 克该酚醛清漆树脂溶解于 634.6 克甲醇中,提供 24%(重量)的溶液。搅拌下,向该树脂溶液中添加 27.8%(W/W) 的去离子水 (232 克),从而形成太妃糖状的沉淀物。在使沉淀物沉淀出之后,吸出在上面的液体层(总共 834 克/78.3%)。添加原始甲醇用量的一半 (317.3 克) 以便再次溶解沉淀物。搅拌下添加原始用量一半的水 (116 克),以便次使树脂沉淀出。在使沉淀物沉淀出之后,吸出在上面的液体层(总共 458 克/68.9%)。将乳酸乙酯添加至树脂中以便使之溶解,并借助在 75℃ 和 25mmHg (33.325 毫巴) 压力下对最终的溶液进行真空蒸馏以除去残余的甲醇和水,从而得到 30%固体的树脂液。所述树脂的 GPC-MW_w 为 4934 溶解速率为 22.1

埃/秒。按照实施例 8 配制该树脂。平版印刷结果列于下表 2 中用作对比。

表 2

<u>实施例序号</u>	<u>树脂来源</u>	<u>DTP</u>	<u>分辨率(微米)</u>	<u>DOF(微米)</u>
8	实施例 2	150	0.34	-0.6/0.4
9	实施例 3	180	0.32	-0.8/0.2
10	实施例 4	125	0.36	-0.8/0.2
11	实施例 5	115	0.34	-0.8/0.2
12	实施例 6	110	0.34	-0.8/0.2
13	实施例 7	165	0.34	-0.6/0.4
对比例	对比例	275	0.32	-0.6/0.4