



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 25 358 T2** 2006.01.12

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 044 394 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 25 358.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/00719**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 904 081.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/036831**

(86) PCT-Anmeldetag: **13.01.1999**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **22.07.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **18.10.2000**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **18.05.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **12.01.2006**

(51) Int Cl.⁸: **G03C 1/54** (2006.01)

G03F 7/023 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

8671 16.01.1998 US

(73) Patentinhaber:

**ARCH SPECIALTY CHEMICALS, INC., Norwalk,
Conn., US**

(74) Vertreter:

**Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,
50667 Köln**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, FR, GB, IE, IT, NL

(72) Erfinder:

**MALIK, Sanjay, Attleboro, US; BLAKENEY, J.,
Andrew, Seekonk, US; SIZENSKY, J., Joseph,
Seekonk, US**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER STRAHLUNGSEMPFINDLICHEN ZUSAMMENSETZUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**HINTERGRUND DER ERFINDUNG****1. Gebiet der Erfindung**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer strahlungsempfindlichen Zusammensetzung, die ein fraktioniertes Polymer enthält, wobei das fraktionierte Polymer hergestellt wird, indem ein rohes Polymergemisch durch ein poröses Polymermedium geleitet wird. Die vorliegende Erfindung betrifft auch strahlungsempfindliche Zusammensetzungen, welche durch das vorstehende Verfahren hergestellte fraktionierte Polymere enthalten.

2. Kurze Beschreibung des Standes der Technik

[0002] Mit immer größerer Speicherdichte von integrierten Schaltkreisen (IC) werden photolithographische Bildmuster, die auf Wafern gebildet werden, mit einer Auflösung von weniger als 0,3 Mikron (μ) erforderlich. Um dieses Ziel zu erreichen, müssen Photoresiste, die für die photolithographische Bildherstellung verwendet werden, eine höhere Auflösung, schnellere Empfindlichkeit und ein vertikaleres Profil als die Photoresiste des Standes der Technik von vor zehn Jahren besitzen.

[0003] Die üblichsten Photoresiste des g/i-Linien-Positiv-Typs, die zurzeit bei der Herstellung von IC-Vorrichtungen verwendet werden, bestehen aus einem alkalilöslichen Polymer (z.B. Novolakharz, Polyhydroxystyrolharz, Copolymeren von Hydroxystyrol- und Styrol-/Polyhydroxystyrolharz und dergleichen) als Bindemittelharz und einer photoaktiven Verbindung (PAC), wie einem Naphthochinondiazid-(DNQ-) ester einer Polyphenolverbindung. Bevorzugte Bindemittelharze, die sich für g/i-Linien-Anwendungen eignen, werden aus der Gruppe von Novolakharzen ausgewählt, die durch Additions-/Kondensationsreaktion verschiedener phenolischer Derivate mit verschiedenen Aldehyden oder Ketonen in Gegenwart von Säuren, wie Oxalsäure, Schwefelsäure und dergleichen, hergestellt werden. Unter verschiedenen phenolischen Derivaten, die als ein Monomer der Novolakharze verwendet werden, gehören meta-Kresol und para-Kresol zu den geeignetsten Monomeren. Zum Beispiel sind Kombinationen von Phenolharzen des Novolak-Typs und DNQ-Estern als Positiv-Photoresist in den U.S.-Patenten Nr. 5 547 814 und 5 407 779.

[0004] Die Zusammenfassung der japanischen Patentveröffentlichung JP 60-097347 beschreibt die Behandlung von Phenolharzen mittels Säulenfraktionierung, um Polymere für die Verwendung in bildgebenden photoempfindlichen Zusammensetzungen zu erhalten.

[0005] Das U.S.-Patent 5 700 625 offenbart die Entfernung nicht umgesetzter Monomere und niedermolekularer Oligomere aus Harzen auf Polyhydroxystyrol-Basis durch ein Fraktionierungsverfahren, wie ein fraktionierendes Lösungsmittel-Extraktionsverfahren. Die Polymere werden in photoempfindlichen Zusammensetzungen verwendet.

[0006] JP 57-159821 A setzt Ultrafiltration dazu ein, Molekulargewichtsfractionen von Polymeren zu erhalten, die für photoempfindliche Zusammensetzungen geeignet sind.

[0007] Für hochauflösende Formulierungen hat man chemisch verstärkte Photoresiste anstelle der Novolak/DNQ-Kombinationen verwendet. Diese chemisch verstärkten Photoresiste verwenden gewöhnlich eine Kombination aus einem ausgewählten Polymerharz, wie teilweise modifiziertes oder geschütztes Poly(hydroxystyrol)-Harz oder ein Copolymer von einem teilweise modifizierten Hydroxystyrol mit anderen Monomeren, wie Acrylaten oder Methacrylaten, eine Photosäure erzeugende Verbindung (PAG) und ein ausgewähltes Lösungsmittel.

[0008] Sowohl für Novolak/DNQ- als auch für chemisch verstärkte Formulierungen ist eine Kontrolle der Struktur der Polymermatrix eines Photoresists entscheidend für überragende lithographische Eigenschaften, die von modernen integrierten Schaltkreisen gefordert werden. Herkömmlicherweise wurde die Fraktionierung von Polymeren, die in Photoresisten verwendet werden, durch Lösen des Polymers in einem bekannten Lösungsmittel und Ausfällen mit einer berechneten Menge eines Nicht-Lösungsmittels durchgeführt. Das fraktionierte Polymer kann dann aus den verbleibenden solubilisierten Polymeren isoliert werden. Dieses Lösungsmittelfraktionierungsverfahren erzeugt jedoch große Mengen an Lösungsmittelabfällen, die schwierig zu entsorgen sein können. Den Punkt des Lösungsmittelabfalls hat man dadurch zu lösen versucht, dass statt dessen superkritisches flüssiges Kohlendioxid zum Fraktionieren dieser Typen von Polymeren eingesetzt wurde.

Dieser Ansatz wurde jedoch durch hohe Kosten und unzuverlässige Maßstabsveränderung behindert.

[0009] Die vorstehenden Ansätze leiden auch an zusätzlichen Nachteilen. Die Löslichkeit der Polymere hängt von einer Mehrzahl an thermodynamischen Faktoren, insbesondere der Temperatur, und anderen physikalischen Parametern ab. Eine strenge Verfahrenskontrolle dieser Parameter ist nötig, damit fraktionierte Polymere mit dem gewünschten Molekulargewichtsbereich erhalten werden. Eine Verfahrenskontrolle dieser Art erfordert oft eine komplexe, spezialisierte Ausrüstung, die zu den Kosten der Produktion der Produkte beiträgt. Differenzielle Löslichkeitsansätze bei der Polymerfraktionierung können zu einem hohen Grad an Polydispersität der fraktionierten Polymere führen. Folglich benötigt man in vielen Fällen ein besseres Fraktionierungsverfahren, um eine homogenere Population von Polymeren (d.h. eine geringere Polydispersität) zu erzeugen, ohne die Nachteile der Fraktionierungsverfahren des Standes der Technik.

[0010] Auf dem Photoresist-Fachgebiet wird somit ein reproduzierbares, kostengünstiges Verfahren zum Fraktionieren von Polymeren für die Verwendung in Photoresisten benötigt, das zu im Wesentlichen homogenen Polymeren mit einem ausgewählten Molekulargewicht führt. Es wird angenommen, dass die vorliegende Erfindung eine Antwort auf diesen Bedarf darstellt.

[0011] Daneben stellt die Pall Corporation (East Hills, NY) eine Reihe von Ultrafiltrationsmodulen her, die aus Hohlfasern hergestellte Membranen verwenden, die speziell für die Verwendung in der Biotechnologie und der pharmazeutischen Industrie gestaltet sind. Diese Ultrafiltrationsmodule sind derart gestaltet, dass sie verschiedenartige Moleküle, wie Pharmazeutika auf Proteinbasis, Aminosäuren, Antibiotika, niedermolekulare Produkte aus Fermentationsbrühen und dergleichen, reinigen und aufkonzentrieren. Solche Ultrafiltrationsmodule oder -membranen wurden jedoch nicht zur Reinigung von Polymerharzen für die Verwendung in Photoresisten oder anderen strahlungsempfindlichen Zusammensetzungen, die bei Halbleiterherstellungsverfahren eingesetzt werden, verwendet.

KURZE ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0012] Unter einem Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer strahlungsempfindlichen Zusammensetzung, umfassend die Schritte: (1) Leiten einer Lösung von einem rohen Polymer, umfassend ein Gemisch aus Polymerketten mit unterschiedlichen Molekulargewichten, durch mindestens ein poröses Polymermedium mit einem vorbestimmten Wert für die Molekulargewichts-Ausschlussgrenze (MWCO), wodurch das rohe Polymergemisch getrennt wird in eine erste Fraktion mit Polymerketten, deren Molekulargewichte größer sind als der MWCO-Wert, und eine zweite Fraktion mit Polymerketten, deren Molekulargewichte kleiner als der MWCO-Wert sind; und (2) Zugeben von mindestens einer im ersten Schritt hergestellten Fraktion zu mindestens einer strahlungsempfindlichen Verbindung und mindestens einem Lösungsmittel, so dass man eine strahlungsempfindliche Zusammensetzung herstellt.

[0013] Unter einem anderen Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer strahlungsempfindlichen Zusammensetzung, umfassend die Schritte: (1) Leiten einer Lösung von einem rohen Polymer, umfassend ein Gemisch aus Polymerketten mit unterschiedlichen Molekulargewichten, durch ein erstes poröses Polymermedium mit einem vorbestimmten Wert für die Molekulargewichts-Ausschlussgrenze (MWCO), wodurch das rohe Polymergemisch getrennt wird in eine erste Fraktion mit Polymerketten, deren Molekulargewichte größer sind als der MWCO-Wert, und eine zweite Fraktion mit Polymerketten, deren Molekulargewichte kleiner als der MWCO-Wert sind; (2) Leiten der zweiten Fraktion durch ein zweites poröses Polymermedium, wobei das zweite poröse Polymermedium einen vorbestimmten MWCO-Wert aufweist, der kleiner als der MWCO-Wert des ersten porösen Polymermediums ist, wodurch die zweite Fraktion getrennt wird in eine dritte Fraktion mit Polymerketten, deren Molekulargewichte zwischen den MWCO-Werten liegen, und eine vierte Fraktion mit Polymerketten, deren Molekulargewichte kleiner als der MWCO-Wert des zweiten Polymermediums sind; und (3) Zugeben der dritten Fraktion zu mindestens einer strahlungsempfindlichen Verbindung und mindestens einem Lösungsmittel, so dass man eine strahlungsempfindliche Zusammensetzung herstellt.

[0014] Unter einem anderen Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer strahlungsempfindlichen Zusammensetzung, umfassend die Schritte: (1) Leiten einer Lösung von einem rohen Polymer, umfassend ein Gemisch aus Polymerketten mit unterschiedlichen Molekulargewichten, durch ein erstes poröses Polymermedium mit einem vorbestimmten Wert für die Molekulargewichts-Ausschlussgrenze (MWCO), wodurch das rohe Polymergemisch getrennt wird in eine erste Fraktion mit Polymerketten, deren Molekulargewichte größer sind als der erste MWCO-Wert, und eine zweite Fraktion mit Polymerketten, deren Molekulargewichte kleiner als der MWCO-Wert sind; (2) Leiten der ersten Fraktion durch ein zweites poröses Po-

lymermedium, wobei das zweite poröse Polymermedium einen vorbestimmten MWCO-Wert hat, der größer als der MWCO-Wert des ersten porösen Polymermediums ist, wodurch die erste Fraktion getrennt wird in eine dritte Fraktion mit Polymerketten, deren Molekulargewichte größer als der MWCO-Wert des zweiten Polymermediums sind, und eine vierte Fraktion mit Polymerketten, deren Molekulargewichte zwischen den MWCO-Werten liegen; und (3) Zugabe der vierten Fraktion zu mindestens einer strahlungsempfindlichen Verbindung und mindestens einem Lösungsmittel, so dass man eine strahlungsempfindliche Zusammensetzung herstellt.

[0015] Je nach der molekularen Zusammensetzung des ursprünglichen rohen Polymergemischs und dem erforderlichen Molekulargewicht und der erforderlichen Polydispersität des Zielpolymers kann die Lösung des rohen Polymers durch mehr als zwei poröse Polymermedien geleitet werden, die jeweils unterschiedliche MWCO-Werte besitzen.

[0016] Die Erfindung betrifft auch Positiv-Photoresistzusammensetzungen, die die bei dem vorstehenden Verfahren hergestellten fraktionierten Polymere enthalten.

[0017] Diese und andere Aspekte werden beim Lesen der folgenden eingehenden Beschreibung der Erfindung ersichtlich.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0018] Die Erfindung wird vollständiger verstanden anhand der folgenden detaillierten Beschreibung in Verbindung mit den beigefügten Zeichnungen, in denen:

[0019] [Fig. 1](#) eine schematische Ansicht einer bevorzugten Fraktionierapparatur ist, die sich für das erfindungsgemäße Verfahren eignet;

[0020] [Fig. 2](#) ein bevorzugtes Verfahrensfließschema des erfindungsgemäßen Verfahrens ist;

[0021] [Fig. 3](#) ein alternatives Verfahrensfließschema des erfindungsgemäßen Verfahrens ist;

[0022] [Fig. 4](#) ein weiteres alternatives Verfahrensfließschema des erfindungsgemäßen Verfahrens ist;

[0023] [Fig. 5](#) ein Graph ist, der die Beziehung zwischen dem Molekulargewicht und der Polydispersität im Retentat der bevorzugten Fraktionierapparatur der [Fig. 1](#) als Funktion der Trennzeit darstellt;

[0024] [Fig. 6](#) Gelpermeationschromatographie-(GPC-) Profile von rohem Novolakpolymer (A), Retentat (B) und Permeat (C) zeigt; und

[0025] [Fig. 7](#) GPC-Profil eines rohen Poly(hydroxystyrol-Co-styrol)-Polymers (A) und des Retentats, das aus der Fraktionierapparatur fließt, (B) zeigt.

EINGEHENDE BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0026] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer strahlungsempfindlichen Zusammensetzung, die ein fraktioniertes Polymer enthält, wobei das fraktionierte Polymer hergestellt wird, indem man ein rohes Polymergemisch durch mindestens ein poröses Polymermedium leitet. In der Regel umfasst das Verfahren das Hindurchleiten einer Lösung eines rohen Polymergemischs durch mindestens ein poröses Polymermedium mit einem vorbestimmten Wert für die Molekulargewichts-Ausschlussgrenze (MWCO), so dass Polymerketten mit einem gewünschten Molekulargewichtsbereich isoliert werden. Diese isolierten Polymere werden dann zu mindestens einer strahlungsempfindlichen Verbindung und mindestens einem Lösungsmittel gegeben, so dass man eine strahlungsempfindliche Zusammensetzung herstellt.

[0027] Wie hier verwendet, betrifft der Begriff "strahlungsempfindliche Zusammensetzung" Zusammensetzungen, die zur Herstellung von Photoresisten verwendet werden, die eine strahlungsempfindliche Verbindung nutzen, wie eine Photosäure erzeugende Verbindung (PAG) oder eine photoaktive Verbindung (PAC). Wie hier definiert, betrifft der Begriff "rohes Polymergemisch" ein beliebiges Polymer- oder Harzgemisch, das sich zur Herstellung von Photoresisten eignet. Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Polymere umfassen Novolakpolymere, Polymere und Copolymere auf Basis von Polyhydroxystyrol (z.B. Copolymere von Styrol/Hydroxystyrol), vollständig oder partiell geschützte Polymere auf Basis von Hydroxystyrol oder Copolymere von Hydroxystyrol mit Acrylaten oder Methacrylaten oder anderen Monomerspezies. Der Ausdruck "vollständig

oder partiell geschützte Hydroxystyrolpolymere" betrifft Polymere, die entweder unsubstituierte oder substituierte monomere Hydroxystyrol-Wiederholungseinheiten enthalten, wobei alle oder einige der Hydroxylgruppen an diesen Wiederholungseinheiten durch säurelabile Schutzgruppen (z.B. Acetalgruppen, Ketalgruppen und dergleichen) ersetzt sind.

[0028] Harze, die sich für das erfindungsgemäße Verfahren besonders eignen, sind u.a. Novolakharze, wie Phenol-Formaldehyd-Novolakharze, Kresol-Formaldehyd-Novolakharze, Xylenol-Formaldehyd-Novolakharze, Kresol-Xylenol-Formaldehyd-Novolakharze und Kombinationen davon. Gewöhnlich werden Novolakharze durch Addition-Kondensation-Polymerisation von phenolischem Monomer oder phenolischen Monomeren (z.B. Phenol, Kresolen, Xylenolen oder Gemischen davon) mit einer Aldehydquelle, wie Formaldehyd, hergestellt. Beispielhafte Herstellungen von Novolakharzen sind in den U.S.-Patenten Nr. 4 377 631, 4 529 682 und 4 587 196 offenbart, die sämtlich an Toukhy erteilt sind und hier durch Bezugnahme vollinhaltlich eingeschlossen sind.

[0029] Novolakharze werden gewöhnlich als Population von Polymeren hergestellt, die Molekulargewichte im Bereich von etwa 500 bis etwa 40 000 Dalton besitzen. Eine bevorzugte Klasse von Novolakharzen wird durch Addition-Kondensation-Polymerisation zwischen einem Gemisch von m- und p-Kresolen mit Formaldehyd mit einem Molekulargewicht von etwa 1 000 bis 10 000 Dalton hergestellt.

[0030] Andere für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Harze umfassen Polymere und Copolymere auf Basis von Polyhydroxystyrol, vollständig oder partiell geschützte Polymere auf Hydroxystyrol-Basis oder Copolymere von Monomeren auf Hydroxystyrol-Basis mit anderen (z.B. Acrylaten und Methacrylaten). Gewöhnlich haben diese Harze ebenfalls Molekulargewichte im Bereich von etwa 500 bis etwa 40 000 Dalton.

[0031] Die rohen Polymergemische, die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren durch das poröse Polymermedium geleitet werden, sind vorzugsweise Lösungen der Polymere, die in einem ausgewählten Lösungsmittel oder ausgewählten Lösungsmittelgemisch gelöst sind. Beispiele für geeignete lösende Lösungsmittel umfassen aliphatische Alkohole (z.B. Ethanol), Ketone, Aldehyde, Ether, Ester und dergleichen. Üblicherweise in Photoresistzusammensetzungen verwendete Lösungsmittel, wie Ethyllactat (EL), Ethyl-3-ethoxypropionat (EEP), Methyl-3-methoxypropionat (MMP), Propylenglycolmethyletheracetat (PGMEA) und Kombinationen davon werden vorzugsweise verwendet.

[0032] Gewöhnlich reicht die Konzentration der Polymere im Lösungsmittel von etwa 5 Gew.-% bis etwa 75 Gew.-%, besonders bevorzugt von etwa 7 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von etwa 10 Gew.-% bis etwa 30 Gew.-%, immer bezogen auf das Gesamtgewicht der Polymerlösung. Eine besonders geeignete Konzentration von Polymeren beträgt etwa 10 Gew.-%.

[0033] Wie oben angedeutet, umfasst die rohe Lösung von Polymeren, die in Photoresistzusammensetzungen verwendet wird, gewöhnlich Polymere mit Molekulargewichten im Bereich von etwa 500 bis etwa 40 000 Dalton. Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Polymere mit spezifischen Molekulargewichtsreichen isoliert, indem das rohe Polymergemisch durch ein poröses Polymermedium geleitet wird, das die Polymere auf der Basis des Molekulargewichts auftrennt. In der Regel wird das poröse Polymermedium derart ausgewählt, dass es Polymere mit weniger als dem ausgewählten Molekulargewicht in eine Fraktion abtrennt und Polymere mit Molekulargewichten über dem ausgewählten Molekulargewicht in einer zweiten Fraktion. Die porösen Polymermedien besitzen vorzugsweise eine charakteristische Porengröße, die ihren spezifischen Wert für die Molekulargewichts-Ausschlussgröße (MWCO) festlegt. Die MWCO entspricht gewöhnlich einem spezifischen Polymer-Molekulargewicht (z.B. 3 000 Dalton), bei dem Polymere mit dem bestimmten Molekulargewicht oder weniger durch die Medien hindurch gelangen können. Polymere, deren Molekulargewichte größer als die MWCO sind, permeieren jedoch aufgrund der Porengrößenbeschränkung nicht durch das Medium. Somit können Polymere oberhalb und unterhalb der MWCO in zwei Fraktionen getrennt werden.

[0034] Das poröse Polymermedium kann aus jedem Material hergestellt werden, das auf dem Fachgebiet der molekularen Trennung bekannt ist und Polymere im gewünschten Molekulargewichtsbereich trennen kann. Das Medium muss jedoch mit den Lösungsmitteln kompatibel sein, die zur Herstellung der Polymerlösungen und auch zum Transport der Polymerlösungen durch das Medium verwendet werden. Bevorzugte Materialien für die porösen Polymermedien gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren umfassen gepacktes Polyacrylnitril und Polysulfon: Das poröse Polymermedium kann jede Form annehmen, einschließlich Perlen, Schichten, Membranen, Scheiben, Fibrillen oder Lamellen. Die Wirkfläche der Fraktionierungsmedien variiert je nach der Größe der Fraktionierapparatur und dem Maßstab der Fraktionierung, im allgemeinen von 100 cm² bis 10 m².

[0035] [Fig. 1](#) ist ein schematisches Diagramm einer bevorzugten Fraktionierapparatur, die das poröse Polymermedium enthält, das sich für das erfindungsgemäße Verfahren eignet. Wie in [Fig. 1](#) gezeigt, umfasst die bevorzugte erfindungsgemäße Fraktionierapparatur **10** ein in der Regel röhrenförmiges Gehäuse **12**, einen Einlass **14** und einen primären Auslass **16**. Das Gehäuse **10** kann aus jedem inerten Material bestehen, das nicht mit den erfindungsgemäßen Lösungsmitteln oder Polymeren reagiert. Ein besonders geeignetes Material für das Gehäuse **10** (sic; 12?) ist rostfreier Stahl.

[0036] Ein Strömungsweg ist innerhalb der Apparatur **10** zwischen dem Einlass **14** und dem primären Auslass **16** festgelegt, in dem die Lösung von rohem Polymergemisch durch die Fraktionierapparatur fließt. Ein poröses polymeres Fraktionierungsmedium **18**, das aus einem oder mehreren der vorstehend genannten Materialien ausgewählt ist, wird konzentrisch im Inneren des Gehäuses **12** und parallel zum Strömungsweg positioniert. Ein sekundärer Auslass **20** befindet sich am Gehäuse in Nachbarschaft zum primären Auslass **16**. Mehrere geeignete Fraktionierapparaturen sind von der Pall Corporation (East Hills, NY) unter den Bezeichnungen SEP00013, SIP0013, SLP0053, SEP3013, SIP 3013 und SLP 3053 kommerziell erhältlich.

[0037] Während des erfindungsgemäßen Verfahrens fließen Lösungen von rohen Polymeren durch den Einlass **14** in die Fraktionierapparatur **10** und den Strömungsweg entlang. Während die Lösung weiter durch die Fraktionierapparatur **10** vorandringt, durchqueren Polymere, deren Molekulargewichte größer als die MWCO des porösen polymeren Fraktionierungsmediums **18** sind, die Apparatur entlang des Strömungsweges und fließen aus dem Auslass **16** als die hochmolekulare Retenatfraktion. Polymere, deren Molekulargewichte kleiner als die MWCO des porösen polymeren Fraktionierungsmediums **18** sind, trennen sich jedoch von dem rohen Polymergemisch ab, indem sie aus dem Fraktionierungsmedium permeieren.

[0038] Diese abgetrennten Polymere fließen als die niedermolekulare Fraktion aus dem sekundären Auslass **20**. Die niedermolekulare Fraktion, die am sekundären Auslass **20** gesammelt wird, oder die hochmolekulare Retenatfraktion, die am Auslass **16** gesammelt wird, können direkt zur Herstellung von Photoresistkomponentenlösungen eingesetzt werden. Alternativ kann das Lösungsmittel von der fraktionierten Polymerlösung abdestilliert und das isolierte Polymer dann in das geeignete Photoresist-Lösungsmittel eingemischt werden.

[0039] Das rohe Polymergemisch kann sich entlang des Strömungsweges mithilfe einer oder mehrerer Pumpen, der Schwerkraft oder einem anderen, im Stand der Technik bekannten Transportmittel bewegen. Vorzugsweise bewegt sich das rohe Polymergemisch durch die Fraktionierapparatur mithilfe von einer oder mehreren Pumpen, zum Beispiel peristaltischen Pumpen, Zentrifugalpumpen oder anderen im Stand der Technik bekannten Pumpen. Gewöhnlich basieren die Betriebsbedingungen der Fraktionierapparatur auf dem Maßstab der Fraktionierung, der Konzentration und/oder der Viskosität der rohen Lösung von Polymeren, dem ausgewählten Lösungsmittel und anderen Verarbeitungsparametern, die dem Fachmann bekannt sind. Wenn Membranen als Fraktionierungsmedium verwendet werden, liegen übliche Transmembran-Betriebsdrücke im Bereich von 10 psig (68,94 kPa) bis 25 psig (172,3 kPa). Die für das Fraktionierungsverfahren verwendeten Zeiten sind mit den Fließraten korreliert und liegen gewöhnlich im Bereich von etwa 5 Minuten bis etwa 20 Stunden.

[0040] Ein rohes Gemisch von Polymeren kann ein einziges Mal durch die Fraktionierapparatur geleitet werden. Für vollständige Trennungen des rohen Gemischs ist es jedoch wünschenswerter, das rohe Gemisch mehrmals über die Fraktionierapparatur zu leiten, wobei jeder Durchgang mehr der niedermolekularen Fraktion entfernt. Eine Anordnung von mehr als einer Fraktionierapparatur ist auch wünschenswert, um das Verfahren beschleunigen und das große Volumen roher Polymerlösungen, das bei der Produktion im großen Maßstab erforderlich ist, zu verarbeiten. [Fig. 2](#) zeigt ein Verfahrensfließdiagramm des erfindungsgemäßen Verfahrens. Wie in [Fig. 2](#) gezeigt, sind vier Fraktionierapparaturen **10a**, **10b**, **10c** und **10d**, die jeweils die gleiche MWCO besitzen, parallel angeordnet. Ein Behälter **22** hält das rohe Polymergemisch, das in einem ausgewählten Lösungsmittel, wie vorstehend beschrieben, hergestellt wurde. Eine Pumpe **24** pumpt die Lösung von rohen Polymeren durch eine Zuleitung **26** und in die Anordnung von Fraktionierapparaturen **10a**, **10b**, **10c** und **10d**. Das Retenat, das die hochmolekulare Fraktion der rohen Polymerlösung enthält, wird an den primären Auslässen jeder Fraktionierapparatur in der Anordnung durch die Zuleitung **28** gesammelt und wieder in den Behälter **22** rückgeführt. Die rohe Polymerlösung kann durch die Anordnung von Fraktionierapparaturen mehrmals geleitet werden, um im Wesentlichen das gesamte Polymer abzutrennen, dessen Molekulargewicht unter der MWCO liegt. Die Retenatlösung, die die hochmolekulare Fraktion enthält, wird in einem Sammelbehälter **38** aufbewahrt. Das Lösungsmittel kann von der Retenatlösung abdestilliert und das hochmolekulare Polymer in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst werden, oder die hochmolekulare Retenatlösung kann direkt zur Herstellung von Photoresisten eingesetzt werden.

[0041] Die Permeatlösung, die die niedermolekularen Fraktionen enthält, wird aus den jeweiligen sekundären Auslässen jeder Fraktionierapparatur durch Sammelröhren **30** gesammelt und in einem Sammelbehälter **32** aufbewahrt. Wie vorstehend beschrieben, kann das Lösungsmittel von der Permeatlösung abdestilliert und das niedermolekulare Polymer in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst werden, oder die niedermolekulare Permeatlösung kann direkt zur Herstellung von Photoresisten verwendet werden.

[0042] Ein Lösungsmittel-Rückspülsystem kann ebenfalls in das Fließverfahren eingebracht werden, um den Schmutz oder Rückstand, der sich auf der Oberfläche des Fraktionierungsmediums aufgebaut hat, zu reinigen. In einem Behälter **34** aufbewahrtes Lösungsmittel kann durch die Rohre **36** in die Fraktionierapparaturen **10a**, **10b**, **10c** und **10d** gepumpt werden, um zwischen den Chargendurchgängen Polymere aus dem System zu spülen.

[0043] Bei einer alternativen Ausführungsform können zwei Fraktionierapparaturen, die poröse Polymermedien mit unterschiedlichen MWCOs enthalten, in Reihe angeordnet werden, um Polymere mit einen spezifischen Bereich von Molekulargewichten zu isolieren. Bei einer in [Fig. 3](#) dargestellten alternativen Ausführungsform wird ein rohes Polymergemisch in einem Reservoir **50** gehalten und von einer Pumpe **52** durch ein erstes Rohr **54** zu einer ersten Fraktionierapparatur **56** gepumpt, die ein poröses Polymermedium mit einer ausgewählten MWCO enthält. Während das rohe Polymer durch die erste Fraktionierapparatur **56** fließt, wird die im Retenat enthaltene hochmolekulare Fraktion durch ein zweites Rohr **58** zum Reservoir **50** zurückgeführt. Die im Permeat enthaltene niedermolekulare Fraktion wird jedoch durch ein drittes Rohr **60** und in ein zweites Reservoir **62** transportiert. Das gesammelte Retenat wird durch eine zweite Pumpe **64** durch ein viertes Rohr **66** in eine zweite Fraktionierapparatur **68** gepumpt, die ein poröses Polymermedium enthält, dessen MWCO kleiner ist als die MWCO des porösen Polymermediums in der ersten Fraktionierapparatur **56**. Während die gesammelte Permeatlösung von der ersten Fraktionierapparatur durch die zweite Fraktionierapparatur **68** geleitet wird, wird die im Retenat enthaltene hochmolekulare Fraktion durch ein fünftes Rohr **70** zu dem zweiten Reservoir **62** zurückgeführt. Die im Permeat enthaltene niedermolekulare Fraktion wird durch ein sechstes Rohr **72** transportiert und in einem Sammelreservoir **74** gesammelt. Die im Sammelreservoir **62** gesammelten Polymere haben Molekulargewichte im Bereich zwischen den MWCOs der porösen Polymermedien, die in der ersten Fraktionierapparatur **56** und der zweiten Fraktionierapparatur **68** verwendet wurden. Diese Polymere können vom Lösungsmittel abdestilliert oder, wie vorstehend erwähnt, direkt in Photoresisten verwendet werden.

[0044] Bei einer anderen alternativen Ausführungsform, die in [Fig. 4](#) dargestellt ist, wird ein rohes Polymergemisch in einem Reservoir **80** gehalten und von einer Pumpe **82** durch ein erstes Rohr **84** zu einer ersten Fraktionierapparatur **86** gepumpt, die ein poröses Polymermedium mit einer ausgewählten MWCO enthält. Während das rohe Polymer durch die erste Fraktionierapparatur **86** fließt, wird die im Retenat enthaltene hochmolekulare Fraktion durch ein zweites Rohr **88** zum Reservoir **80** zurückgeführt. Die im Permeat enthaltene niedermolekulare Fraktion wird jedoch durch ein drittes Rohr **90** und in ein zweites Reservoir **92** transportiert.

[0045] Das gesammelte Retenat wird durch eine zweite Pumpe **94** durch ein viertes Rohr **96** in eine zweite Fraktionierapparatur **98** gepumpt, die ein poröses Polymermedium enthält, dessen MWCO größer ist als die MWCO des porösen Polymermediums in der ersten Fraktionierapparatur **86**. Während die gesammelte Retenatlösung von der ersten Fraktionierapparatur durch die zweite Fraktionierapparatur **98** geleitet wird, wird die im Retenat, das von der zweiten Fraktionierapparatur **98** eluiert, enthaltene hochmolekulare Fraktion durch ein fünftes Rohr **100** zu dem Reservoir **80** zurückgeführt. Die im Permeat eluierende niedermolekulare Fraktion wird durch ein sechstes Rohr **102** transportiert und in einem Sammelreservoir **104** gesammelt. Die im Sammelreservoir **104** gesammelten Polymere haben Molekulargewichte im Bereich zwischen den MWCOs, die in der ersten Fraktionierapparatur **86** und der zweiten Fraktionierapparatur **98** verwendet wurden. Diese Polymere können vom Lösungsmittel abdestilliert oder, wie vorstehend erwähnt, direkt in Photoresisten verwendet werden.

[0046] [Fig. 5](#) ist ein Graph, der die Beziehung zwischen dem zahlengemittelten Molekulargewicht (M_n) und der Polydispersität (M_w/M_n) des Polymers im Retenat, das durch den primären Auslass **16** von [Fig. 1](#) fließt, als Funktion der Trennzeit darstellt. In [Fig. 5](#) wird die gleiche Charge an roher Polymerlösung für vier Stunden durch die Fraktionierapparatur geleitet, und Proben werden jede Stunde von der Retenatlösung genommen und in Bezug auf Polydispersität und zahlengemitteltes Molekulargewicht untersucht. Wie in [Fig. 5](#) gezeigt, nimmt das zahlengemittelte Molekulargewicht des Polymers in dem rohen Gemisch zu, wenn sich die in Kontakt mit der Fraktionierungsmatrix verbrachte Zeit verlängert. Infolgedessen nimmt die Polydispersität der Polymere ab, wenn mehr und mehr niedermolekulare Fraktionen mit jedem Durchgang als Permeat entfernt werden.

[0047] Üblicherweise fließt die Polymerlösung durch die Fraktionierapparatur mit einer Rate, die mit dem Maßstab der Fraktionierung und dem Volumen der Fraktionierapparatur übereinstimmt. Gewöhnlich können größere Fraktionierapparaturen größere Fließraten erlauben, während sich kleinere Fraktionierapparaturen für einen kleineren Maßstab eignen. Geeignete Fließraten für Herstellungen im kleinen Maßstab (z.B. 1000 mL oder weniger) reichen von etwa 0,5 Liter pro Stunde bis etwa 5 Liter pro Stunde. Fraktionierungen im größeren Maßstab können bei höheren Fließraten durchgeführt werden, üblicherweise von etwa 100 Liter pro Stunde bis 2000 Liter pro Stunde.

[0048] Fig. 6 zeigt Gelpermeationschromatographie-(GPC-) Profile eines rohen Novolakpolymers (A), des Retenats (B) und des Permeats (C), das aus der Fraktionierapparatur fließt. Das ursprüngliche rohe Novolakpolymer (A) (Fig. 6) hat ein gewichtsgemittelttes Molekulargewicht von etwa 8203, ein zahlengemittelttes Molekulargewicht von etwa 1730 und eine Polydispersität von 4,74. Nach dem Hindurchleiten der rohen Novolakpolymerlösung durch eine Fraktionierapparatur gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren [d.h. eine Polyacrylnitril-Hohlfasermembran mit einer MWCO von 3000 Dalton, Fraktionierungsdauer: 4 Stunden] wurde die Zusammensetzung des Retenats und des Permeats mittels GPC untersucht. Fig. 6 zeigt eine GPC-Analyse des Retenats (B), das hochmolekulare Polymere enthält. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht der Polymere in dieser Fraktion betrug etwa 15 500, das zahlengemittelte Molekulargewicht betrug etwa 8550 und die Polydispersität 1,82. Fig. 6 zeigt auch eine GPC-Analyse des Permeats (C), das niedermolekulare Polymere enthält. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht der Polymere in dieser Fraktion betrug etwa 2000, das zahlengemittelte Molekulargewicht betrug etwa 950 und die Polydispersität etwa 2,15.

[0049] Fig. 7 zeigt GPC-Profile eines rohen Poly(styrol-Co-hydroxystyrol)-Polymers (A) und des Retenats (B), das aus der Fraktionierapparatur fließt. Das ursprüngliche Polymer (A) (Fig. 7) hat ein gewichtsgemittelttes Molekulargewicht von etwa 8325, ein zahlengemittelttes Molekulargewicht von etwa 4000 und eine Polydispersität von 2,06. Nach dem Hindurchleiten der rohen Poly(hydroxystyrol-Co-styrol)-Polymerlösung durch eine Fraktionierapparatur gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren [d.h. eine Polyacrylnitril-Hohlfasermembran mit einer MWCO von 3000 Dalton,

[0050] Fraktionierungsdauer: 30 Minuten] wurde die Zusammensetzung des Retenats mittels GPC untersucht. Fig. 7 zeigt eine GPC-Analyse des Retenats (B), das hochmolekulare Polymere enthält. Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht der Polymere in dieser Fraktion betrug etwa 10 800, das zahlengemittelte Molekulargewicht betrug etwa 7500 und die Polydispersität 1,45.

[0051] Wie vorstehend erwähnt, werden ausgewählte Molekulargewichtsfractionen (entweder niedriger oder höher) zu einer strahlungsempfindlichen Verbindung und mindestens einem Lösungsmittel gegeben, so dass man ein strahlungsempfindliche Zusammensetzung herstellt.

[0052] Eine Familie von strahlungsempfindlichen Verbindungen, die sich zur Herstellung der vorstehend genannten strahlungsempfindlichen Zusammensetzung eignen, umfasst photoaktive Verbindungen (bekannt als PACs). Beispiele für PACs, die sich für die vorstehend genannte strahlungsempfindliche Zusammensetzung eignen, umfassen Naphthochinondiazid-(DAQ-) ester, die von mehrwertigen Phenolen, Alkylpolyhydroxyphenonen, Arylpolyhydroxyphenonen und dergleichen stammen, die bis zu sechs oder mehr Stellen für eine Veresterung enthalten können. Beispiele für solche photoaktive Verbindungen sind in den U.S.-Patenten Nr. 4 957 846 (Jeffries et al.), 5 312 720 (Jeffries et al.), 5 376 497 (Kawata et al.), 5 429 904 (Nagase et al.), 5 456 995 (Ozaki et al.), 5 456 996 (Ozaki et al.), 5 468 590 (Hashimoto et al.), 5 501 936 (Hosoda et al.), 5 541 033 (Blakeney et al.) und 5 700 620 (Sakaguchi et al.) dargestellt. Diese U.S.-Patente sind hier alle vollinhaltlich durch Bezugnahme aufgenommen. Ganz besonders bevorzugt die o-Chinondiazidester stammen von 3-Diazo-3,4-dihydro-4-oxonaphthalinsulfon-säurechlorid oder 6-Diazo-5,6-dihydro-5-oxonaphthalin-1-sulfonsäurechlorid. Der Begriff "photoaktive Verbindung", wie hier verwendet, umfasst auch Naphthochinondiazid- (DNQ-) ester von Novolakharzen ("gecappte Novolake") oder ähnlichen Harzen, wobei einige der Hydroxygruppen im Novolak oder in ähnlichen Harzen durch eine DNQ-Gruppe ersetzt sind.

[0053] Wenn es sich bei der strahlungsempfindlichen Verbindung um eine oder mehrere herkömmliche photoaktive Verbindungen handelt, kann der Anteil der photoaktiven Verbindung in der strahlungsempfindlichen Zusammensetzung vorzugsweise von etwa 5 bis 40%, besonders bevorzugt von etwa 8 bis etwa 30 Gew.-% des nichtflüchtigen (z.B. Nicht-Lösungsmittel-) Gehalts der strahlungsempfindlichen Zusammensetzung reichen. Wenn es sich bei der strahlungsempfindlichen Verbindung um mindestens ein gecapptes Novolak und mindestens eine herkömmliche photoaktive Verbindung handelt, dann kann der Anteil dieser strahlungsempfindlichen Verbindungen vorzugsweise von etwa 20 Gew.-% bis 90 Gew.-% der nichtflüchtigen (z.B. Nicht-Lösungsmittel-) Verbindungen der strahlungsempfindlichen Zusammensetzung reichen.

[0054] Eine andere Familie von strahlungsempfindlichen Verbindungen umfasst Photosäure erzeugende Verbindungen (bekannt als PAGs), die sich für chemisch verstärkte Photoresiste eignen, die im tiefen UV-Bereich (192–248 nm) absorbieren. Beispiele für PAGs, die sich für die vorstehend genannte strahlungsempfindliche Zusammensetzung eignen, umfassen Oniumsalze, Benzylsulfonatester, Disulfone, Iminosulfonate und dergleichen. Spezifische Beispiele für Photosäure erzeugende Verbindungen umfassen, sind aber nicht beschränkt auf, Triarylsulfoniumverbindungen, Alkylarylsulfoniumverbindungen, Trialkylsulfoniumverbindungen, Diaryliodoniumverbindungen, Benzylsulfonatesterverbindungen, Disulfonverbindungen und Iminosulfonatverbindungen. Geeignete Gegenionen für die oben genannten PAGs sind u.a. SbF_6^- , PF_6^- , AsF_6^- , BF_4^- , Triflat (CF_3SO_3^-), Alkylsulfonat, Dodecylbenzolsulfonat, Kamphersulfonat, Cyclohexylsulfonat, Nitrobenzolsulfonat und dergleichen.

[0055] Wenn die strahlungsempfindliche Zusammensetzung ein chemisch verstärktes Photoresist ist und die strahlungsempfindliche Verbindung eine oder mehrere Photosäurebildner ist, kann der bevorzugte prozentuale Anteil der gesamten Photosäurebildnerverbindungen von etwa 0,5 Gew.-% bis etwa 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Feststoffanteils (d.h. der Nicht-Lösungsmittel) des chemisch verstärkten Photoresists, reichen.

[0056] Die in die erfindungsgemäße strahlungsempfindliche Zusammensetzung eingebrachten Lösungsmittel werden zum Lösen der strahlungsempfindlichen Verbindung und des fraktionierten Polymers oder der fraktionierten Polymere und optionaler Additive verwendet. Geeignete Lösungsmittel umfassen, sind aber nicht beschränkt auf, Ethylenglycolmonomethylether, Ethylenglycolmonoethylether, Ethylenglycolmonoethyletheracetat, Propylenglycolmethyletheracetat, Propylenglycolpropyletheracetat, Methylbenzol, Dimethylbenzol, Methylalkylketon, Cyclohexanon, Ethyl-2-hydroxypropionat, Ethyl-2-hydroxy-2-methylpropionat, Ethylhydroxyacetat, 2-Hydroxy-3-methylbutanoat, Methyl-3-methoxypropionat, Ethyl-3-methoxypropionat, Ethyl-3-ethoxypropionat, Methyl-3-ethoxypropionat, Methylpyruvat, Ethylpyruvat, Butylacetat, Ethyllactat und Propylenglycolmonomethyletherpropionat. Diese organischen Lösungsmittel können entweder einzeln oder in Kombination verwendet werden. Ein hoch siedendes Lösungsmittel, wie N-Methylformamid, N,N-Dimethylformamid, N-Methylacetamid, N-Dimethylacetamid, N-Methyl-2-pyrrolidon, Dimethylsulfoxid oder Benzylethylester, kann in den vorstehend genannten Lösungsmitteln entweder einzeln oder in Kombination und in verschiedenen Verhältnissen verwendet werden.

[0057] Zusätzliche Inhaltsstoffe, wie Geschwindigkeitsverbesserer, Antistreifen- oder Egalisierungsmittel, Weichmacher, Vernetzungsmittel, Tenside, Haftförderer und dergleichen, können ebenfalls zu der erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Zusammensetzung gegeben werden. Vorzugsweise reichen die Mengen dieser zusätzlichen Inhaltsstoffe einzeln von etwa 0,1 bis etwa 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

[0058] Die hergestellte strahlungsempfindliche Zusammensetzung kann auf ein Substrat durch ein herkömmliches Verfahren aufgebracht werden, das auf dem Photoresist-Fachgebiet verwendet wird, einschließlich Tauchen, Sprühen, Wirbeln und Aufschleudern (Spin Coating). Geeignete Substrate sind u.a. Silizium, Aluminium oder Polymerharze, Siliziumdioxid, dotiertes Siliziumdioxid, Siliziumharze, Galliumarsenid, Siliziumnitrid, Tantal, Kupfer, Polysilizium, Keramiken und Aluminium/Kupfer-Gemische. Die durch das vorstehend beschriebene Verfahren hergestellten Photoresistbeschichtungen eignen sich besonders zum Aufbringen auf Siliziumwafer, die mit einer Siliziumdioxid- oder Siliziumnitridschicht beschichtet sind.

[0059] Nach dem Aufbringen der Resistlösung auf das Substrat wird das beschichtete Substrat bei etwa 70°C bis 125°C gebacken, bis im Wesentlichen das gesamte Lösungsmittel verdunstet ist und nur eine gleichmäßige strahlungsempfindliche Beschichtung auf dem Substrat verbleibt. Das beschichtete Substrat kann dann Strahlung, insbesondere Ultraviolettstrahlung, in jedem gewünschten Bestrahlungsmuster ausgesetzt werden, das durch Verwendung geeigneter Masken, Negative, Schablonen, Matrizen und dergleichen hergestellt wird.

[0060] Ein herkömmliches Bildherstellungsverfahren oder eine herkömmliche Bildherstellungsapparatur, die zurzeit bei der Verarbeitung photoresistbeschichteter Substrate verwendet werden, können mit der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Zwar ist Ultraviolett-(UV-) Licht die bevorzugte Strahlungsquelle, aber andere Strahlungsquellen, wie sichtbares Licht, Elektronen- oder Ionenstrahl und Röntgenstrahlungsenergie, können statt dessen verwendet werden.

[0061] Die bestrahlten resistbeschichteten Substrate werden vorzugsweise einem Backen nach Bestrahlen bei einer Temperatur von etwa 100°C bis etwa 130°C für etwa 30–300 Sekunden unterworfen, um die Bildqualität und -auflösung zu verbessern. Die bestrahlten resistbeschichteten Substrate werden als nächstes in einer

wässrigen alkalischen Lösung, wie wässrigen Lösungen von Tetramethylammoniumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und dergleichen, entwickelt. Man lässt die Substrate im Entwickler verbleiben, bis sich die gesamte Resistbeschichtung von den bestrahlten Bereichen abgelöst hat (in der Regel von etwa 10 Sekunden bis etwa 3 Minuten).

[0062] Nach dem selektiven Auflösen der beschichteten Wafer in der Entwicklungslösung werden sie vorzugsweise einem Spülen mit deionisiertem Wasser unterworfen, um den Entwickler oder jegliche verbleibenden unerwünschten Anteile der Beschichtung zu entfernen und die weitere Entwicklung abzustoppen. Eine Wärmebehandlung oder ein Backen nach dem Entwickeln kann dann eingesetzt werden, um die Haftung der Beschichtung und die chemische Beständigkeit gegenüber Ätzlösungen und anderen Substanzen zu erhöhen.

[0063] Bei industriellen Anwendungen, insbesondere bei der Herstellung von Mikroschaltungseinheiten auf Substraten des Silizium/Siliziumdioxid-Typs, können die entwickelten Substrate dann mit einer gepufferten Fluorwasserstoffsäure-Ätzlösung oder Plasmagasätze behandelt werden. Die verbleibenden Flächen der Photoresistbeschichtung können von der geätzten Substratoberfläche durch herkömmliche Arbeitsgänge zur Photoresistentfernung entfernt werden.

[0064] Die vorliegende Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele im Detail weiter beschrieben. Die Erfindung soll jedoch nicht durch diese Beispiele und Vergleiche beschränkt sein. Alle Teile und Prozentangaben sind als Gewichtsprozent dargestellt und alle Temperaturen als Grad Celsius, wenn nicht ausdrücklich anders angegeben. Alle Patente, Patentanmeldungen und andere Veröffentlichung sind hier vollinhaltlich durch Bezugnahme aufgenommen.

BEISPIELE

Beispiel 1. Fraktionierung eines Novolakharzes:

[0065] Es wurden 10 g eines Novolaks auf Basis von m-Kresol, p-Kresol und 2,5-Dimethylphenol in 100 mL Ethanol gelöst. Die Lösung wurde durch ein SEP00013™-Membranmodul (Pall Corporation, East Hills, NY) gepumpt, dessen Molekulargewichts-Ausschlussgröße (MWCO) 3000 Dalton betrug. Tabelle 1 zeigt die Molekulargewichtspröfile des ursprünglichen Novolaks und des fraktionierten Novolaks:

Tabelle 1

Molekulargewichtspröfil des ursprünglichen Novolaks	Molekulargewichtspröfil des fraktionierten Novolaks (Hoch-MW-Fraktion)	Molekulargewichtspröfil des fraktionierten Novolaks (Nieder-MW-Fraktion)
Mw: 8203	Mw: 15 562	Mw: 2051
Mn: 1732	Mn: 8556	Mn: 953
PD: 4,763	PD: 1,82	PD: 2,15

Beispiel 2. Fraktionierung von Polyhydroxystyrol:

[0066] Es wurden 10 g Polyhydroxystyrol (PHS) in 100 mL Ethanol gelöst. Die Lösung wurde durch ein SEP00013™-Membranmodul (Pall Corporation, East Hills, NY) umgeföhrt, dessen Molekulargewichts-Ausschlussgröße (MWCO) 3000 Dalton betrug. Tabelle 2 zeigt die Molekulargewichtspröfile des ursprünglichen Polymers, des Polymers der hochmolekularen Fraktion und der niedermolekularen Fraktion:

Tabelle 2

Molekulargewichtsprofil des ursprünglichen PHS	Molekulargewichtsprofil des fraktionierten PHS (Hoch-MW-Fraktion)	Molekulargewichtsprofil des fraktionierten PHS
Mw: 7700	Mw: 7996	Mw: 2051
Mn: 3893	Mn: 5667	Mn: 953
PD: 1,98	PD: 1,41	PD: 2,15

Beispiel 3. Fraktionierung eines Copolymers von Hydroxystyrol und Styrol:

[0067] Es wurden 30 g des Copolymers von Hydroxystyrol und Styrol (HSSCP) in 300 mL Ethanol gelöst. Die Lösung wurde durch ein SEP00013TM-Membranmodul (Pall Corporation, East Hills, NY) umgeföhrt, dessen Molekulargewichts-Ausschlussgröße (MWCO) 3000 Dalton betrug. Tabelle 3 zeigt die Molekulargewichtsprofile des ursprünglichen Polymers, des Polymers der hochmolekularen Fraktion und der niedermolekularen Fraktion:

Tabelle 3

Molekulargewichtsprofil des ursprünglichen HSSCP	Molekulargewichtsprofil des fraktionierten HSSCP (Hoch-MW-Fraktion)	Molekulargewichtsprofil des fraktionierten HSSCP (Nieder-MW-Fraktion)
Mw: 8325	Mw: 10 843	Mw: 6087
Mn: 4037	Mn: 7496	Mn: 3001
PD: 2,06	PD: 1,45	PD: 2,03

Beispiele 4-5 und Vergleichsbeispiel 1.

Lithographische Untersuchung des fraktionierten hochmolekularen Novolaks (FN) von Beispiel 1.

A. Herstellung einer Novolaklösung:

[0068] Die im Beispiel 1 hergestellte hochmolekulare Fraktion (FN) wird als Ethanolölösung erhalten. Ethanol wird aus dieser FN-Novolakölösung mittels Vakuumdestillation bei 45°C entfernt, und der so erhaltene Novolakrückstand wird im Vakuumofen bei 45°C für 12 Stunden getrocknet. Das getrocknete fraktionierte Novolak wird in einem Gemisch aus Methyl-3-methoxypropionat (MMP) und Ethyl-3-ethoxypropionat (EEP) gelöst.

B. Herstellung von Photoresisten:

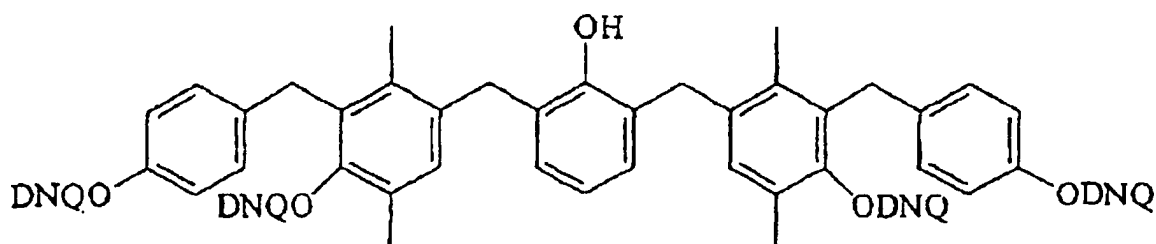
[0069] Drei Resistkomponenten wurden in lichtundurchlässigen Glasflaschen gemischt. Die Reihenfolge der Zugabe von Resistkomponenten war (1) Novolakölösung, (2) photoaktive Verbindung (PAC) und (3) Egalisierungsmittel. Alle Komponenten wurden auf einer elektronischen Waage mit einer Genauigkeit von ± 0,01 Gramm abgewogen. Ein Egalisierungsmittel (FLUORAD FC-430, fluoraliphatische Polymerester) wurde in einer Konzentration von 0,03 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Resistprobe, zugegeben. Nachdem alle Komponenten gelöst waren, wurden die Resistproben direkt in saubere Flaschen mikrofiltriert. Diese Formulierungen sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4

Beispiel	Novolak-Typ	DNQ-Beitrag	Geschwindigkeitsverbesserer	Lösungsmittel
C-1	N1 (1,207 g)	PAC 1 (0,5943 g) PAC 2 (0,1698 g) gecapptes Novolak (3,08 g)	TRISP.PA (0,46 g)	EEP: (5,0 g) MMP (5,0 g)
4	N1: (0,6 g) FN: (0,6 g) (Beispiel 1)	WIE BEI VERGLEICH 1		
5	FN (1,2 g) (Beispiel 1)	WIE BEI VERGLEICH 1		

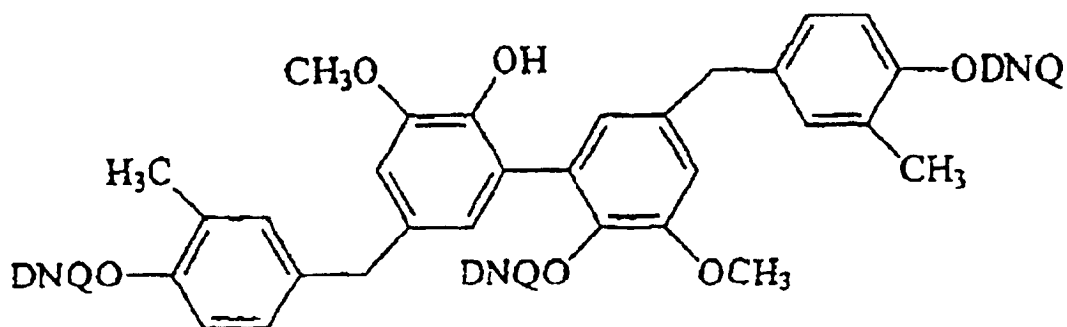
[0070] Novolak N1 ist ein Kondensationsprodukt von 2,2'-Dihydroxy-5,5'-dimethyldiphenylmethan, o-Kresol, 2,3-Dimethylphenol, 2,6-Diethylphenol und 2,3,5-Trimethylphenol mit Formaldehyd. Das detaillierte Syntheseverfahren ist im U.S.-Patent Nr. 5 346 808 bereitgestellt. Der Geschwindigkeitsverbesserer TRISP-PA (CAS-Nr. 110728-28-8) ist 1-[1'-Methyl-1'-(4'-hydroxyphenyl)ethyl]-4-[1,1'-bis-(4'-hydroxyphenyl)ethyl]benzol.

[0071] PAC1 ist ein Gemisch von o-Chinondiazidsulfonylestern einer polyhydroxyaromatischen Verbindung, die durch die folgende Struktur wiedergegeben wird:



[0072] Der nominelle Veresterungsgrad von PAC1 beträgt 2,5 Moläquivalente. Das Syntheseverfahren dieser PAC ist im U.S.-Patent Nr. 5 67 932(sic) beschrieben.

[0073] PAC2 ist ein Gemisch von o-Chinondiazidsulfonylestern einer polyhydroxyaromatischen Verbindung, die durch die folgende Struktur wiedergegeben wird:



[0074] Der nominelle Veresterungsgrad von PAC2 beträgt 2,5 Moläquivalente. Das Syntheseverfahren dieser PAC ist im U.S.-Patent Nr. 5 602 260 beschrieben.

[0075] DNQ-Novolak (gecapptes Novolak) ist ein o-Chinondiazidsulfonatester eines Novolaks. DNQ-Novolak wurde unter Verwendung des folgenden Verfahrens synthetisiert: In einem 1000-mL-Rundkolben wurden 100 g eines Novolaks auf Basis von 2,5-Xylenol vorgelegt. Dieses Novolak hat ein gewichtsgemittelter Molekulargewicht von 3119 Dalton und eine Tc (Zeit zu Lösen eines 1 µm dicken Films) von 13 Sekunden. Es wurden 300 g Aceton zugegeben, und das Gemisch wurde gerührt. Es wurden 17,61 g o-Chinondiazidsulfonylchlorid, gelöst in 25 mL Aceton, hinzugefügt. Durch einen Zugabetrichter wurden 8,97 g Triethylamin über einen Zeitraum von 15 Minuten zugegeben. Man ließ das Gemisch für 1,5 Stunden rühren. Es wurden 5,14 g Oxalsäure zugegeben, und das Gemisch wurde über 15 Minuten gerührt. Die Lösung wurde durch Zugabe zu 5 L deionisiertem (DI-) Wasser ausgefällt. Das ausgefällte Produkt wurde mittels Filtration isoliert und zwei Mal mit 2 L

DI-Wasser gewaschen. Das Produkt wurde in einem Vakuumofen bei 45°C für mehrere Stunden getrocknet. Es wurde gefunden, dass das so erzeugte veresterte Novolak 8,9% o-Chinondiazid-5-sufonylester-Gehalt aufwies.

C. Beschichten, Erwärmen, Bestrahlen, Ausheizen und Entwickeln der Photoresiste:

[0076] Das folgende allgemeine Verfahren wurde für die Entwicklung eines Positiv-Ton-Bildes befolgt: Die Wafer wurden aufgeschleudert (spin coated), indem 3 mL der in Tabelle 4 gezeigten Photoresistformulierungen auf die statischen Vier-Inch-Wafer aufgebracht wurden. Der Wafer wurde dann rotiert, so dass eine gleichmäßige Filmdicke von etwa 1,1 Mikron erhalten wurde. Diese photoresistbeschichteten Wafer wurden dann bei 90°C für 60 Sekunden erwärmt, um restliche Lösungsmittel zu entfernen. Die erwärmten, photoresistbeschichteten Wafer wurden dann für die lithographische Bewertung an einem i-Linien-Stepper bestrahlt. Nach Beendigung der Bestrahlung wurden die Wafer einem Ausheizen (post-exposure bake, PEB) durch Erhitzen bei 120°C für 60 Sekunden ausgesetzt. Nach dem PEB wurden die Wafer unter Verwendung eines wässrigen 0,262 N Tetramethylammoniumhydroxid-Entwicklers für 60 Sekunden puddel- oder sprühentwickelt. Eine Spülung mit deionisiertem Wasser wurde für 20 Sekunden unter Rotieren angewendet, gefolgt von trockenem Stickstoffgas zum Trocknen des Wafers.

[0077] Jedes bebilderte photoresistbeschichtete Substrat wurde sowohl im Profil als auch hinsichtlich kritischer Abmessungen (CD) in Bezug auf mehrere wichtige Eigenschaften untersucht, wie Bestrahlungsschwelle (E_0), optimale Photogeschwindigkeit (E_{opt}), Bestrahlungsgrenze (EM oder E_{opt}/E_0), gleichmäßige Linien/Abstand Paar-Auflösung (Res.) und Focustiefe (DOF).

D. Photoresist-Bewertungen:

[0078] Die lithographischen Eigenschaften der Photoresistformulierungen (Tabelle 4) sind in Tabelle 5 dargestellt:

Tabelle 5

Beispiel	E_0	E_{opt}	EM	Res. (μm)	DOF (Profil)	DOF (CD)
C1	92	225	2,45	0,295	1,2	1,4
4	115	260	2,26	0,29	1,3	1,8
5	145	300	2,07	0,3	1,1	1,6

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer strahlungsempfindlichen Zusammensetzung, die ein fraktioniertes Polymer enthält, umfassend die Schritte:

- Leiten einer Lösung von einem rohen Polymergemisch, umfassend ein Gemisch aus Polymerketten mit unterschiedlichen Molekulargewichten, durch ein erstes poröses Polymermedium mit einem Wert für die Molekulargewichts-Ausschlussgrenze (MWCO), wodurch das rohe Polymergemisch getrennt wird in eine erste Fraktion mit Polymerketten, deren Molekulargewichte größer sind als der MWCO-Wert, und eine zweite Fraktion mit Polymerketten, deren Molekulargewichte kleiner als der MWCO-Wert sind;
- Leiten der zweiten Fraktion durch ein zweites poröses Polymermedium, dessen MWCO-Wert kleiner als der MWCO-Wert des ersten porösen Polymermediums ist, wodurch die zweite Fraktion getrennt wird in eine dritte Fraktion mit Polymerketten, deren Molekulargewichte zwischen den MWCO-Werten liegen, und eine vierte Fraktion mit Polymerketten, deren Molekulargewichte kleiner als der MWCO-Wert des zweiten Polymermediums sind; und
- Zugeben der dritten Fraktion zu mindestens einer strahlungsempfindlichen Verbindung und mindestens einem Lösungsmittel, so dass man eine strahlungsempfindliche Zusammensetzung herstellt.

2. Verfahren, umfassend die Schritte a und b nach Anspruch 1, wobei die vierte Fraktion zu mindestens einer strahlungsempfindlichen Verbindung mit mindestens einem Lösungsmittel gegeben wird, so dass man eine strahlungsempfindliche Zusammensetzung herstellt.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Polymerketten in dem rohen Polymergemisch ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Novolaken, Polymeren von Hydroxystyrol, Copolymeren von Hydroxystyrol, sowie Polymeren von partiell oder vollständig geschütztem Hydroxystyrol.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Lösungsmittel für das rohe Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus aliphatischen Alkoholen, Ketonen, Aldehyden, Ethern und Estern und deren Kombination.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die strahlungsempfindliche Verbindung mindestens eine lichtempfindliche Verbindung ist.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die strahlungsempfindliche Verbindung mindestens ein Photosäure-Erzeuger ist, und die strahlungsempfindliche Zusammensetzung ein chemisch amplifiziertes Photoresist ist.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der erste Wert der Molekulargewichts-Ausschlussgrenze (MWCO) 10 000 Dalton ist.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die MWCO des ersten porösen Polymermediums 6 000 Dalton und die MWCO des zweiten porösen Polymermediums 3 000 Dalton ist.

Es folgen 7 Blatt Zeichnungen

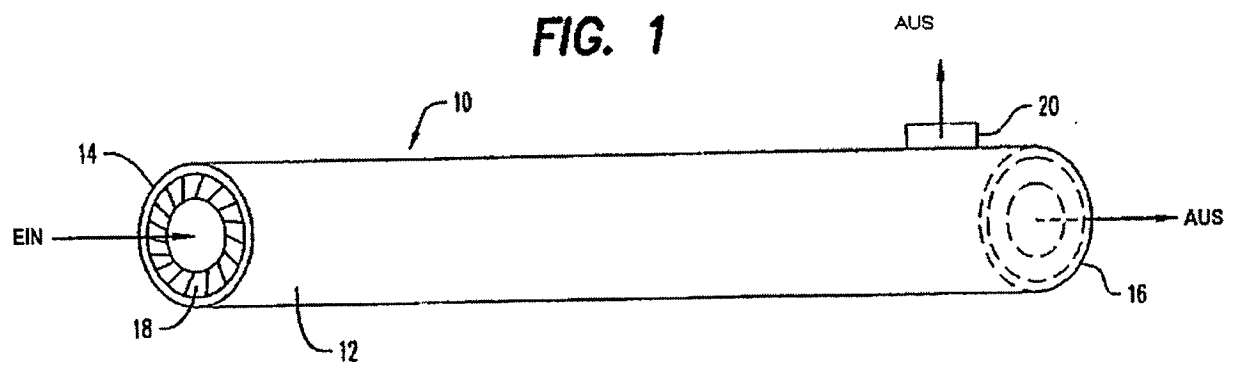


FIG. 2

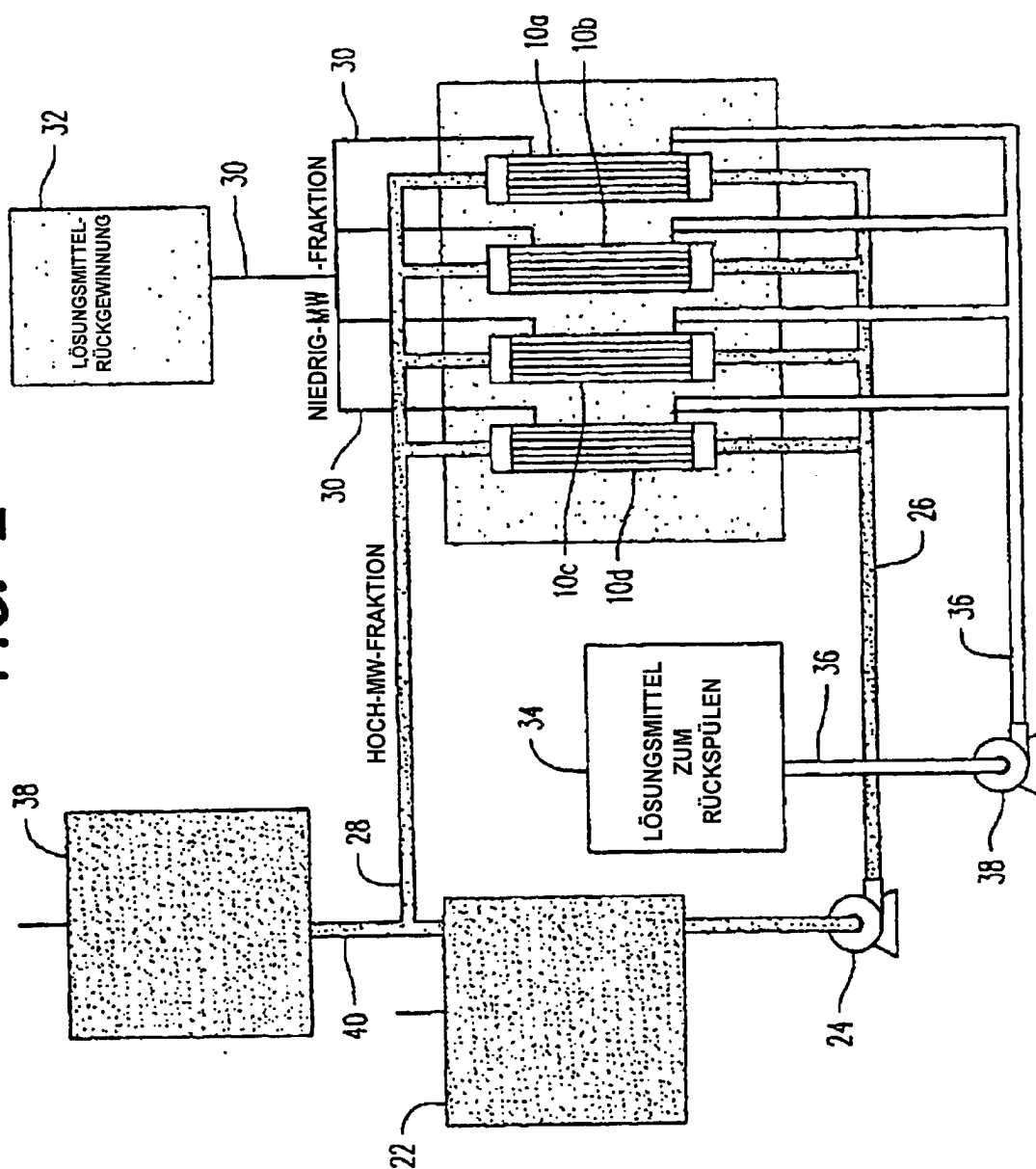


FIG. 3

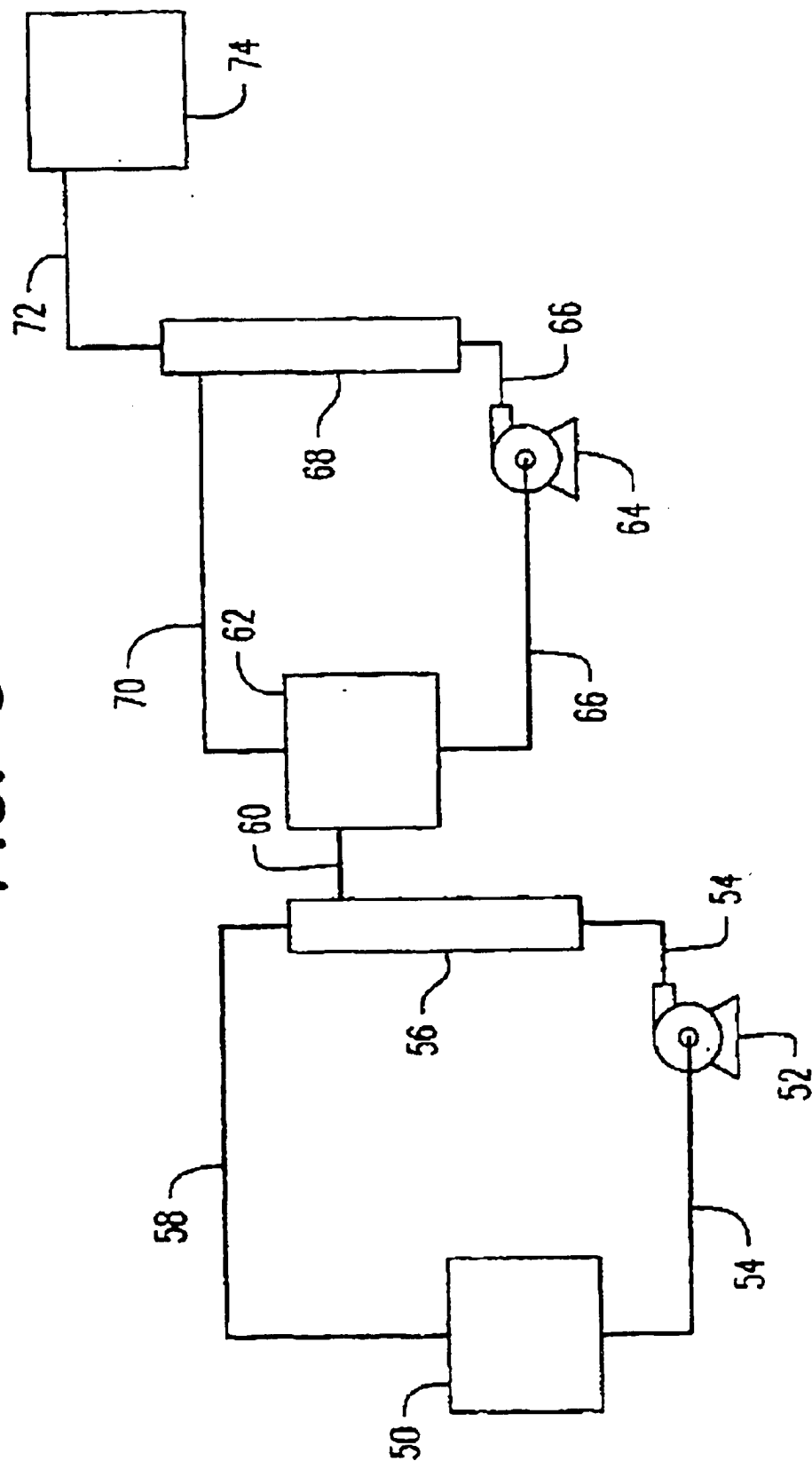


FIG. 4

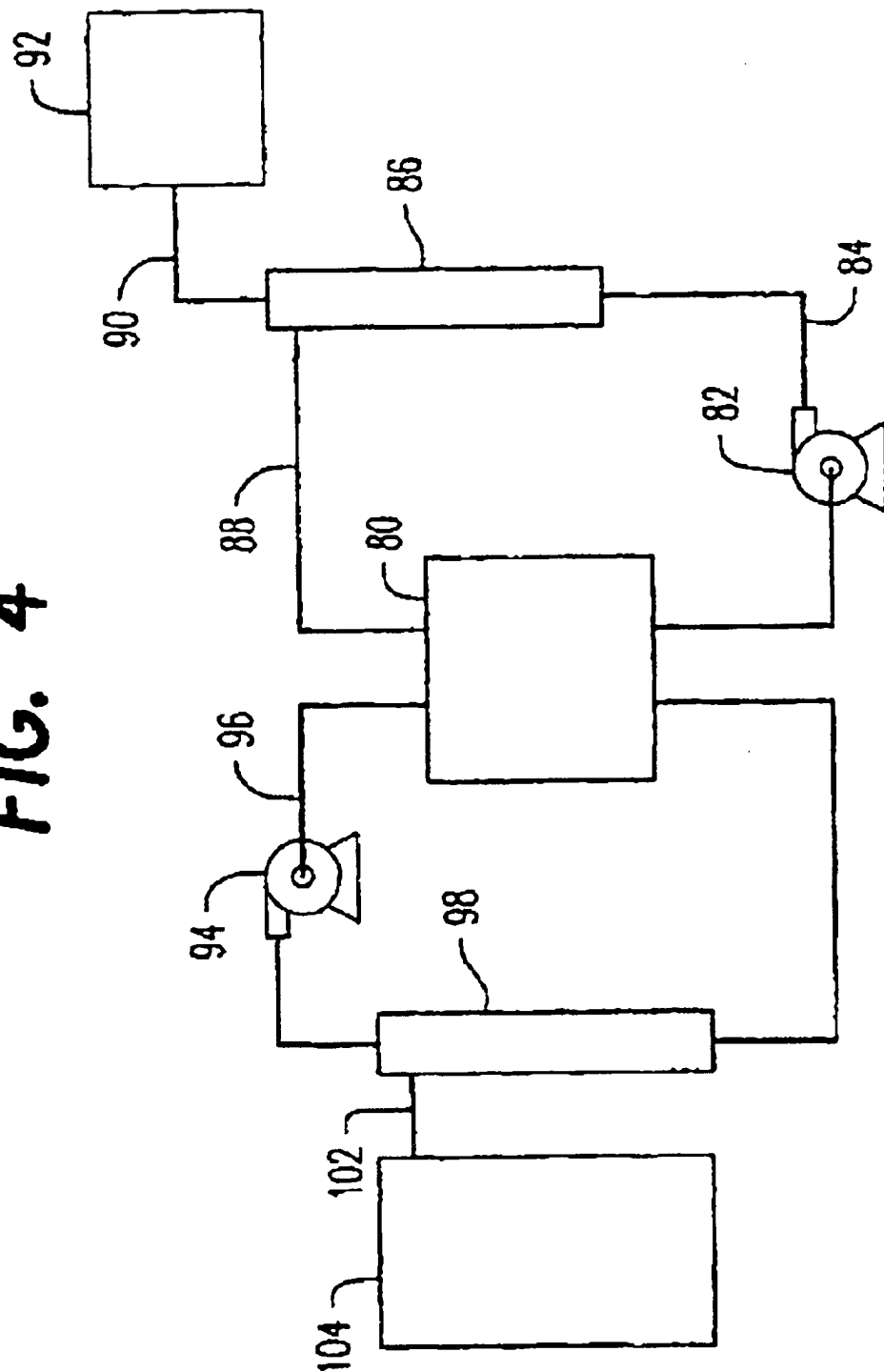
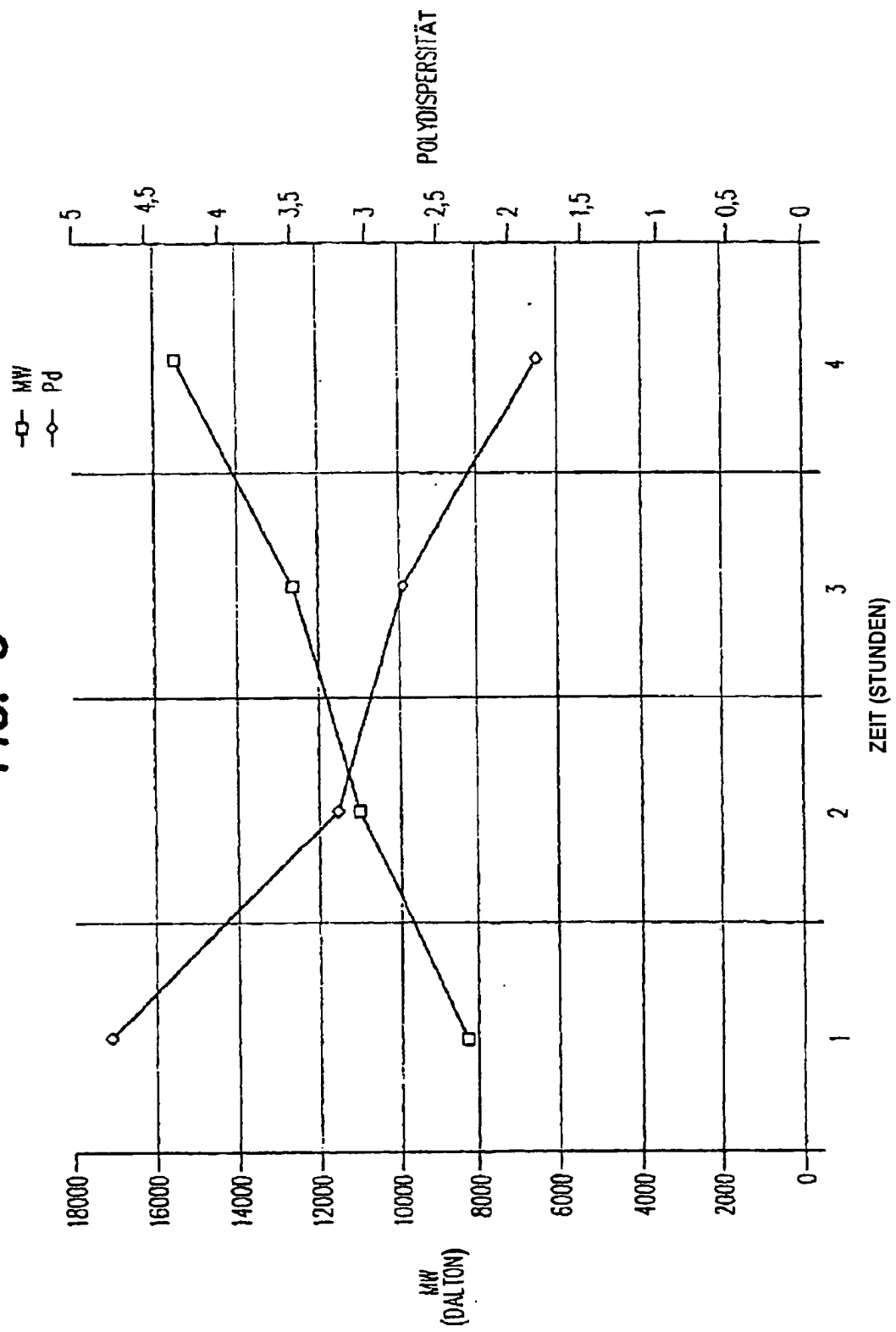


FIG. 5



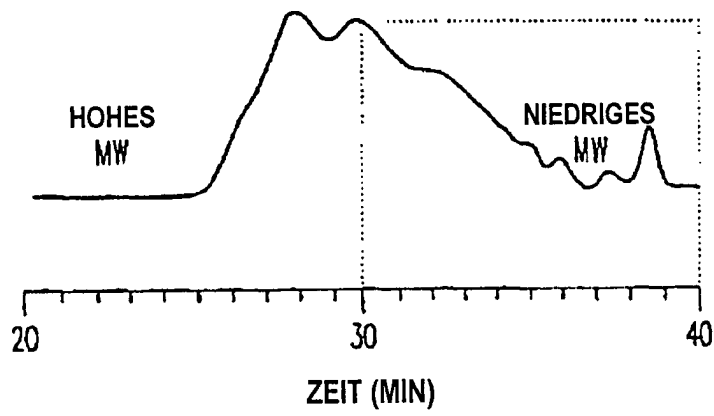


FIG. 6a

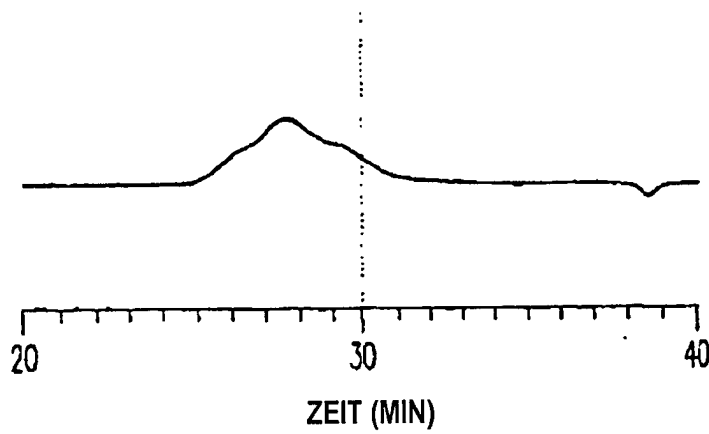


FIG. 6b

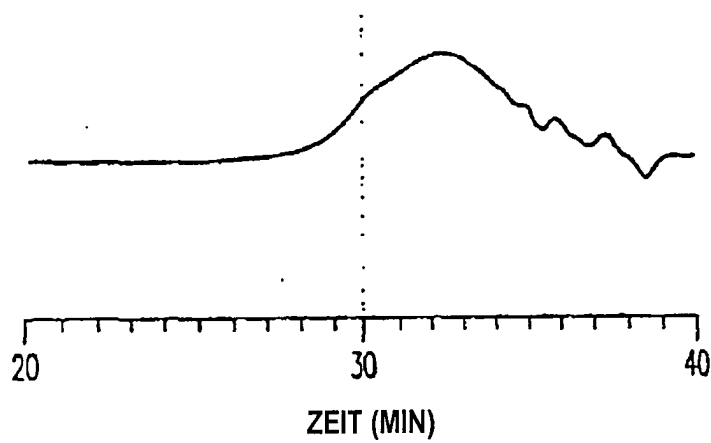


FIG. 6c

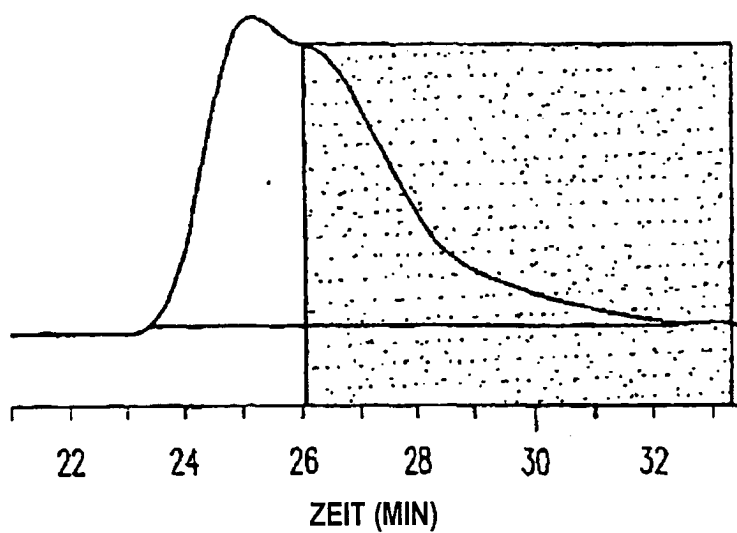


FIG. 7a

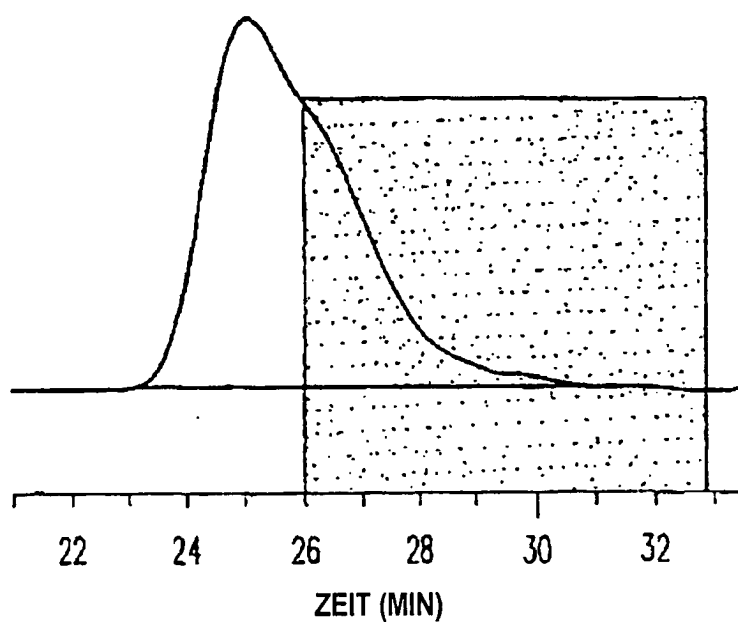


FIG. 7b