

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號：
美國 1998 年 01 月 16 日 09/008,671

，☐有 ☐無主張優先權
☒有 ☐無主張優先權

已
知
過
本

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明(1)

發明背景

1. 發明之領域

本發明係關製備一含分段聚合物的輻射敏感性組合物之方法，其中分段聚合物係由一組聚合物混合物通過一多孔聚合物介體形成。本發明亦敘述含以上方法製得的分段聚合物之輻射敏感性組合物。

2. 技術之簡單說明

由於集體電路設備在記憶密度上增高，晶片上所製照相石印影像圖案要求分解度小於 0.3 公忽(μ)。欲達到此目的、照相石印影像用光電阻必須比十年前技術實態的光電阻有較高分解度、較快敏感性、及更垂直的縱切面。

製造 IC 設備通用的最普通 g/i-線正面工作型光電阻係由一鹼溶性聚合物(例如酚醛樹脂、聚羥苯乙烯樹脂、羥苯乙烯與苯乙烯/聚羥苯乙炔樹脂之共聚物等)作黏合劑樹脂，及一光活性化合物(PAC)如萘醌二疊氮化物之多酚酯化合物。g/i-線實用有效的黏合劑樹脂較佳選自酚醛樹脂類中由各種酚型衍生物與各種醛或酮於酸類如草酸、硫酸等存在中之加成-縮合反應製備者。用作酚醛樹脂內單體的多種酚型衍生物中間甲酚與對甲酚為最適用之幾種單體。舉例，酚醛型酚樹脂與 DNQ 酯之組合作積極作用光電阻在美國專利 5,547,814 及 5,407,779 號內發表。

供高解析配方的化學上放大的光電阻曾用以替代酚醛/DNQ 組合。此等化學上放大的光電阻通常利用一選擇的聚合物樹脂如部分改良的或被護的聚(羥基苯乙烯)樹脂或

五、發明說明 (2)

一部分改良的羥苯乙烯與其他單體如丙烯酸酯或異丁烯酸酯，一產生感光酸的化合物(PAG)之共聚合物，與一選擇的溶劑組合物。

現代集體電路要求優良石印性質，酚醛/DNQ 及化學放大的配方均須嚴格控制光電阻的聚合物基底結構。光電阻內所用聚合物分段作用傳統進行將聚合物溶解於一已知溶劑內並以計算量的非溶劑使其沉澱。分段的聚合物遂可自其餘能溶之聚合物中析離。但此溶劑分段法產生大量難以處置的溶劑廢物。溶劑廢料之流出曾用超臨界液態二氧化碳對付代替將此型聚合物分段。不過此一方式受阻於高成本及衡量性不可靠。

以上方式亦遭遇額外的缺點。聚合物的溶解度須視許多熱力學因素特別如溫度與其他物理參數。必須嚴格控制此等參數之製法俾得有所須分子量範圍的分段聚合物。此類製程控制常須複雜專門設置以致增加產品製造成本。差別溶解度方式對聚合物分段作用可產生分段聚合物之高度多分散性。因此許多情況中需要較佳分段製法以製造更均勻聚合物集團(即較低多分散性)而無以往技術分段法之缺點。

如此，光電阻技術上必需者為一種可復現的低成本分段聚合物方法用於光電阻產生所選分子量的實質均勻聚合物。相信本發明係其所需答案。

另外，Pall Corp. (East Hills, NY)用特設計在生物技藝及藥劑工業上使用之空心纖維所製的模製造一系列超濾單

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (3)

位。此等超濾單位經設計以提純及濃縮種之分子諸如蛋白質基藥物，胺基酸、抗生素、及醃酵肉湯中的低分子量產物等。但此等超濾單位或隔膜未曾用以提純光電阻或半導體製作程序內用之其他輻射敏感組合物。

發明之概要

本發明之一情況係關製備輻射敏感性組合物的方法，包括步驟：(1)將一含鏈上分子量不同的聚合物混合物之粗聚合物溶液送過一有預定分子量切段(MWCO)值之多孔聚合物介體，藉此分開粗聚合物混合物為含聚合物鏈分子量在 MWCO 值以上的第一份與含聚合物鏈分子量在 MWCO 值以下之第二部份；及(2)將第一步所產至少一部分加於至少一輻射敏感性化合物與至少一溶劑以產生一輻射敏感性組合物。

本發明另一情況係關製備輻射敏感性組合物的方法，包括步驟：(1)將一含不同分子量鏈的聚合物混合物之粗聚合物溶液送過一有預定分子量切段(MWCO)值的第一多孔聚合物介體，藉此分開粗聚合混合物成含分子量大於 MWCO 值的聚合物鏈之第一段與含分子量小於 MWCO 值的聚合物鏈之第二段；(2)將第二段送過第二多孔聚合型介體，第二多孔聚合物介體有預定 MWCO 值比第一多孔聚合物介體小，於是分離第二段為一含 MWCO 值中間的分子量聚合物鏈之第三段與一含分子量比第二聚合物介體的 MWCO 值小之聚合物鏈第四段；及(3)將第三段加進至少一種輻射敏感的化合物與至少一種溶劑以製造一輻射敏

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(4)

感的組合物。

本發明又一情況中係關製備輻射敏感性組合物之方法，包括步驟：(1)將一含不同分子量的聚合物鏈混合物之粗製聚合物溶液送過一有預定分子量切段(MWCO)值的第一多孔聚合物介體，藉以分開粗製聚合物混合物成含分子量大於第一 MWCO 值的聚合物鏈之第一段與一分子量小於 MWCO 值的聚合物鏈之第二段；(2)將第一段送過第二多孔聚合物介體，第二多孔聚合物介體有預定 MWCO 值比第一多孔聚合物介體的 MWCO 值大，於是分離第一段成一含分子量比第二聚合物介體的 MWCO 值大之聚合物鏈的第三段，與一分子量在 MWCO 值中間之聚合物鏈的第四段；及(3)加第四段於至少一種輻射敏感化合物與至少一種溶劑以產生一輻射敏感性組合物。

視原來粗製聚合物混合物的分子成分及目標聚合物之要求分子量與多分散性而定、粗製聚合物的溶液可通過二個以上多孔聚合物介體各有不同 MWCO 值。

本發明亦有關包含由以上方法所製分段聚合物之積極作用的光電阻組合物。

此等與其他情況於研究本發明以下詳細說明後可顯見。

圖之簡要說明

連帶以下附圖之詳細說明將對本發明更充分瞭解，其中：

圖 1 為本發明方法中所用較佳分段化裝置之示意圖；

圖 2 係本發明方法之較佳程序流程；

五、發明說明 (5)

圖 3 為本發明方法另一程序流程；

圖 4 係本發明方法又一種程序流程；

圖 5 為一標繪圖表現圖 1 內較佳分段化裝置保持物內分子量及多分散性為分離時間之函數；

圖 6 係粗製酚醛聚合物(A)保持物(B)及滲透物(C)之凝膠滲透色層分析(GPC)的縱切面；與

圖 7 為一粗製聚(羥苯乙烯-共-苯乙烯)聚合物(A)及分段化裝置中流動保持物(B)之 GPC 縱切面。

較佳具體例之詳細說明

本發明經指向一含分段化聚合物的輻射敏感性組合物之製法，其中分段化聚合物係由粗製聚合物混合物通過至少一項多孔聚合物介體製得。通常，製程包含將粗製聚合物混合物的溶液送過至少一種有預定分子量切段(MWCO)值之介體以析離有所須分子量範圍的聚合物鏈。隨後將此等析離的聚合物加於至少一種輻射敏感的化合物與至少一種溶劑製一輻射敏感性組合物。

文內定義"輻射敏感性組合物"之詞係指製造利用輻射敏感性化合物之光電阻中所用的組合物，諸如一產生感光酸的化合物(PAG)或一光活性化合物(PAC)。文內定義"粗製聚合物混合物"指光電阻製造中適用之任何聚合物或樹脂混合物。本發明製法中適用的聚合物包括酚醛、聚合物、聚羥苯乙烯基礎之聚合物與共聚物(如苯乙烯/羥苯乙烯共聚物)，完全或部分保護的羥苯乙烯基聚合物，或羥苯乙烯與丙烯酸酯或異丁烯酸酯或其他單體類之共聚物。"完

五、發明說明(6)

全或部分保護的羥苯乙烯聚合物"之詞指隨意含未取代的或取代的羥苯乙烯單體重覆單位之聚合物，其諸重覆單位上所有或有些羥基已經酸不穩的保護基(如縮醛、縮酮之類)取代。

本發明中特別適用的樹脂包括酚醛樹脂諸如酚-甲醛樹脂、甲酚-甲醛樹脂、二甲酚-甲醛樹脂、甲酚-二甲酚-甲醛樹脂、等及其等組合。一般酚醛樹脂係由酚型單體或多單體(如苯酚、甲酚、二甲酚或其等混合物)與一醛源如甲醛之加成-縮合聚合物反應製備。酚醛樹脂之示範製法發表見美國專利 4,377,631 ; 4,529,682 ; 及 4,587,196 號等皆頒予陶開者，此處全部引用參考。

酚醛樹脂常製造成分子量在約 500 至約 40,000 道爾頓範圍內之聚合物集團。一種較佳級酚醛樹脂係由 m-及 p-甲酚混合物與分子量的 1,000 至 10,000 道爾頓的甲醛之混合物間之加成-縮合聚合反應製成。

適合本發明製程之其他樹脂包括以多羥苯乙烯為基礎的聚合物與共聚物、完全或部分保護的羥苯乙烯基聚合物，或羥苯乙烯基與其他單體(如丙烯酸酯及異丁烯酸酯等)之共聚物等。此等樹脂一般亦有分子量在約 500 至約 40,000 道爾頓範圍內。

根據本發明製法通過多孔聚合物介體之粗製聚合物混合物較佳為聚合物溶於選擇的溶劑或精選的溶劑混合物中之溶液。溶解的適用溶劑例包括脂族醇(如乙醇)、酮、醛、醚、酯等。光電阻組合物內通用之溶劑諸如乳酸乙酯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (7)

(EL)、3-乙氧基丙酸乙酯(EEP)、3-甲氧基丙酸甲酯(MMP)、丙二醇甲基醚醋酸酯(PGMEA)、及其等組合較佳適用。

通常，溶劑內聚合物濃度範圍自約 5 wt% 至約 75 wt%，較佳自約 7 wt% 至約 50 wt%，最好自約 10 wt% 至約 30 wt%，皆以聚合物溶液之總重量為基礎。特別有效的聚合物濃度係約 10 wt%。

前文指出光電阻組合物內所用聚合物粗溶液一般含分子量範圍自約 500 至約 40,000 道爾頓的聚合物。根據本發明方法析離有特定分子量範圍的聚合物係將粗製聚合物混合物送過一多孔聚合物介體使聚合物根據分子量分開。多孔聚合物介體通常經選擇以分開有小於所選分子量之聚合物於一段，而有大於既定分子量的聚合物於第二段。多孔聚合物介體宜具有界定其特殊分子量切段(MWCO)值之特徵孔徑。MWCO 大致相當於特定聚合物分子量(如 3,000 道爾頓)其中有特別分子量或較低之聚合物得以通過此介體。但分子量大於 MWCO 的聚合物則因孔徑限制並不透過介體。於是 MWCO 以上及其下之聚合物可分開成二段。

多孔聚合物介體可用分子分離技術上所知的任何材料製作能分開要求分子量範圍內之聚合物。不過，介體必須與用以製作聚合物溶液的溶劑能相容且亦用以輸送聚合物溶液通過介體。根據本發明方法多孔聚合物介體之較佳材料包括填充的聚丙烯腈及聚砒。多孔聚合物介體可採任何形

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(8)

狀包括珠、片、膜、圓盤、原纖維或薄板。分段作用介體之有效面積視分段作用裝置與分段作用的規模變化，大致自 100 cm^2 至 10 m^2 。

圖 1 為一較佳分段化作用裝置之示意圖，裝置包含本發明製程中適用的多孔聚合物介體。如圖 1 所示本發明的較佳分段化作用裝置 10 包括一大致管狀外殼 12、一進口 14 與一主要出口 16。外殼 12 可用任何惰性材料製作，不與本發明之溶劑或聚合物反應。外殼 12 之特別適宜材料為不銹鋼。

裝置 10 內進口 14 與主要出口 16 之間界定一項流程，其間粗製聚合物混合物的溶液流經分段化裝置。多孔聚合物分段化介體 18 選自前述材料之一或多種，集中設置於殼 12 的內面與流程平行。一輔助出口 20 設在殼上近主出口 16 處。幾種適宜分段化裝置能自 Pall Corp. (East Hills, HY) 以名稱 SEP00013、SIP0013、SLP0053、SEP3013、SIP 3013 及 SLP 3053 等購得。

本發明製法過程中粗製聚合物經進口 14 沿流程流入分段化裝置 10。溶液前進經分段化裝置 10 時分子量在多孔聚合物分段化介體 18 的 MWCO 以上之聚合物沿流程橫貫裝置流出出口 16 成高分子量保持物分段。但分子量低於多孔聚合物分段化介體 18 的 MWCO 之聚合物藉滲出分段化介體而由粗製聚合物混合物中分離。此等離析的聚合物流出輔助出口 20 成低分子量分段。低分子量自輔助出口 20 收集的分段或高分子量自出口 16 收集之保持物分段可

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

檢

五、發明說明(9)

直接用以製造光電阻組份溶液。或者可自分段聚合物溶液中汽提溶劑，析離的聚合物於是能混合於適當光電阻溶劑內。

粗製聚合物混合物可用技術上所知之一或多種泵、重力、或其他輸送設施沿流程移動。較佳藉一或多種泵例如蠕動泵、離心泵或技術上所知的其他泵將粗製聚合物混合物移過分段化裝置。分段化裝置之操作條件一般根據分段化的規模、粗製聚合物溶液的濃度與/或黏度、所選溶劑、及技藝工匠熟知之其他處理參數。當用隔膜作分段化介體時典型操作超越隔膜壓力範圍自 10 psig 至 25 psig。分段化製程所須時間與流速相關，範圍大致自約 5 分鐘至 20 分鐘。

粗製聚合物混合物可僅通過分段化裝置一次。但欲完全分離粗製混合物，則更要求粗製混合物多次通過分段化裝置，每次通過除脫更多低分子量分段。亦希望一系列不止一組分級化裝置以促進製程及處理大規模生產時必要的大量粗製聚合物溶液。圖 2 表現本發明方法之製法流程圖。圖 2 內顯示四項分級化裝置 10a、10b、10c 與 10d，各有相同 MWCO，平行佈置。容器 22 盛裝前文說明選擇溶劑內所製之粗製聚合物混合物。泵 24 汲取粗製聚合物溶液經進料線 26 入一系列分段化裝置 10a、10b、10c 與 10d。含來自粗製聚合物溶液之高分子量分段的保留物由排列內各分段化裝置之主要出口經進料線 28 循環返回容器 22。粗製聚合物溶液可幾次通過分段化裝置排列以實質分離分子

五、發明說明 (10)

量在 MWCO 以下的全部聚合物。含高分子量段的保持物溶液儲存於收集容器 38 內。溶劑可自保持物溶液中汽提，溶解高分子量聚合物於適當溶劑內，或者直接可用高分子量保持物溶液以製備光電阻。

含低分子量分段的滲透溶液自每分段化裝置上各別輔出口收集經收集管 30 儲入收集器 32。如上說明可自滲透溶液中汽提溶劑並溶解低分子量聚合物於適當溶劑，或可直接用低分子滲透溶液製備光電阻。

一種溶劑回洗系統亦可摻併入流程內以清潔分段介體表面上積集的碎屑或殘餘物。儲在容器 34 的溶劑能經管 36 汲入分段分裝置 10a、10b、10c 及 10d 以淨化分批作業間的聚合物系統。

另一具體例內含不同 MWCO 的多孔聚合物介體之二分段化裝置可串聯配置以析離有特定分子量範圍的聚合物。圖 3 表現之另一具體中盛在儲器 50 內的粗製聚合物混合物由泵 52 汲經第一管 54 至第一分段化裝置 56 其中含選定 MWCO 之多孔聚合物介體。當粗製聚合物通過第一分段化裝置 56 時保持物內所含高分子量分段經第二管 58 循環返回儲器 50。而滲透液中所含低分子量分段經第三管 60 輸進第二儲器 62。收集的保持物由第二泵 64 汲過第四管 66 至第二分段裝置 68，其中包括有比第一分段化裝置 56 內多孔聚合物介體之 MWCO 較小的選定 MWCO 之多孔聚合物介體。自第一分段化裝置收集的滲透溶液送過第二分段化裝置 68 時係保持物內所含高分子量段經第五管 70

五、發明說明 (11)

循環返回第二儲器 62。滲透液中所含低分子量段經第六管 72 輸送而收集於收集儲器 74 內。收集儲器 62 內收集之聚合物有分子量範圍在第一分段裝置 56 與第二分段裝置 68 內所用多孔聚合物介體的 MWCO 中間。此等聚合物可經溶劑汽提或直接用於光電阻如上文指示。

圖 4 例解的另一選擇具體例中粗製聚合物混合物裝在儲器 80 內，由泵 82 汲經第一管 84 至第一分段裝置 86 其中含一選定 MWCO 之多孔聚合物介體。粗製聚合物送過第一分段裝置 86 時保持物內所含高分子量段經第二管 88 循環返回儲器 80。而滲透物內所含低分子量段則經第三管 90 輸進第二儲器 92。

收集的保持物由第二泵 94 經第四管 96 汲至第二分段裝置 98，其中含具選擇 MWCO 的多孔聚合物介體，其 MWCO 比第一分段裝置 86 內多孔聚合物介體之 MWCO 較大。第一分段裝置中收集的保持物溶液通過第二分段裝置 98 時自第二分段 98 中洗提的保持物內所含高分子量段經第五管 100 循環返回儲器 80。洗提於滲透物內的低分子量段經第六管 102 輸送而收集於儲器 104 內。收集在儲器 104 內的聚合物有分子量範圍在第一分段裝置 86 與第二分段裝置 98 內所用 MWCO 之間。此等聚合物可汽提脫溶劑或直接用於光電阻，如前文指出。

圖 5 係一標繪圖表示流過圖 1 主要出口 16 的保持物內聚合物的數均分子量 (M_n) 與多分散性 (M_w/M_n) 間之關聯為分離時間的函數。圖 5 內同一批粗製溶液通過分段化裝置

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (12)

歷 4 小時，每小時自保持物溶液中取樣並評價有關多分散性與數均分子量。圖 5 顯示粗製混合物內聚合物之數均分子量隨其與分段化基底接觸所費時間加長而增大。推論結果聚合物的多分散性於每次通過脫除滲透中低分子量段愈來愈多時亦漸減小。

聚合物溶液流過分段化裝置速度典型與分段化作用的規模及分段化裝置之體積相稱。通常較大分段化裝置能適應較大流量，較小分段化裝置則適用作較小規模。小規模製備(例如 1000 ml 以下)之有效流量係自每小時約 0.5 至約 5 公升。分段化規模愈大可在愈高流量下進行，典型自每小時約 100 至 2000 公升。

圖 6 表現粗製酚醛聚合物(A)、保持物(B)、及自分段化裝置流出的滲透物(C)之凝膠滲透色析(GPC)縱切面。原始粗製酚醛聚合物(A)(圖 6)有重量平均分子量約 8203。數均分子量約 1730，及多分散性 4.74。根據本發明方法將粗製酚醛聚合物溶液通過分段化裝置[即聚丙烯腈空心 MWCC 3000 道爾頓原纖維隔膜；分段化作用時間 4 小時]，保持物及滲透物成分用 GPC 評定。圖 6 表現含高分子量聚合物的保持物(B)之 GPC 分析。此段內聚合物之重量平均分子量約 15,500，數均分子量為 8550，及多分散性 1.82。圖 6 亦表現含低分子量聚合物的滲透物(C)之 GPC 分析。此段內聚合物之重量平均分子量約 2000，數均分子量約 950，多分散性約 2.15。

圖 7 表現粗製聚(苯乙烯-共-羥苯乙烯)聚合物(A)及保

五、發明說明 (13)

持物(B)自分段化裝置流出者之 GPC 縱切面。原始聚合物(A)(圖 7)有重量平均分子量約 8325，數均分子量約 4000，及多分散性 2.06。粗製聚(羥苯乙烯-共-苯乙烯)聚合物溶液根據本發明方法通過分段化裝置後(即 MWCO 3000 道爾頓之聚丙烯腈空心原纖維膜；分段化作用時間 30 分鐘)，保持物的成分經 GPC 評價。圖 7 顯示含高分子量聚合物的保持物(B)之 GPC 分析。此段內聚合物之重量平均分子量約 10,800，數均分子量 7,500，及多分散性 1.45。

如上指出，選定的(隨意較低或較高)分子量分段加進一輻射敏感的化合物與至少一種溶劑中製成輻射敏感組合物。

適用以上製造上述輻射敏感組合物之一族輻射敏感化合物包括光活性化合物(稱作 PAC)。上述輻射敏感組合物中有效的 PAC 實例包括萘醌二疊氮化物(DNQ)由多羥酚類、烷基多羥基苯酮、芳基多羥基苯酮等類衍生之酯，其中能含多達六個以上供酯化的位置。此類光活性化合物之實例表現在美國專利 4,957,846 (傑佛瑞等)； 5,312,720 (傑佛瑞等)； 5,376,497 (河田等)； 5,429,904 (Nagase 等)； 5,456,995 (Ozaki 等)； 5,456,996 (Ozaki 等)； 5,468,590 (Hashimoto 等)； 5,501,936 (Hosoda 等)； 5,541,033 (布萊肯尼等)及 5,700,620 (坂口等)內。在此全體引用所有此等美國專利參考。最佳 O-醌二疊氮化物酯係衍生自 3-重氮-3,4-二氮-4-氧基萘磺醯氯或 6-重氮-5,6-二氮-5-氧基萘-1-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (14)

磺醯氯。此處所用"光活性化合物"一辭亦包括苯醌二疊氮化物之酚醛樹脂之酯("加蓋的酚醛樹脂")或者酚醛或類似樹脂內部分羥基經 DNQ 取代者。

若輻射化合物係一或多種傳統光活性化合物，輻射敏感性組合物內光活性化合物之比例範圍宜自約 5 至 40%，較佳為輻射敏感性組合物中非揮發物(例如非溶劑)含量之重量比約 8 至約 30%。若輻射化合物係至少一種加蓋酚醛樹脂與至少一種傳統光活性化合物，則此等輻射敏感性化合物較佳比例為輻射敏感性組合物非揮發物(例如非溶劑)重量之 20% 至 90%。

另一族輻射敏感性化合物包括產生感光酸的化合物(稱作 PAG)，有效於深 UV 範圍內(192-248 nm)吸收之化學放大的光電阻。適用於上述輻射敏感性組合物中之 PAG 實例包括鎢鹽、磺酸苄酯、二磺類、及亞胺磺酸酯之類。產生感光酸化合物之明確例包括但不限於三芳基鎢化合物、烷基芳基鎢化合物、三烷基鎢化合物、二芳基碘鎢化合物、磺酸苄酯化合物、二磺化合物、及亞胺磺酸酯。上述 PAG 之適當抗衡離子包括 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 BF_4^- 、三氟甲磺酸酯基(CF_3SO_3^-)、磺酸烷酯、十二烷基苯磺酸酯、樟腦磺酸酯、環己磺酸酯、硝基苯磺酸酯等類。

若輻射敏感性組合物係一化學放大的光電阻及輻射敏感的化合物係一或多項感光酸產生劑，全部感光酸產生劑化合物之較佳百分率可係化學放大的光電阻固體部分(即非溶劑等)重量之約 0.5% 至約 10%。

五、發明說明 (15)

本發明輻射敏感的組合物內所含溶劑係用以溶解輻射敏感的化合物與分段化聚合物或聚合物等與隨意添加劑者。適用溶劑包括而不限於乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、乙二醇單乙基醚醋酸酯、丙二醇甲基醚醋酸酯、丙二醇丙基醚醋酸酯、甲基苯、二甲基苯、甲基乙基酮、環己酮、2-羥丙酸乙酯、2-羥基-2-甲基丙酸乙酯羥基醋酸乙酯、2-羥基-3-甲基丁酸酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、醋酸丁酯、乳酸乙酯與丙二醇單甲基醚丙酸酯。此等有機溶劑可隨意單獨或混合使用。一種高沸點溶劑諸如 N-甲替甲醯胺、N,N-二甲替甲醯胺、N-甲替乙醯胺、N-二甲替乙醯胺、N-甲替-2-吡咯烷酮、二甲亞砜、或苡乙酯可在前述溶劑內隨意個別或混合及以各種比例使用。

附加組份諸如加速劑、抗輝紋或均化劑、增韌劑、交聯劑、界面活性劑、黏附促進劑之類亦可加進本發明之輻射敏感性組合物。此等附加組份的量以組合物的總重量基計宜個別範圍自約 0.1 至約 5 wt%。

所製輻射敏感性組合物能用光電阻技術內任何習用方法塗敷於底質，包括浸漬、噴霧、渦轉及自轉塗覆。適宜底質包括矽、鋁、或聚合型樹脂、二氧化矽、含添加劑的二氧化矽、矽樹脂、砷化鎵、氮化矽、鈮、銅、聚矽、陶瓷及鋁/銅混合物。上述程序所製光電阻塗料特別適合塗敷於矽晶片塗覆以二氧化矽或氮化矽層。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (16)

電阻溶液塗覆於底質上後塗層的底質於純 70 °C 至 125 °C 烘焙至實質上溶劑全部蒸發，底質上僅留下均勻的輻射敏感性塗料。塗層底質於是利用適當護罩、負片、底板、模板等所製任何希求曝光圖案曝露於輻射、特別紫外射線。本發明可用處理光電阻塗覆底質中通用的傳統影像程序。紫外(UV)光雖係較佳輻射源，亦可用其他輻射源諸如可見的光、電子或離子束及 X-線輻射能替代。

已曝光的電阻塗覆底宜於自約 100 °C 至約 130 °C 溫度接受曝光後烘焙歷約 30-300 秒以加強影像品質與解析。已曝光的電阻塗覆底質隨後在一含水鹼液諸如氫氧化四甲銨、氫氧化鈉、及氫氧化鉀之類的水溶液中顯影。使底質保留在顯影劑內直到電阻塗層全部自曝光區中溶解(大概自約 10 秒至約 3 分鐘)。

塗覆的晶片在顯影液內選擇性溶解後較佳經過脫離子水淋洗以完全脫除顯影劑或任何餘留的不適宜塗料部分並停止進一步顯影。此時可採用顯影後熱處理或烘焙以提升塗料之黏附及對蝕刻溶液與其他物質之化學阻力。

工業用途特別在矽/二氧化矽型底質上之微電路單位製造中已顯影的底質此時可用一緩衝的氫氟酸蝕刻溶液或電漿氣體蝕刻處理。光電阻塗層的餘留區可經習用光電阻剝離作業自蝕刻的底質表面脫除。

本發明藉以下實例與比較例再詳細說明。不過，本發明非欲為此等實例與對照限制。全部份數與百分率均以重量百分比表示，所有溫度皆攝氏度數，除非另外明確陳述。

五、發明說明 (17)

一切專利、專利申請書及其他出版物在此引用其全體參考。

實例

實例 1. 酚醛樹脂之分段化

溶解 10 g 之 m- 甲酚、 p- 甲酚與 2,5- 二甲酚基的酚醛樹脂於 100 mL 乙醇。溶液泵汲通過有 3000 道爾頓分子量切段 (MWCO) 的 SEP00013™ 隔膜單位 (Pall Corporation, East Hills, NY)。表 1 表現原始酚醛樹脂及分段酚醛樹脂之分子量分佈：

表 1

原始酚醛樹脂之分子量 分佈	分段酚醛樹脂之分子量 分佈(高 MW 段)	分段酚醛樹脂之分子量 分佈(低 MW 段)
Mw : 8203	Mw : 15,562	Mw : 2051
Mn : 1732	Mn : 8556	Mn : 953
PD : 4.763	PD : 1.82	PD : 2.15

實例 2. 聚羥基苯乙烯之分段作用

溶解 10 g 聚羥基苯乙烯 (PHS) 於 100 mL 乙醇。溶液循環流過一分子量切段 (MWCO) 限度 3000 道爾頓的 SEP00013™ 隔膜單位 (Pall Corp. East Hills, NY)。表 2 表現原始聚合物、高分子量分段聚合物及低分子量分段的分子量分佈：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (18)

表 2

原始 PHS 之分子量分佈	分段 PHS 之分子量分佈 (高 MW 段)	分段 PHS 之分子量分佈 (低 MW 段)
Mw : 7700	Mw : 7996	Mw : 2051
Mn : 3893	Mn : 5667	Mn : 953
PD : 1.98	PD : 1.41	PD : 2.15

實例 3. 羥苯乙烯與苯乙烯共聚物之分段作用

溶解 30 g 羥苯乙烯與苯乙烯的共聚物(HSSCP)於 300 mL 乙醇。溶液循環流過一分子量切斷(MWCO)限度 3000 道爾頓的 SEP00013™ 隔膜單位(Pall Corp. East Hills, NY)。表 3 表現原始聚合物、高分子量分段聚合物及低分子量分段的分子量分佈：

表 3

原始 HSSCP 之分子量分佈	分段 HSSCP 之分子量分佈 (高 MW 段)	分段 HSSCP 之分子量分佈 (低 MW 段)
Mw : 8325	Mw : 10,843	Mw : 6087
Mn : 4037	Mn : 7496	Mn : 3001
PD : 2.06	PD : 1.45	PD : 2.03

實例 4-5 與比較例 1。

實例 1 高分子量分段酚醛樹脂(FN)之石印評價

A. 酚醛樹脂溶液之製法：

五、發明說明 (19)

實例 1 所製高分子量段(FN)得乙醇溶液。於 45 °C 真空蒸餾除脫 FN 酚醛樹脂溶液內乙醇，如此所得酚醛樹脂餘留物在 45 °C 真空烘箱中乾燥 12 小時。溶解已乾的分段酚醛樹脂於 3-甲氧基丙酸甲酯(MMP)與 3-乙氧基丙酸乙酯(EEP)之混合物內。

B. 光電阻之製法：

在琥珀色玻瓶內摻混三項電阻組份。電阻組份之添加順序為(1)酚醛樹脂溶液，(2)光活性化合物(PAC)，及(3)均化劑。各組份均在一準確度至±0.01 公克的電子秤上秤重。均化劑(FLUORAD FC-430；氟化脂族聚合物酯類)添加濃度為電阻試樣之 0.03% 重量。全部組份已溶時直接微過濾電阻試樣入乾淨瓶內。此等配方概述於表 4。

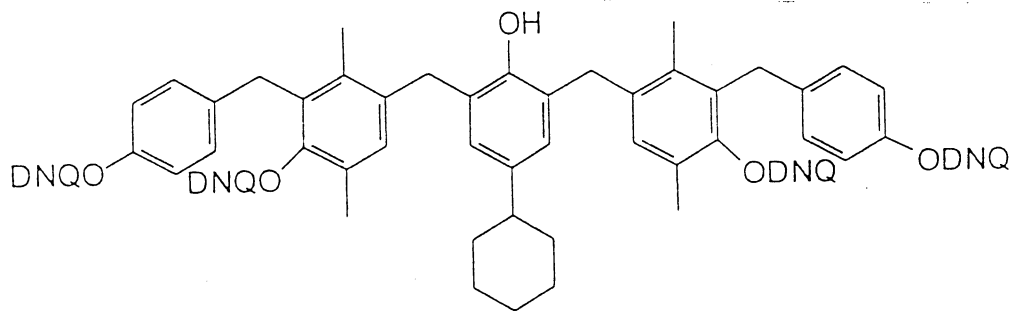
表 4

實例	酚醛樹脂型	DNQ 分擔	加速劑	溶劑
C-1	N1 (1.207 g)	PAC 1 (0.5943 g) PAC 2 (0.1698 g) 加蓋的酚醛樹脂(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) (實例 1)	同比較例 1		
5	FN (1.2 g) (實例 1)	同比較例 1		

五、發明說明 (20)

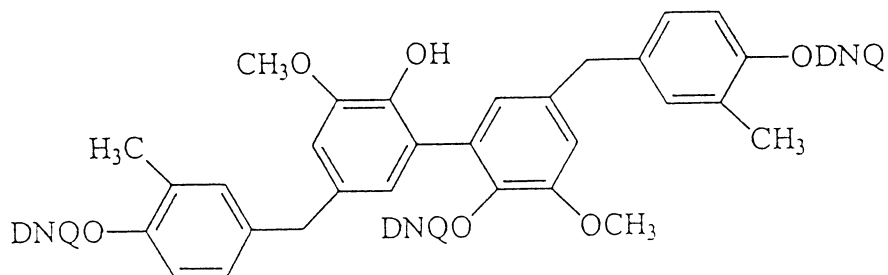
酚醛樹脂 N1 係 2,2'-二羥-5,5'-二甲基-二苯基甲烷、O-甲酚、2,3-二甲基酚、2,6-二乙基酚及 2,3,5-三甲基酚與甲醛之縮合產物。美國專利 5,346,808 中提供詳細合成程序。加速劑 TRISP-PA (CAS No. 110728-28-8) 為 1-[1'-甲-1'-(4'-羥苯)乙]4-[1',1'-雙(4'-羥苯)乙]基苯。

PAC1 係如下結構代表的多羥芳屬化合物之 O-醌二疊氮磺醯酯混合物：



PAC1 的名義上酯化程度為 2.5 克分子當量。美國專利 5,67,932 內說明此一 PAC 之合成手續。

PAC2 係如下結構代表的多羥芳屬化合物之 O-醌二疊氮磺醯酯混合物：



PAC2 的名義上酯化程度為 2.5 克分子當量。此 PAC 合

五、發明說明(21)

成手續見美國專利 5,602,260 號說明。

DNQ-Novolak (加蓋的 Novolak) 為酚醛樹脂之一 O-醌二疊氮磺酸酯。DNQ-酚醛樹脂係用以下程序合成：在 1000 mL 圓底燒瓶中加料 100 g 之 2,5-二甲苯酚基酚醛樹脂。此酚醛樹脂有重量平均分子量 3119 道爾頓及 Tc (溶解 1 μ m 厚膜的時間) 13 秒。加料 300 g 丙酮並攪拌混合物。加溶於 25 mL 丙酮之 17.61 g O-醌二疊氮磺醯氯。在 15 分鐘期間由加料漏斗加 8.97 g 三乙胺。任混合物攪拌 1.5 小時。加 5.14 g 草酸，混合物再攪 15 分鐘。加 5 L 脫離子(DI)水使溶液沉澱。過濾析離沉澱產物，以 2 L DI 水洗二次。產物在 45 °C 真空箱中乾燥幾小時。如此產生之酯化酚醛樹脂經發現有 8.9% 之 O-醌二疊氮-5-磺醯酯含量。

C. 塗覆、溫烘、曝光、曝光後烘焙、及光電阻之顯影：

按照以下一般程序作正色像顯影：

在靜止的四吋晶片上塗敷 3 mL 表 4 內所示光電阻配方將晶片自轉塗覆。晶片然後自轉而得厚約 1.1 公忽之均勻膜。此等光電阻塗覆的晶片於是在 90 °C 溫烘 60 秒鐘以除脫餘留溶劑。經溫烘過之光電阻塗覆的晶片隨後在一 i-線分級儀上作石印評價。曝光完全後晶片於 120 °C 加熱 60 秒鐘使晶片受曝光後烘焙(PEB)。繼於 PEB 後晶片經攪煉或用一 0.262 N 氫氧化四甲基銨含水顯影液噴霧顯影 60 秒。旋轉同時用脫離子水淋洗 20 秒鐘，然後以乾氮氣使晶片乾燥。

每一成像光電阻塗層的低質作幾項重要性質評價，諸如

五、發明說明 (22)

曝光最低限 (E_o)、最適光速 (E_{opt})、曝光限度 (EM 或 E_{opt}/E_o)、等線 / 空間成對解析度 (res.) 及縱切面與臨界線度二者的焦點深度等。

D. 光電阻評價：

光電阻配方 (表 4) 之石印性質提供於表 5 內：

實例	E_o	E_{opt}	EM	Res. (μm)	DOF (縱切面)	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

本發明參考其明確具體例如上敘述，顯然能作許多改變、修飾及異動而不脫離文內披露的發明觀念。因此意欲涵蓋與附錄申請專利部分的精神及寬廣範圍之一切此等變化、修改與異動。文內列舉之所有專利申請案、專利及其他出版物皆引用其等全體參考。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

四、中文發明摘要(發明之名稱： 輻射敏感性組合物之製法)

本發明係關製備輻射敏感性組合物之方法，包括步驟(1)將一鏈上含不同分子量的聚合物混合物之粗製聚合物溶液送過一有預定分子量切段(MWCO)值之多孔聚合物介體，藉此分開粗製聚合物混合物為含聚合物鏈分子量在MWCO值以上的第一份與含聚合物鏈分子量在MWCO值以下之第二份；及(2)將第一步所產至少一部分加於至少一輻射敏感性化合物與至少一溶劑以產生一輻射敏感性組合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱： "PROCESS FOR PREPARING A RADIATION-SENSITIVE COMPOSITION")

The present invention relates to a process for preparing a radiation-sensitive composition, comprising the steps of (1) passing a solution of a crude polymer comprising a mixture of polymer chains having different molecular weights through a porous polymeric media having a predetermined molecular weight cut-off (MWCO) value, thereby separating the crude polymeric mixture into a first fraction comprising polymer chains having molecular weights above the MWCO value and a second fraction comprising polymer chains having molecular weights below the

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：

)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要 (發明之名稱：

)

MWCO value; and (2) adding at least one fraction produced in the first step to at least one radiation-sensitive compound and at least one solvent to produce a radiation-sensitive composition.

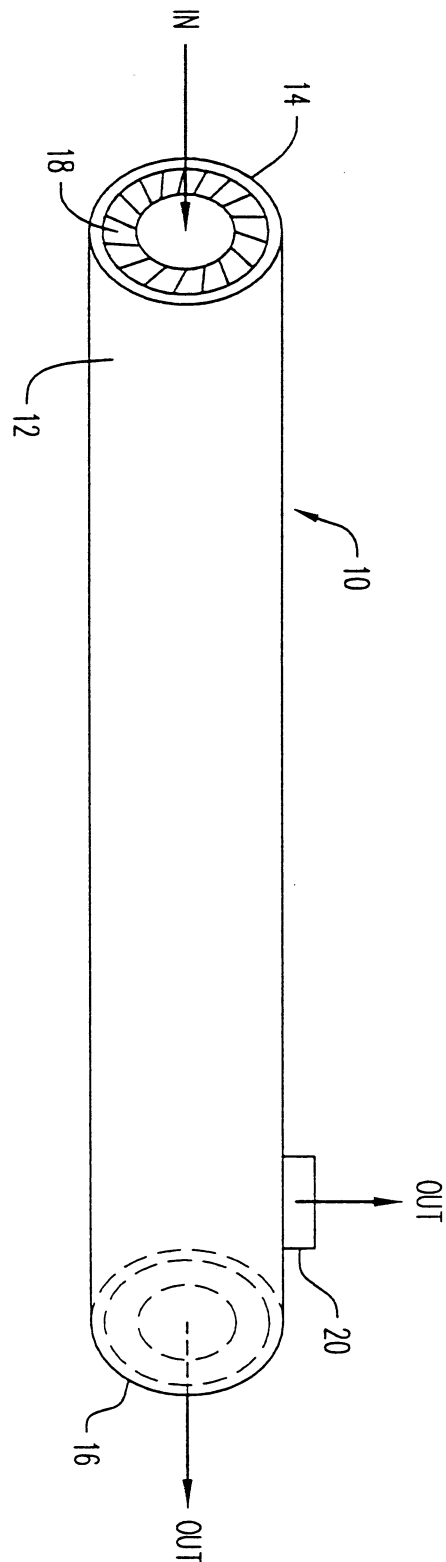


圖 1

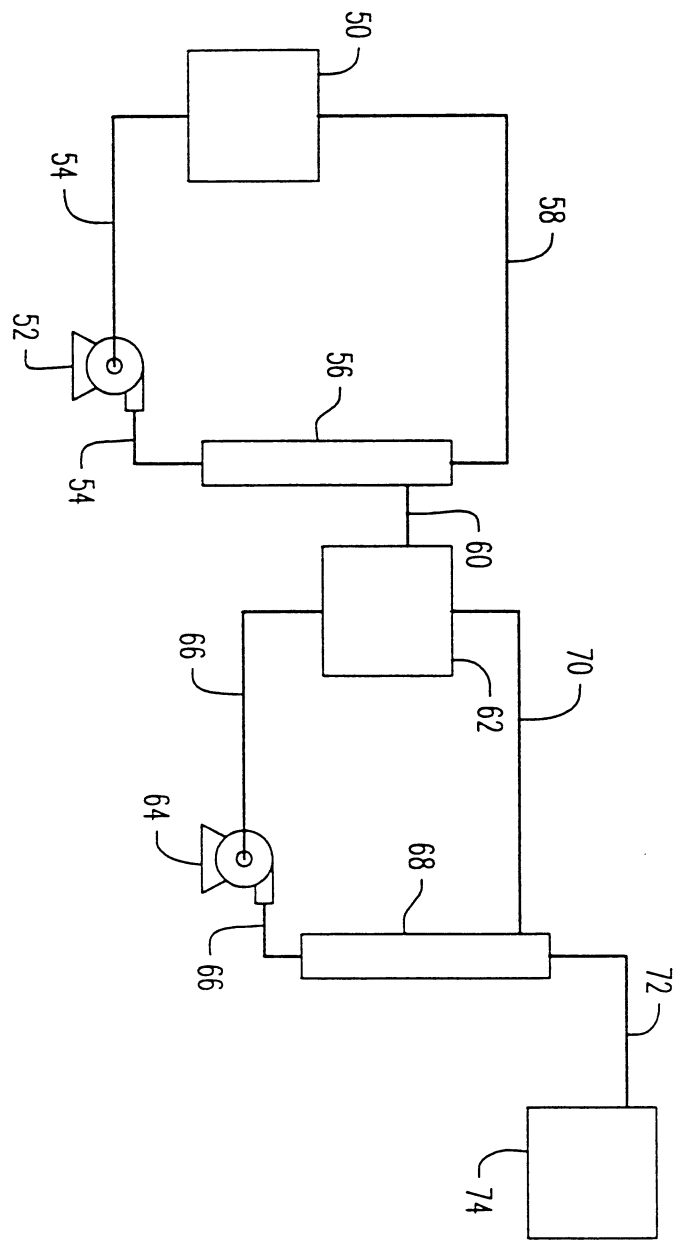


圖 3

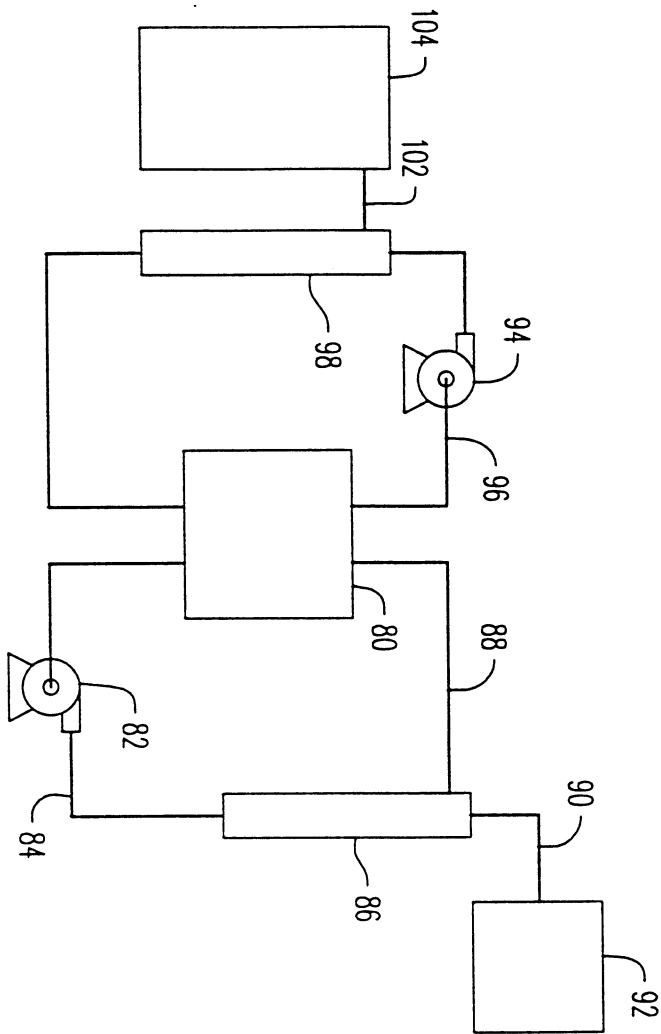


圖 4

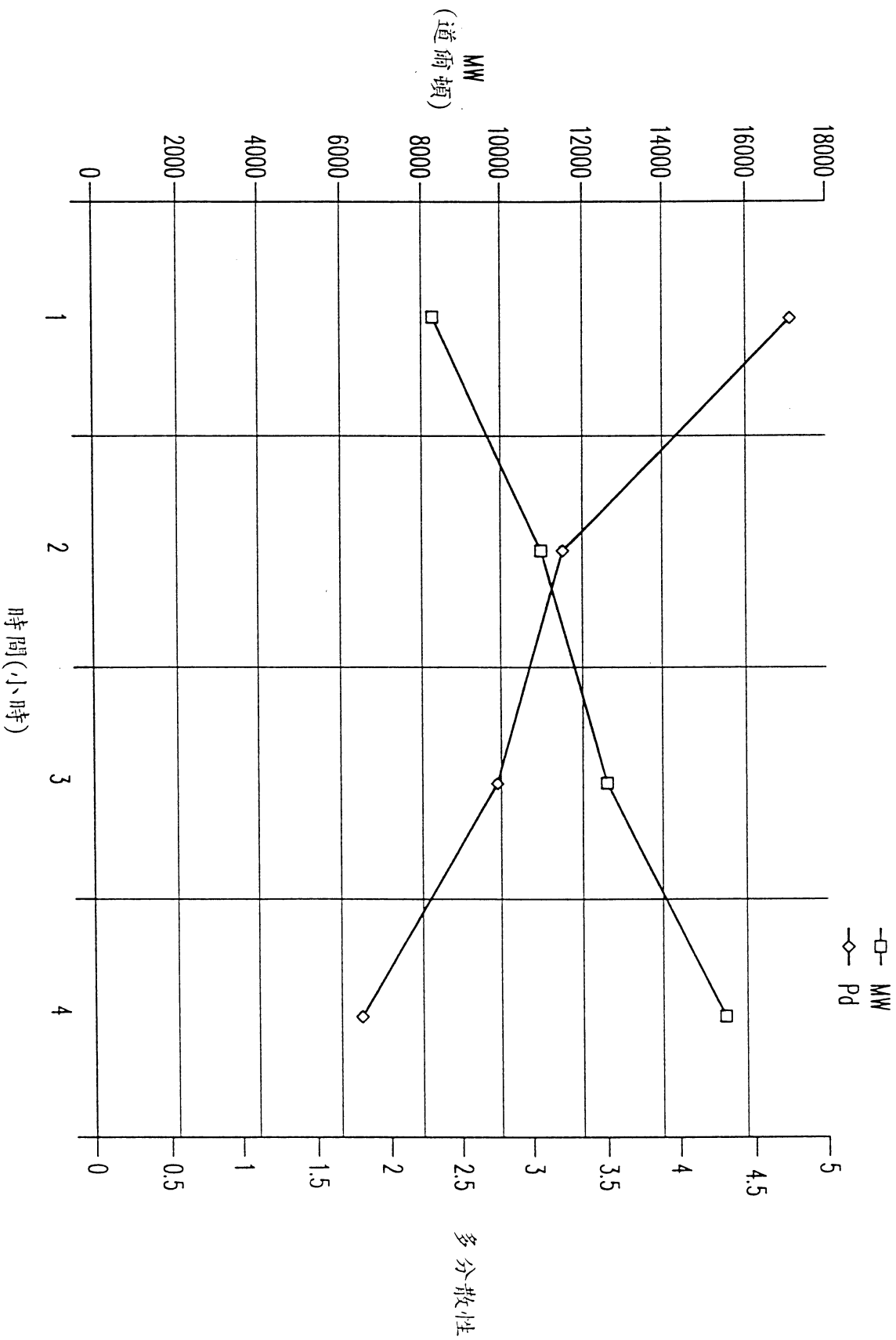


圖 5

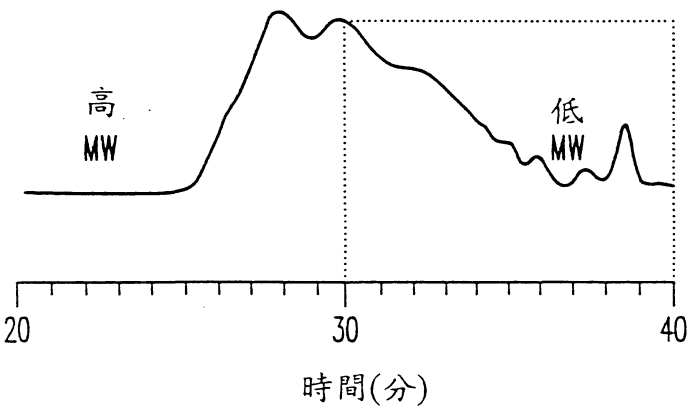


圖 6 a

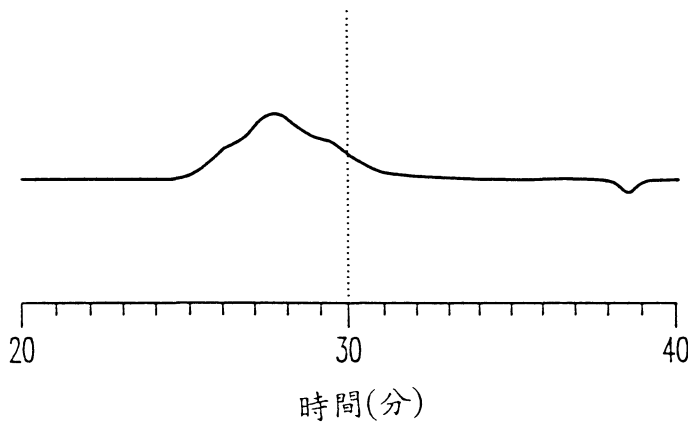


圖 6 b

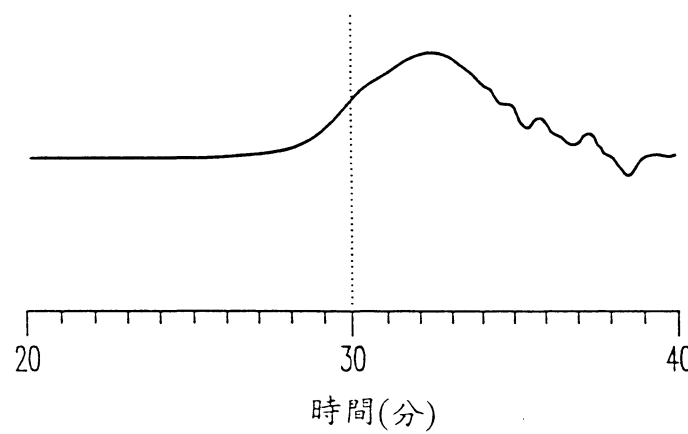


圖 6 c

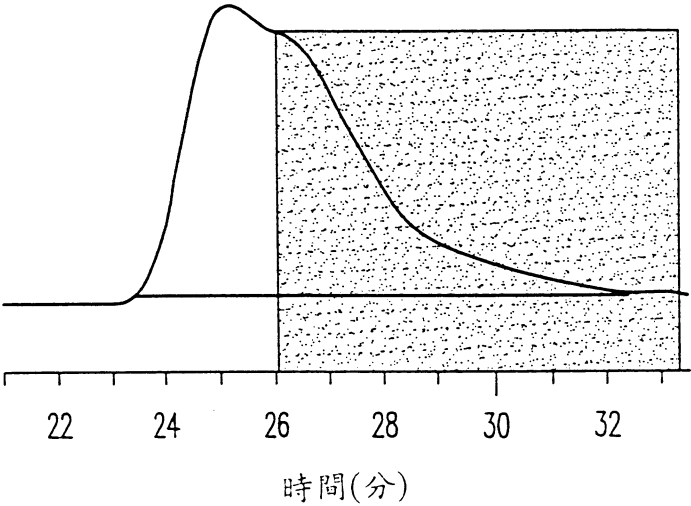


圖 7a

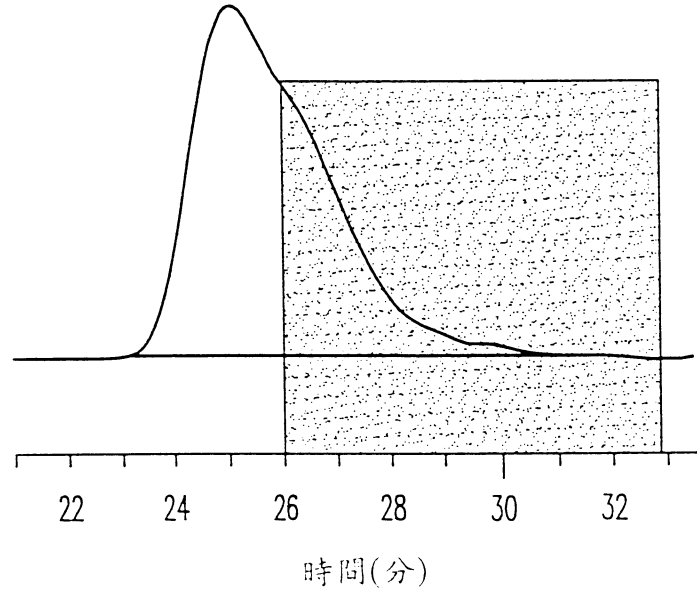
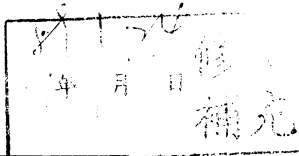


圖 7b



申請日期	88.3.3
案 號	88100655
類 別	403F7/20

A4

C4

中文說明書修正頁(89年1月)

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	輻射敏感性組合物之製法
	英 文	"PROCESS FOR PREPARING A RADIATION-SENSITIVE COMPOSITION"
二、發明 人	姓 名	1. 山傑 莫里克 2. 安 卓 J. 布雷克尼 3. 喬瑟夫 J. 賽恩斯凱
	國 籍	1. 印度 2. 3. 美國
	住、居所	1. 美國麻州艾特波羅市蓋伍德路40號 2. 美國麻州希肯克市布魯克賽德大道30號 3. 美國麻州希肯克市派街91號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商拱門專業化學公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國康乃狄克州諾瓦克市郵箱4500號米瑞特7路501號
	代 表 人 姓 名	莎拉 O'康諾

五、發明說明 (23)

圖式主要元件符號對照表

10, 10a, 10b, 10c, 10d	分段化作用裝置
12	大致管狀外殼
14	進口
16	主要出口
18	多孔聚合物分段化介體
20	輔助出口
22	容器
24, 52, 82	泵
26, 28	進料線
30, 34	收集管
32, 38	收集容器
36	管
50, 80	儲器
54, 84	第一管
56, 86	第一分段化裝置
58, 88	第二管
60, 90	第三管
62, 92	第二儲器
64, 94	第二泵
66, 96	第四管
68, 98	第二分段裝置
70, 100	第五管
72, 102	第六管
74, 104	收集儲器

六、申請專利範圍

1. 一種製備含分段聚合物之輻射敏感性組合物之方法，包括步驟：

- a. 將一含鏈上有不同分子量的聚合物混合物之粗製聚合物混合物溶液送過一有預定分子量切段(MWCO)值的第一多孔聚合物介體，藉以分開該粗製聚合物混合物為一有比該 MWCO 值較大分子量聚合物鏈之第一分段與一有比該 MWCO 值較小分子量聚合物鏈之第二分段；

- b. 將該第二分段送過第二多孔聚合物介體，該第二多孔聚合物介體有一預定 MWCO 值比第一多孔聚合物介體的該 MWCO 值小，於是分開該第二分段為一含分子量在該 MWCO 值中間的聚合物鏈之第三分段與一含分子量小於該第二聚合物介體的該 MWCO 值之聚合物鏈的第四分段；及

- c. 將該第三分段加於至少一種輻射敏感性化合物與至少一種溶劑中，以製造一輻射敏感性組合物。

2. 一種製備含分段聚合物之輻射敏感性組合物之方法，其包括如申請專利範圍第 1 項之步驟 a 及 b，其中該第四分段係加於至少一種輻射敏感性化合物與至少一種溶劑中，以製造一輻射敏感性組合物。
3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該粗製聚合物混合物內該聚合物鏈係選自酚醛樹脂、羥苯乙烯之聚合物、羥苯乙烯之共聚物、部分或完全保護的羥苯乙烯之聚合物。

六、申請專利範圍

4. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中粗製聚合物用溶劑係選自脂屬醇、酮、醛、醚與酯及其等組合。
5. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該輻射敏感性化合物係至少一種光活性化合物。
6. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該輻射敏感性化合物係至少一種感光酸產生劑，該輻射敏感性組合物係一種化學上放大的光電阻。
7. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該第一分子量切斷(MWCO)值為 10,000 道爾頓。
8. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該第一多孔聚合物介體之該 MWCO 為 6000 道爾頓，該第二多孔聚合物的該 MWCO 係 3000 道爾頓。