

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利申请公开说明书

B05D 3/10
B05D 5/12 B32B 15/04
B32B 17/06 H01L 21/312
H01L 21/314

[21] 申请号 95196387.2

[43]公开日 1997年12月3日

[11] 公开号 CN 1166798A

[22]申请日 95.11.14

[30]优先权

[32]94.11.22[33]US[31]08 / 343,163

[86]国际申请 PCT / US95 / 14860 95.11.14

[87]国际公布 WO96 / 15861 英 96.5.30

[85]进入国家阶段日期 97.5.22

[71]申请人 配合液系统公司

地址 美国加州

[72]发明人 W·R·皮特逊

C·M·斯塔福尔

[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 5 页 说明书 20 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 用于微电子的无胺光刻胶粘接促进剂

[57]摘要

本发明公开了一种用于提供对聚合物膜具有改进的粘接性的基体的方法。该方法包括将至少一种有机硅烷化合物与基体起反应，该有机硅烷化合物具有至少一个烷基甲硅烷基部分和至少一个能够与所说的基体起反应的可以水解的基团，从而使该基体甲硅烷基化。该反应的可水解副产物具有低于或等于7的pH值。

(BJ)第 1456 号

权利要求书

1. 一种用于提供对聚合物材料具有改进的粘接性的甲硅烷基化基体的方法，该方法包括：

将至少一种有机硅烷化合物与基体在足以使所说的基体甲硅烷基化的条件下起反应，该有机硅烷化合物具有至少一个烷基甲硅烷基部分，

所说的烷基甲硅烷基部分具有至少一个与硅相连的可以水解的基团，

其中所说的可以水解的基团能够与所说的基体起反应，产生 pH 低于或等于 7 的副产物。

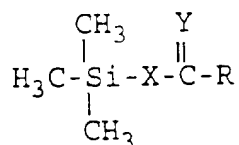
2. 权利要求 1 的方法，其中该基体选自单晶硅、多晶硅、二氧化硅、氮化硅、铝、氧化铝、铜、氧化铜、钛、氮化钛、钨化钛、硼磷硅玻璃、纺丝玻璃和硅化物中的至少一种。

3. 权利要求 1 的方法，其中所说的聚合物材料是光刻胶，该光刻胶包括一种选自聚乙烯基苯酚、聚羟基苯乙烯、聚(叔丁基羧基)苯乙烯、聚富马酸酯、聚(叔丁氧基苯乙烯)、聚异戊二烯、甲醛酚醛清漆、和聚丙烯酸酯的聚合物。

4. 权利要求 3 的方法，其中该光刻胶材料包括氰尿酸酯和一种光蒸溅剂，该光蒸溅剂选自镉盐，重氮萘酸酯和叠氮化合物。

5. 权利要求 1 的方法，其中该有机硅烷为三烷基硅烷。

6. 根据权利要求 5 的方法，其中该三烷基硅烷化合物具有下列通式的：



式中

X 为 O 或 NR¹；

Y 为 O、CH₂、CHR、CHOR、CRR 或 NR¹；

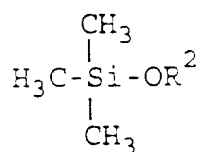
R 为氢、饱和 C₁ - C₈ 烷基，饱和 C₄ - C₆ 环烷基，不饱和 C₁ - C₈ 烷基，不饱和 C₄ - C₆ 环烷基，氟代 C₂ - C₁₀ 烃烷基，氟代 C₅ - C₈ 环烷基，三烷基甲

硅烷氧基, 三烷基甲硅烷基, C₁ - C₁₂ 烷氧基, 苯基, 氟苯基, 苯乙基, 或 C₃₋₆ 烷基酮; 以及

R¹ 是氢、甲基、三氟甲基、三氟甲基乙基或三甲基甲硅烷基。

7. 权利要求 6 的方法, 其中该三烷基甲硅烷氧基是 (CH₃)₃SiO, 该三烷基甲硅烷基是 (Me₃)₃Si, 并且该氟代苯基为 C₆H₄F。

8. 根据权利要求 1 的方法, 其中该有机硅烷化合物具有下列通式:



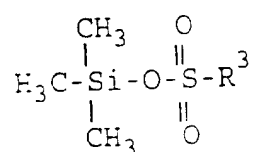
式中 R² 是饱和 C₁ - C₆ 烷基, 饱和 C₃ - C₈ 环烷基, 不饱和 C₂ - C₈ 烷基, 不饱和 C₄ - C₈ 环烷基, 氟代 C₁ - C₈ 烷基, 氟代 C₅ - C₈ 环烷基, 苯基, 氟代苯基, C₃ - C₆ 烷基酮, C₂ - C₉ 烷基醚, C₃ - C₆ 不饱和烷基酮, 氟代烷基醚。

9. 权利要求 7 的方法, 其中所说的氟代苯基是 C₆H₄F, 所说的氟代烷基醚为 C₃₋₈ 氟代烷氧基醚。

10. 权利要求 9 的方法, 其中该饱和烷基为饱和氟代烷基。

11. 根据权利要求 10 的方法, 其中该饱和氟代烷基是三氟甲基。

12. 根据权利要求 1 的方法, 其中该有机硅烷化合物是具有下列通式:



式中 R³ 为直链或支链饱和烷基。

13. 权利要求 1 的方法, 其中该可水解的基团选自乙酸根、羧酸根、烯醇、烷氧化物、硫酸根或酰胺。

14. 权利要求 5 的方法, 其中该三烷基硅烷化合物为 O - 三甲基甲硅烷基 - 乙酸酯。

15. 权利要求 5 的方法, 其中该三烷基硅烷化合物为亚异丙氧基三甲基硅烷。

16. 权利要求 5 的方法, 其中该三烷基硅烷化合物为 N - 甲基三甲基甲硅烷基三氟乙酰胺。

17. 权利要求 5 的方法，其中该三烷基硅烷化合物为三甲基甲氧基硅烷。

18. 权利要求 5 的方法，其中该三烷基硅烷化合物为三甲基乙氧基硅烷。

19. 权利要求 1 的方法，其中该有机硅烷化合物在约环境温度 - 250 华氏度的温度和约大气压力 - 低于 1 托的压力下作为蒸汽与所说的基体起反应。

20. 权利要求 1 的方法，其中所说的有机硅烷为具有两个与硅相连的活性可水解基团的二烷基硅烷。

21. 权利要求 20 的方法，其中所说的二烷基硅烷选自二甲基二甲氧基硅烷和二甲基二乙酰氧基硅烷。

22. 一种用于在基体上提供均匀光刻胶膜的方法，它包括：

提供一种含有一种有机硅烷化合物和一种光刻胶材料的组合物，该有机硅烷化合物具有至少一个烷基甲硅烷基部分，所说的烷基甲硅烷基部分具有至少一个与硅相连的可以水解的离去基团，以及

将所说的组合物施加到基体上，从而使所说的基体甲硅烷基化并在所说的基体上产生所说的光刻胶材料的膜，

其中所说的可以水解的基团能够与所说的基体起反应，产生 pH 低于或等于约 7 的副产物。

23. 权利要求 22 的方法，其中所说的基体选自单晶硅、多晶硅、二氧化硅、氮化硅、铝、氧化铝、铜、氧化铜、钛、氮化钛、钨化钛、硼磷硅玻璃、纺丝玻璃和硅化物。

24. 权利要求 24 的方法，其中所说的有机硅烷为具有两个与硅相连的活性可水解基团的二烷基硅烷。

25. 权利要求 24 的方法，其中所说的二烷基硅烷选自二甲基二甲氧基硅烷和二甲基二乙氧基硅烷。

26. 一种用于提供对聚合物材料具有改进的粘接性能的甲硅烷基化基体的方法，它包括

将至少一种有机硅烷化合物与基体在足以使所说的基体甲硅烷基化的条件下起反应，该有机硅烷化合物选自 0 - 三甲基甲硅烷基 - 乙酸酯

(OTMSA), 0 - 三甲基甲硅烷基丙酸酯 (OTMSP), 0 - 三甲基甲硅烷基丁酸酯, 三甲基甲硅烷基三氟乙酸酯 (TMTFA), 三甲基甲氧基硅烷 (TMMS), N - 甲基 - N - 三甲甲硅烷基三氟乙酰胺 (MSTFA), 0 - 三甲基甲硅烷基乙酰丙酮 (OTMAA), 异丙氧基三甲基硅烷 (IPTMS), 双 (三甲基甲硅烷基) 三氟乙酰胺 (BSA), 甲基三甲基甲硅烷基二甲基酮乙酸酯 (MTDA), 和三甲基乙氧基硅烷 (TMES),

该有机硅烷具有至少一个与硅相连的可以水解的基团, 所说的可以水解的基团能够与所说的基体起反应, 产生 pH 低于或等于约 7 的副产物。

27. 权利要求 26 的方法, 其中所说的基体选自单晶硅、多晶硅、二氧化硅、氮化硅、铝、氧化铝、铜、氧化铜、钛、氮化钛、钨化钛、硼磷硅玻璃、纺丝玻璃和硅化物。

28. 由权利要求 26 的方法产生的甲硅烷基化基体。

29. 权利要求 28 的基体, 其上还包括一种聚合物涂层。

30. 权利要求 29 的基体, 其中所说的聚合物涂层为光刻胶。

31. 一种用于制备带涂层的甲硅烷基化基体的方法, 它包括将至少一种有机硅烷化合物与基体在足以使所说的基体甲硅烷基化的条件下起反应, 该有机硅烷化合物具有至少一个烷基甲硅烷基部分, 所说的烷基甲硅烷基部分具有至少一个与硅相连的可以水解的基团, 其中所说的可以水解的基团能够与所说的基体起反应, 产生 pH 低于或等于约 7 的副产物。

将一种聚合物材料施加到用所说的甲硅烷基化试剂处理过的基体上, 从而提供一种涂层基体。

32. 权利要求 31 的方法, 其中该基体选自单晶硅、多晶硅、二氧化硅、氮化硅、铝、氧化铝、铜、氧化铜、钛、氮化钛、钨化钛、硼磷硅玻璃、纺丝玻璃和硅化物。

33. 权利要求 32 的方法, 其中所说的聚合物材料是光刻胶, 该光刻胶包括选自聚乙烯基苯酚、聚羟基苯乙烯、聚 (叔丁基羧基) 苯乙烯、聚富马酸酯、聚 (叔丁氧基苯乙烯)、聚异戊二烯、甲醛酚醛清漆、和聚丙烯酸酯的化合物。

34. 权利要求 33 的方法, 其中该基体对该光刻胶具有粘接性, 该粘接

性至少与由 HMDS 产生的对该光刻胶的粘接性一样大。

用于微电子的无胶光刻胶粘接促进剂

本发明涉及在制造微电子装置过程中在涂覆光刻胶之前对半导体基体的处理。

微电子工业影响着现代经济的所有方面。该工业的中心是通常称为芯片的微电子装置。近年来在设计及材料方面的改进已经使芯片的性能得到了增加，在差不多同样大小的芯片尺寸下由数千个晶体管增加到数以百万的晶体管。不远的将来，微电子装置有希望在相同的芯片尺寸下含有几十亿只的晶体管。

为了促使单位面积的芯片具有更多功能的微型化对芯片的设计以及对用于制造芯片的材料及化学提出了许多要求。这些装置制造的一个重要方面是采用感光膜，即涂覆在基体上的光刻胶。

在制造微电子装置过程中，光刻胶以完全掩蔽的形式施加，举例来说，在工业装置的生产中，可以采用 20 - 25 的掩蔽水平。

在这些装置制造历史中，光刻胶一直被用于制造微电子装置。早期的装置制造采用照相平版印刷技术，其中在基体，如硅上放置或涂覆一层光刻胶膜，用光成像，并且用化学显影剂显影成所需的图案。将所得到的图案在后面的操作，如离子插入、下层基体的图案形成、金属电镀，以及这些装置制造过程中的各种其它步骤中用作为选择性遮盖物。

早期的光刻胶涂覆方法存在一些问题，包括光刻胶在基体上面涂覆较差，由于化学显影剂而引起的光刻胶部分损失而导致的图案损失，以及由化学显影剂而导致的光刻胶的“底切”。当含水的或有机的显影剂沿着位于极性基体和光刻胶之间的界面而移动时就会发生底切，从而使光刻胶脱离基体。

上述问题在涂覆光刻胶之前使用六甲基-二硅氮烷（“HMDS”）来对硅基体进行预处理，即“蒸溅”时可以大大地减少。用 HMDS 蒸溅基体可以更好地进行光刻胶涂覆，在基体上提供更加均匀的光刻胶膜，减少了这些膜中的针眼，以及在显影过程中减轻了底切和光刻胶膜的脱离。这些改进

被认为是由于 HMDS 与基体表面上通过氢键结合的水分子起化学反应而引起的。结果，装置的产量由于 HMDS 而达到改进，从而促使制造商采用 HMDS 作为标准的预处理。

在用 HMDS 蒸溅硅基体期间，HMDS 与通过氢键的水分子的初始化学反应产生了氨、三甲基硅醇和六甲二硅氧烷。HMDS 与基体表面上的羟基和氧基团的后续反应产生了被三甲基硅氧基取代的，即甲硅烷基化的表面。该甲硅烷基化表面被认为减少了表面极性基团的数量，降低了表面能并且在基体上提供了基本上是单分子的有机涂层，该涂层与有机光刻胶相容。H. Yanazawa 在 Colloids And Surfaces, vol. 9, pp. 133-145, (1984) 中描述到在有机光刻胶和所蒸溅的基体表面之间的反应可能具有疏水性。在该基体上的疏水三甲基甲硅烷基基团会排斥水和含水显影剂中的极性基团，从而防止在基体 - 光刻胶界面处发生底切。

正如在本领域已知的那样，甲硅烷基化表面的产生发生在甲硅烷基化试剂中的活性硅化合物与基体表面上的质子物质起反应从而产生与该质子物质键合的硅化合物以及质子化的，非键合副产物的时候。在用象 HMDS 这样的物质进行蒸溅而获得的表面甲硅烷基化的程度可以通过测定“表面接触角”来评价。正如人们已知的那样，接触角越大，甲硅烷基化的程度越大。人们还知道，通过将一种可以从市场上买到的接触角角度仪放在位于甲硅烷基化基体上的一滴水，可以测定表面接触角。接触角越大表明有更多的甲硅烷基化基团，如三甲基甲硅烷基与该基体表面结合在一起。J. L. Nistler, “A Simple Technique to Analyse Conditions That Affect Submicron Photoresist Adhesion”, KTI Microelectronics Seminar-Interface' 88, pp. 233-247, (1988), (“NISTLER”) 和 W. Moreau, Semiconductor Lithography: Principles, Practices, and Materials, Plenum Press, New York, (1988), (“MOREAU”) 在基体，如硅、二氧化硅和氮化硅上进行的早期观测表明接触角为 65 - 85 度是合适的，这是因为在超过和低于这些接触角时光刻胶会发生反润湿。

采用 HMDS 来“蒸溅”基体的改进涉及采用纯净的液体 HMDS、用一种或多种溶剂稀释的 HMDS 和蒸汽蒸溅（其中将 HMDS 的蒸汽施加到基体的表面上）。正如本领域已知的那样，通过在一种加热炉中处理成批的薄片或

通过在一种连续运行的轨道系统中处理单个薄片可以进行蒸汽蒸溅。这两种方法均需要在真空下加热薄片，随后将 HMDS 蒸汽引入到薄片上。

一般说来，蒸溅可以使得在后续步骤中在所蒸溅的基体上涂覆可以接受的光刻胶膜或其它有机薄膜。可以接受的光刻胶膜是连续均匀的膜，它在暴露过程中没有针眼、边缘回缩、起泡、起皱、脱离或“爆裂”，并且在化学显影过程中没有明显的脱离或底切。蒸汽蒸溅在制造高密度微电子装置中是优选的预处理基体的方法。

HMDS 是蒸溅薄片最常用的试剂。其它的可以用来蒸溅基体的试剂包括三甲基甲硅烷基二乙胺 (TMSDEA) 和三甲基甲硅烷基二甲胺 (TMSDMA)。但是，用 HMDS、TMSDEA 和 TMSDMA 进行蒸溅会产生氨、二乙胺和二甲胺的碱性副产物，它们会对高分辨率的光刻胶产生不利影响。

高分辨率光刻胶典型地是经过化学增强的可以正性或负性水可显影的组合物。这些光刻胶在向辐射如光子、电子或波长为几纳米 (X - 射线) 至约 450 纳米的离子暴露时会由化合物，如存在于光刻胶组合物中的重氮萘醌、鎓盐、重氮乙酰乙酸酯和重氮酮产生少量的酸。这些酸对于在芯片制造过程中在后续步骤中执行反应功能是有用的。这些反应功能例如包括保护基团的水解，分子量修饰，和/或交联以增加光刻胶的分子量和密度。这些反应功能典型地发生在光刻胶在使该光刻胶显影之前的曝光后烘干步骤中向辐射暴露以后。

近来，S. MacDonald 等人在 Proc. SPIE, 1466;, 2-7 (1991), W. Hinsberg 等人 Proc. SPIE, 1672, 24-32 (1992) 和 W. Hinsberg 等人在 PMSE Preprints, ACS National Meeting, San Francisco, CA, (1992) 发现在光刻胶中产生的酸可以与痕量残余的胺、氨或蒸溅产生的其它含氮副产物起反应，它们停留在基体表面上以及在该基体周围的制造环境中。这些副产物会不合适地中和由光刻胶产生的酸，从而对光刻胶的质量产生不利影响。

典型地用于高密度微电子装置制造中的高分辨率光刻胶是深紫外的、经过化学增强的保护层 (“DUV - CARS”)。在蒸溅过程中产生的含氮和胺副产物对 DUV - CARS 特别不利。MacDonald 等人在 Proc. SPIE, 1466: 2-7 (1991) 报道说将 DUV - CAR 光刻胶向 15ppb 胺暴露 15 分钟

会引起吐渣或加盖。据 A. Muller 等人在 Solid State Technology, pp. 66-72, 1994 年 9 月中报道, 碱性副产物和挥发性清扫室杂质 (为氨或胺或胺副产物) 的存在中和了在光刻胶表面的酸性基团, 在光刻胶表面产生一种表皮 (“吐渣”), 降低了线宽度控制, 从而降低了临界尺寸 (“CD”) 控制, 降低了装置产量以及降低了工艺可靠性。

至今人们已经采取了多种方法来对付由胺和氨化合物及副产物引起的不合适的作用。光刻胶制造商, 如 IBM、OCG、Shin-Etsu 和 JSR 在其应用文献中均推荐采用外涂层, 外涂层在光刻胶上提供一种阻挡层, 从而防止在光刻胶中产生的酸与在用化合物, 如 HMDS 蒸溅过程中产生的残余氨和胺副产物进行接触。Berro 等人在 J. I. E. S., (11 月/12 月, 1993 年, 和 D. Kinkhead 等人在 Microcontamination, p. 37 (1993 年 6 月) 中说明了挥发性胺或氨在薄片表面上形成晶体状胺盐。在制造设备的空气供应/排出循环装置中安装酸性离子过滤器或用酸性溶液清洗空气已经被用来降低氨污染。人们还尝试了用活性炭过滤装置除去漂动的氨。但是这些方法比较昂贵并且在控制和除去氨/胺杂质方面很少成功。因此, 人们一直需要更加可靠和有效的方法来降低在微电子装置生产过程中产生的碱性氨/胺类杂质。

根据本发明, 已经发现经过选择的有机硅烷化合物可以用来使基体甲硅烷基化, 从而产生一种基本上与用 HMDS 获得的涂层等同的分子涂层, 但是它不产生不合适的碱性副产物, 如氨或胺类化合物。可以甲硅烷基化的基体包括但不限于单晶硅、多晶硅、二氧化硅、氮化硅、铝、氧化铝、铜、氧化铜、钛、氮化钛、钨化钛、硼磷硅玻璃、纺丝玻璃 (spin-on-glass) 和硅化物。涂覆选定的有机硅烷化合物不会干扰在光刻胶 (包括化学增强的光刻胶) 中产生的酸的有效功能。涂覆这些经过选择的有机硅烷化合物还会促进均匀涂覆以及光刻胶与基体的连接。

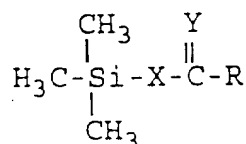
本发明采用经过选择的有机硅烷来使基体如硅表面甲硅烷基化, 从而促使光刻胶有效地涂覆到这些表面上。本发明解决了在与在基体蒸溅过程中产生的氨和含胺副产物的生成有关的领域内长期存在的问题。本发明还基本上完全消除了过度蒸溅和蒸溅不足, 从而可以通过现有的设备在很少

改动或没有改动的情况下在短时间内进行可以控制的、可以重复的蒸溅，其材料成本得到改进。

根据本发明，提供了一种基本上除去碱性副产物污染甲硅烷基化基体的方法，从而使聚合物膜，如光刻胶与基体表面的连接得到改善。该方法包括将至少一种有机硅烷化合物，特别是三烷基硅烷化合物和二烷基硅烷化合物与基体起反应从而使基体甲硅烷基化。该有机硅烷化合物包括可以水解的离去基团，它们可以产生 pH 低于 7 的副产物。

可以将各种光刻胶施加到由本发明中所用的经过选择的有机硅烷产生的甲硅烷基化表面上。这些光刻胶例如包括含有化合物，如聚乙烯苯酚、聚羟基苯乙烯、聚(叔丁基羧基)苯乙烯、聚富马酸酯、聚(叔丁氧苯乙烯)、聚异戊二烯、甲醛酚醛清漆、和聚丙烯酸酯，以及它们与交联性物质，如三聚氰尿酸酯和一种光蒸溅剂，例如镉盐，重氮萘酸酯和叠氮化合物的混合物和共聚物。

在本发明中特别适用于作为甲硅烷基化试剂的有机硅烷是具有下列通式的三烷基硅烷：



式中

X 为 O 或 NR¹；

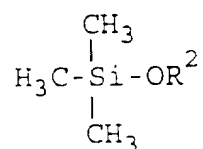
Y 为 O、CH₂、CHR、CHOR、CRR 或 NR₁；

R 为氢、C₁ - C₈ 饱和烷基，特别是 C₁ - C₂ 饱和烷基；C₄ - C₆ 饱和环烷基，特别是 C₆ 饱和环烷基；C₁ - C₈ 不饱和烷基，特别是 C₂ - C₄ 不饱和烷基；不饱和 C₄ - C₈ 环烷基，特别是 C₅ - C₆ 不饱和环烷基；C₂ - C₁₀ 氟代烃烷基，特别是 C₂ - C₃ 氟代烃烷基；氟代烷基，特别是 C₁ - C₂ 氟代烷基；C₅ - C₈ 氟代环烷基，特别是 C₅ - C₆ 氟代环烷基；C₁ - C₃ 三烷基甲硅烷氧基，特别是 Me₃SiO；三烷基甲硅烷基，特别是 Me₃Si；C₁ - C₁₂ 烷氧基，特别是 C₁ - C₂ 烷氧基；苯基，苯乙基，乙酰基，1 - 丙醇，2 - 丙醇，烷基酮。如 C₂ - C₆ 1 - 和 2 - 烷基酮，特别是乙酰基 2 - 丙酮；C₃ - C₆ α 乙酰酯，特别

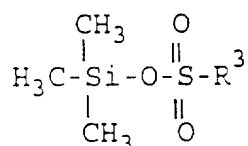
是甲基乙酰基;

并且 R¹ 是氢、甲基、三氟甲基、三氟甲基乙基或三甲基甲硅烷基。

特别适用的三烷基硅烷包括具有下列通式的那些物质:



式中 R² 是饱和烷基, 如 C₁ - C₆ 烷基, 特别是甲基、乙基; 不饱和烷基, 如 C₂ - C₈ 不饱和烷基, 特别是乙烯基、烯丙基; 环烷基, 如 C₃ - C₈ 环烷基, 特别是环戊基、环己基; 不饱和环烯基, 如 C₄ - C₈ 不饱和环烯基, 特别是戊烯基、环乙烯基; 氟代烷基, 如 C₁ - C₈ 氟代烷基烷基, 特别是三氟乙基; 苯基, 氟代苯基, 如氟代烷基苯基和氟苯基, 特别是五氟苯基; 烷基醚, 如乙二醇烷基和丙二醇烷基醚, 特别是乙二醇甲醚; 烷基酮, 如 C₂ - C₈ α-酮; 烯烃, 特别是异丁烯基; 饱和氟代烷基醚, 如 C₃ - C₈ 全氟烷氧基烷基, 特别是三氟甲氧基亚乙基; 不饱和氟代烷基醚, 如 1 - 全氟烷基 - 1 - 烷氧基亚乙基, 特别是 1 - 三氟甲基 - 1 - 乙氧基亚乙基。其它特别适用于本发明的三烷基硅烷包括具有下列通式的物质:



式中 R³ 为饱和烷基, 如直链或支链烷基, 特别是甲基; 饱和氟代烷基, 如三氟烷基, 特别是三氟甲基。

在本发明中特别适用于作为甲硅烷基化试剂的三烷基硅烷包括 0 - 三甲基甲硅烷基 - 乙酸酯 (OTMSA), 0 - 三甲基甲硅烷基丙酸酯 (OTMSP), 0 - 三甲基甲硅烷基丁酸酯, 三甲基甲硅烷基三氟乙酸酯 (TMTFA), 三甲基甲氧基硅烷 (TMMS), N - 甲基 - N - 三甲基甲硅烷基三氟乙酰胺 (MSTFA), 0 - 三甲基甲硅烷基乙酰丙酮 (OTMAA), 亚异丙氧基三甲基硅烷 (IPTMS), 双(三甲基甲硅烷基)三氟乙酰胺 (BSA), 甲基三甲基甲硅烷基二甲基酮乙酸盐 (MTDA), 三甲基乙氧基硅烷 (TMES)。

在本发明中也可以采用二烷基硅烷作为甲硅烷基化试剂, 其中的硅原子与两个活性可水解基团相连, 这两个基团在与基体反应时在该基体上产

生有机硅烷化合物同时形成基本上仅仅是酸性或中性的副产物。特别有用的二烷基硅烷包括二甲基二甲氧基硅烷和二甲基二乙酰氧基硅烷。

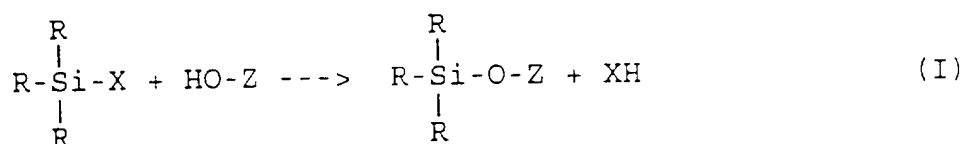
用于本发明的有机硅烷可以通过含有有机硅烷的蒸汽、液体或溶液在室温至约 250 华氏度的温度下、在约大气压力至低于约 1 毛的压力下施加到基体上。该有机硅烷还可以与光刻胶混合在一起并且将该混合物施加到基体上，从而在基体上产生一种均匀的膜。

在本发明的另一方面，提供了一种甲硅烷基化基体，它与聚合物涂层，如光刻胶具有粘结性，它至少与采用 HMDS 甲硅烷基化试剂获得的粘结性相同。

一般说来，用于本发明的经过选择的有机硅烷在其分子结构中具有至少一个活性可水解的离去基团，该基团与硅原子键合。这些有机硅烷是被烷基硅取代的单体，它含有至少一个与硅原子相连的可水解离去基团。该离去基团是像乙酸根、羧酸根、烯醇、烷氧化物、硫酸根或酰胺的化学部分。在该有机硅烷在蒸溅 (priming) 过程中与基体起反应时，可以根据特定的可水解的离去基团产生酸性或中性反应副产物。按照 Bronsted-Lowry 系统这些副产物可以被称作该有机硅烷分子的共轭酸。用在该副产物上的传统 Arrhenius 定义是水溶液中的 pH 小于或约等于 7 的分子。

用于本发明的经过选择的有机硅烷可以以纯液体或以在有机溶剂，如二甲苯或 PGMEA 中的溶液而使用。该经过选择的有机硅烷还可以作为彼此的混合物而使用。这些经过选择的有机硅烷还可以作为纯蒸汽，或作为与气体载体，如氮气和惰性气体，如氩气的混合蒸汽而使用。在施加过程中，将经过选择的有机硅烷作为液体或蒸汽通过孔而喷射到低压甲硅烷基化区域中或者将有机硅烷喷射到加热区域中，在该加热区域中所产生的蒸汽通过惰性气体或真空而传送到要处理的基体上。

虽然不希望受理论的束缚，据信在基体蒸溅期间发生了如下列反应 (I) 的氢离子转移：

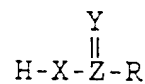


其中 R = 甲基

Z = 基体组合物

X = 离去基团

如 (I) 中所示, 在基体, 如硅的蒸溅过程中, 用于本发明的有机硅烷与基体起反应, 形成了烷基甲硅烷基基团, 特别是三甲基甲硅烷基基团的表面层, 在基体表面上的厚度约为 1 个分子。虽然不是要受到理论上的束缚, 可以认为有机硅烷的离去基团在与通过氢键结合的表面水、羟基基团或在基体表面上的类似反应物质起反应期间获得了一个质子, 从而产生了与基体结合的一种三甲基甲硅烷基基团。根据该有机硅烷中的可水解离去基团, 该反应还产生了具有中性或酸性的副产物, 如酸、醇、酮和酰胺。这些副产物可以用 (II) 表示:

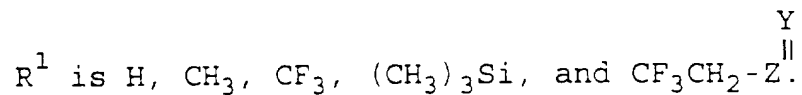


其中 X 为 O, NR¹ 或 CH₂;

Y 为 O 或 NR¹;

Z 为 C 或 S = O, 以及

R 为氢、C₁ - C₈ 饱和烷基, C₂ - C₈ 不饱和烷基, C₄ - C₆ 不饱和环烷基, 苯基, C₁ - C₈ 的氟烷基, 含氟苯基, 如三氟甲基苯基, 苯乙基, 烷基酮, 如乙基甲基, 三烷基甲硅烷氧基, 如三甲基甲硅烷氧基, 链烯基烷基醚, 如 1 - 三氟甲基 - 1 - 甲氧基亚乙基, 三烷基甲硅烷基, 如三甲基甲硅烷基, 三烷基甲硅烷氧基烯醇烷基, 如 2 - 三甲基甲硅烷氧基丙 - 1 - 基和 C₁ - C₈ 烷氧基, 以及

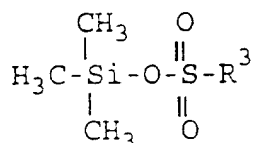


用于本发明的甲硅烷基化有机硅烷可以以纯液体或蒸汽, 优选地为蒸汽而施加到基体上。该有机硅烷也可以在溶剂, 如烃和醚酯中的溶液使用并且该溶液可以作为液体或蒸汽而施加到基体上。适用的烃类溶剂包括烷烃, 如己烷, 辛烷及类似物以及芳香族溶剂, 如二甲苯, 甲苯及类似物。适用的醚酯包括乙二醇甲醚乙酸酯, 丙二醇甲醚乙酸酯及类似物。

适用于本发明的有机硅烷包括 0 - 三甲基甲硅烷基 - 乙酸酯

(OTMSA), 0 - 三甲基甲硅烷基丙酸酯 (OTMSP), 0 - 三甲基甲硅烷基丁酸酯, 三甲基甲硅烷基三氟乙酸酯 (TMTFA), 三甲基甲氧基硅烷 (TMMS), N - 甲基 - N - 三甲甲硅烷基三氟乙酰胺 (MSTFA), 甲基 - 3 - (三甲基甲硅烷氧基) 丁烯酸酯, 双 (三甲基甲硅烷基) 乙酰胺, 双 (三甲基甲硅烷基) 己二酸酯, 双 (三甲基甲硅烷基) 三氟乙酰胺, 3 - 三甲基甲硅烷基 - 2 - 噁唑烷酮 (oxazoladinone), 三甲基甲硅烷基甲酸酯, 0 - 三甲基甲硅烷基乙酰丙酮 (OTMAA), 异丙氧基三甲基硅烷 (IPTMS), 双 (三甲基甲硅烷基) 三氟乙酰胺 (BSA), 甲基三甲基甲硅烷基二甲基酮乙酸酯 (MTDA), 三甲基乙氧基硅烷 (TMES)。其它可以采用的有机硅烷包括 0 - 三甲基甲硅烷基甲基丙烯酸酯, 2 - 三甲基硅氧基戊 - 2 - 烯 - 4 - 酮。1 - (三甲基硅氧烷基) 环己烯。所有这些化合物均可以从市场上买到。

在本发明中可以用作为所选择的硅烷的其它化合物包括可以从市场上买到的亚异丙氧基三甲基硅烷和具有下列通式的有机甲硅烷基磺酸酯:



其中 R 为 C₁ - C₄ 烷基或以 C₁ - C₄ 氟代烷基。特别适用的有机甲硅烷基磺酸酯包括三甲基甲硅烷基甲烷磺酸酯和三甲基甲硅烷基三氟甲基磺酸酯。

如前所说, 可以采用所选择的有机硅烷在有机溶剂中的溶液作为甲硅烷基化试剂。与这些有机硅烷一起使用的适用的有机溶剂包括脂肪烃, 如正辛烷、己烷及其类似物; 芳香烃, 如苯、二甲苯及其类似物; 脂肪醚, 如甲氧基乙醚、二甘醇二甲醚及其类似物; 以及醚酯, 如丙二醇甲醚乙酸酯 (PGMEA)、乙二醇甲醚乙酸酯及其类似物。

用于本发明的所选择的有机硅烷的溶液可以包括一种或多种上述所选择的有机硅烷与一种或多种有机溶剂, 它们以约 1 : 99 - 99 : 1 混合物的形式。合适的溶液包括 OTMSA 与 PGMEA, 其比率 OTMSA : PGMEA 为约 1 : 99 - 99 : 1, 优选地为约 20 : 80。

用于本发明的所选择的有机硅烷可以根据基体组成、处理温度和设备以较宽的浓度和混合物比例范围在将光刻胶涂覆在基体上以前施加, 以使

基体甲硅烷基化。用于施加该光刻胶的特定条件可以由熟悉本领域的人员确定。

可以根据本发明进行处理的基体包括但不限于蒸溅硅片以及其上具有化学或热产生的氧化物表面的硅片。用于本文时，初始硅片是指直接从制造商运输线上取下的未使用过的硅片。其它可以根据本发明进行处理的基体包括化学玻璃，如硼磷硅酸盐玻璃（BPSG），金属层，如铝、钛、钨、铜和铬，二氧化硅、一氧化硅、氧化铬、氮化硅、氧化铝、氧化钛、氧化铜以及各种金属硅化物，如沉积在氮化硅和氮化钛上的硅化铝。

通过将一种或多种用于本发明的经过选择的有机硅烷直接进行蒸汽涂覆而对基体进行甲硅烷基化可以采用从市场上买到的蒸汽蒸溅装置实施。使用的蒸溅装置的例子包括 Genesis Microstar 200, Genesis 2020 蒸汽蒸溅单元, Genesis 2010 蒸汽蒸溅单元, Genesis 2002 蒸汽蒸溅炉, Yield Engineering Systems, Inc. 蒸溅装置, 在线蒸汽轨道系统, 如由 Silicon Valley Group, 生产的系统, 以及液体分散轨道系统。

正如本领域已知的那样，通过直接蒸汽涂覆的甲硅烷基化可以通过将一种或多种有选择的有机硅烷在气体，如氮气或氩气中的蒸汽混合物在蒸汽蒸溅装置中输送，或者通过有机硅烷蒸汽在蒸汽蒸溅装置中差压流动到要进行甲硅烷基化的基体上来实现。用于蒸汽混合物中的所选择的有机硅烷化合物的特定含量可以在约 10 - 100000ppm 的范围内变化，它取决于所用的系统、流速、暴露时间和真空。

通过将蒸汽直接涂覆在基体上的甲硅烷基化可以在约 10 - 200 °C 的温度下进行，优选地在约 50 - 150 °C 的温度下进行。本发明的甲硅烷基化可以在基体经过甲硅烷基化的表面上沉积均匀的有机膜。在甲硅烷基表面上沉积的膜的例子包括光刻胶、硅聚酰亚胺，例如由 Amoco Chemical Co. 和 Micro SI Inc. 生产的那些产品，特别是 ALTISIL 115、129、1000 和 2000，聚丙烯酸酯，例如上面提到的任何一种以及包括聚甲基丙烯酸酯聚酰亚胺，例如由 Amoco Chemical Co., Dupont Electronics, National Starch and Chemical Co. 生产的那些工业产品线性酚醛清漆基膜，例如由 Micro SI Inc., OCG Microelectronic Materials, Inc., Shipley Co., Inc. 生产的那些产品以及平面层，例如由 Filmtronics, Futurrex, OCG

Microelectronic Materials, Inc. 和 Dow Chemical Co. 生产的那些产品。

通过本领域已知的方法可以将光刻胶涂覆到由采用本发明所选定的有机硅烷产生的甲硅烷基化表面上。这些光刻胶典型地为高分辨率阳性或阴性色调的、经过化学增强的组合物，它们含有氰尿酸酯和一种光蒸溅剂。适用的光蒸溅剂包括铟盐或混合物，例如二芳基碘铟、芳基烷基碘铟、三芳基铈、芳基烷基铈、六氟磷酸三烷基铈、六氟砷酸三烷基铈、六氟碲酸和甲苯磺酸三烷基铈，特别是六氟碲酸 4 - 硫代苯氧基苯基二苯基铈、六氟磷酸二(4 - 叔丁基苯基)碘铟以及六氟碲酸双十二烷基 - 4 - 叔丁基苯基铈；重氮萘酸酯，例如重氮醌磺酸或重氮醌羧酸，特别是 6 - 重氮 - 3, 4 - 二氢 - 4 - 氧 - 1 - 萘磺酸；以及叠氮化物，如双芳基叠氮化物，特别是 2, 双(4, 4¹二叠氮苯基 - 2, 2¹ - 亚乙基) - 4 - 甲基环己酮。这些光蒸溅剂对于波长为 436 纳米 - 190 纳米的光来说具有反应性。适用的光刻胶组合物的例子包括但不限于那些可以由 Shipley Co., Inc., Hoechst Celanese Corp. (AZ Photoproducts Division), Tokyo Ohka Chemical Co., Ltd., Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., OCG Microelectronic Materials, Japan Synthetic Rubber Co., Ltd., IBM, Hitachi Ltd. 和 BASF Ltd. 处获得的产品。具体的光刻胶包括 Shipley 的 SNR200, SAL601, SAL603, XP-3115, XP8844; IBM 的 Apex 和 AST; OCG 的 Camp 6, BASF ST2; 以及 Hoechst 的 AZPN114, Ray-PN 和 JSR 的 PFR 1X750。

在另一个实施方案中，该光刻胶以与用于本发明的有机硅烷的混合物形式施加。可以将光刻胶原料和至少一种用于本发明的所选择的有机硅烷的混合物施加到基体上。典型地，可以通过将本发明的所选择的有机硅烷与光刻胶原料以 0.1% - 1.0 % 重量光刻胶溶液的量混合并且根据光刻胶制造商的指示将该溶液喷涂到旋转的基体上而涂覆。

可以将光刻胶以预定的图案施加到用本发明的有机硅烷甲硅烷基化过的基体上，随后在通过已知方法进行显影。典型地，这些方法涉及将该光刻胶暴露在各种波长的光子(包括 X - 射线)、离子或电子下，从而形成一种膜，然后将该膜与含水的或有机的显影剂起化学反应。

采用所选择的有机硅烷化合物作为甲硅烷基化试剂的本发明比现有技术产生了明显的优点。所选择的有机硅烷不会产生不合适的碱性副产物，

例如氨或二烷基胺。因此，本发明可以提供更高的产量，更大的 CD 控制，消除了施加额外的阻挡涂层以保护光刻胶的需要，缩短了甲硅烷基化的时间以及更长的等候时间以降低设置在空气纯化系统上的负载。本发明还可以以超过 HMDS 的速度使薄片进行可以控制的表面甲硅烷基化，而不会产生不合适的碱性副产物，例如氨。

在表 1 和表 2 中分别给出了以液体或蒸汽形式的用于本发明所选择的有机硅烷的甲硅烷基化效果。其它的一些说明在实施例 1 - 23 中给出。通过用由 Arthur H. Thomas Co. 买到的 Arthur H. Thomas 角度仪、利用在上述 NISTLER 和 MOREAU 中所说的方法测定接触角来评价蒸溅效果。接触角测定由 A. W. Tdamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 4th ed., Wiley Interscience, NY, 1982 给出。接触角越高表示甲硅烷基化程度，即蒸溅效果越大。但是，接触角大于 85 度则表示蒸溅过度，它可能会在向化学显影剂暴露时导致光刻胶粘结的失去和起泡。用于本发明的所选择的有机硅烷没有一个在所采用的条件下产生大于 85 度的接触角。

表 1
液体蒸溅结果

操作编号	蒸溅化合物	基体	接触角 (AV.) ¹	副产物的 pH
1	MSTFA	硅	69 度	中性
2	TMTFA	硅	71 度	酸性
3	DEATS	硅	77 度	碱性
4	FAST HMDS ²	硅	58 度	碱性
5	无 (对照)	SiO ₂ ³	<15 度 ⁴	N/A
6	HMDS	SiO ₂ ³	63 度	碱性
7	OTMSA	SiO ₂ ³	70 度	酸性
8	IPTMS	SiO ₂ ³	63 度	中性
9	DEATS	SiO ₂ ³	80 度	碱性
10	MSTFA	SiO ₂ ³	74 度	中性

1. 在 Arthur H. Thomas 角度仪上测定的接触角
2. 快速 HMDS™, 由 Silicon Resources, Inc. 获得, 含有 DEATS 和 HMDS 的混合物。
3. 二氧化硅 (热)
4. 估测的接触度 (由于接触角低于 15 度难以测定)。

表 1 中的每一个基体在下列相同的条件下, 在 100 毫米直径的蒸溅片上进行蒸溅, 每次三片:

通过用液态甲硅烷基化试剂处理静止不动的薄片达 10 秒钟来进行蒸溅。然后将薄片调整到 2000 转/分钟达 30 秒。

在表 2 所示的操作中, 本发明的采用有机硅烷的蒸汽蒸溅是在配有 Genesis Co. 的 Hot Block™ 适配器的 Genesis 2020 蒸汽蒸溅单元中、采用在表 2 中所说的时间和温度进行的。

表 2
蒸汽蒸溅结果

操作编号	蒸溅剂	基体	时间(秒)	温度(℃)	接触角
1	无	Si ¹	N/A	N/A	30度
2	HMDS	Si ¹	60	50	47度
3	OTMSA	Si ¹	60	50	54度
4	DEATS	Si ¹	60	50	84度
5	MSTFA	Si ¹	60	50	70度
6	IP-TMS	Si ¹	60	50	51度
7	HMDS	Si ¹	30	50	45度
8	OTMSA	Si ¹	30	50	50度
9	OTMSA	SiO ₂ ²	30	100	58度
10	DEATS	SiO ₂ ²	30	100	83度
11	无	SiN ⁴	-	-	<10度 ³
12	OTMSA	SiN ⁴	30	50	56度
13	MSTFA	SiN ⁴	30	50	72度
14	HMDS	SiN ⁴	30	50	54度
15	DEATS	SiN ⁴	30	50	82度
16	HMDS	Poly ⁵	60	100	70度
17	OTMSA	Poly ⁵	80	100	72度
18	HMDS	BPSG ⁶	15	150	57度
19	OTMSA	BPSG ⁶	15	150	67度

1. 蒸溅硅 100 毫米薄片。
2. 在 100 毫米硅片上热生长的二氧化硅。
3. 由于接触角低于 15 度, 难以测定, 因而是估测接触角。
4. 在蒸溅之前在氧气的等离子体中进行过清洗的氮化硅。
5. 聚硅。
6. 硼硫硅玻璃。

在表 1 和表 2 中的接触角测定表明通过用于本发明的有机硅烷（不管是液体的还是蒸汽）所达到的甲硅烷基化程度等于或大于用 HMDS 所达到的程度。

本发明对于制造微电子和半导体装置具有特殊的用途。但是本发明可以在任何需要将聚合膜，如光刻胶粘结在基体表面上的工艺中。这些工艺的例子包括在任何玻璃或石英基体、电路板、薄膜头、传感器、TF 晶体管和活性基质液晶显示器的光掩模的制备。此外，本发明可以促进适合在现有设备中（改动很少或没有改动）进行光刻胶涂覆的多种基体的甲硅烷基化。

下面参照下列特定的非限制性的实施例作更详细的描述。

实施例 1 - 3

在 SVG Lithography Systems, Inc. (“SVG”) 型号 8600 涂覆系统上、在下列条件下，用液态半导体级 HMDS 处理来自 SEH Co. 的一组 5 块工业 100 毫米蒸溅硅片：

向一块静止晶片上提供 10 秒未稀释的液态 HMDS 流，该液态 HMDS 由 Silicon Resources, Inc. 以产品编号 AP010 获得。然后，将该薄片 2 秒钟旋转至 500 转/分钟，而后 30 秒达到 2000 转/分钟。未采用烘烤步骤。

在相同条件下，用未稀释的液体 OTMSA（98% 纯度）处理来自相同制造商的一组 5 块工业 100 毫米蒸溅片。为了进行对比，对一组 5 块未处理的 100 毫米蒸溅硅片进行评价。

采用上述方法在每一块片上获取角度读数（采用 Arthur H. Thomas Co. 角度仪）。测定接触角并平均化。其结果在表 3 中给出。

表 3

实施例编号	甲硅烷基化试剂	接触角
1	HMDS	44 度
2	OTMSA	50 度
3	无	34 度

实施例 4 - 6

在用于实施例 1 - 3 中的 SVG 轨道系统中, 采用 20 % (重量/重量) HMDS 在 PGMEA 中的溶液处理来自 SEH Co. 的一组 5 块工业 100 毫米蒸溅硅片。在该轨道系统中采用 20 % (重量/重量) OTMSA 在 PGMEA 中的溶液处理来自第二套 5 块工业 100 毫米蒸溅晶片。在下列条件下处理每一块晶片。

每一块晶片给予 10 秒钟溶液流动时间, 而后在 500 转/分钟下旋转 2 秒钟, 再在 2000 转/分钟下旋转 10 秒钟。最后在 100 °C 下烘干 15 秒钟。

采用上述方法测定的接触角角度测定结果在表 4 中给出。

表 4

实施例编号	甲硅烷基化试剂 - 蒸汽	接触角
4	20 % (重量/重量) HMDS 在 PGMEA 中的溶液	38 度
5	20 % (重量/重量) OTMSA 在 PGMEA 中的溶液	47 度
6	无	34 度

与 HMDS 溶液相比, OTMSA 溶液的接触角较大, 这表明用 OTMSA 甲硅烷基化的效果更好。

实施例 7 - 8

在用于实施例 1 中的 SVG 轨道系统中, 采用 MSTFA (N - 甲基三甲基甲硅烷基三氟乙酰胺 - 色谱级, 98 %) 处理的一组 3 块 100 毫米硅片, 硅片给予 10 秒钟溶液流动时间, 而后在 500 转/分钟下旋转 2 秒钟, 再在 2000 转/分钟下旋转 30 秒钟。最后将每一块晶片在 100 °C 下烘干 30 秒钟。在相同条件下, 采用 HMDS 蒸汽处理相同数量的片, 所说的蒸汽来自 Silicon Resources, Inc. 处获得的 HMDS, 其产品编号为 AP010。

采用上述方法测定的接触角角度测定结果在表 5 中给出。

表 5

实施例编号	甲硅烷基化试剂	接触角
7	MSTFA	64 度
8	HMDS	47 度

放在 SVG 轨道系统旋转杯排气口中的润湿的裂化气净化显示条表明由

于采用 HMDS，排出的蒸汽对于 HMDS 来说 pH 为 10-11，对于 MSTFA 来说 pH 为 7。

实施例 9 - 11

采用 HMDS 蒸汽处理一组 3 块蒸溅硅片，所说的蒸汽来自由 Silicon Resources, Inc. 获得的 HMDS，其产品编号为 AP010。该蒸汽处理过程包括在 200 毛压力（用对流型真空压力器测定）下将晶片放入配有 HOTBLOCK™ 适配器的 Genesis 2020 蒸汽蒸溅单元中。该单元的脱水烘干循环没有采用。晶片的 60 秒钟甲硅烷基化反应在该蒸汽单元室中达到 50 °C 平衡温度时开始。

在相同条件下，用 OTMSA（试剂级，98 % 纯度）蒸汽处理第二组 3 块蒸溅硅片，并且在相同条件下，采用 TMSDEA 蒸汽处理相同数量的晶片，所说的蒸汽来自由 Silicon Resources, Inc. 处获得的，其产品编号为 AP001。

如上所说，在向蒸汽暴露 60 秒钟以后，用角度仪测定经过处理的硅片的接触角，其测定结果在表 6 中给出。

表 6

实施例编号	甲硅烷基化试剂	接触角
9	HMDS	47 度
10	OTMSA	54 度
11	TMSDEA	84 度

实施例 12 - 14

采用来自试剂级 OTMSA（98 % 纯度）的 OTMSA 蒸汽来处理其上具有氮化硅表面的硅片。氮化的硅片由 Silica Source Technologies Corp., Tempe, AZ 获得。测定该氮化硅片的接触角。对在 50 °C 下用 OTMSA 处理 10 秒钟后的硅片和 50 °C 下用 OTMSA 处理 30 秒钟后的硅片的接触角也进行测定。如上所说测定接触角角度，其测定结果在表 7 中给出。

表 7

实施例编号	甲硅烷基化试剂	接触角
-------	---------	-----

12	无	15 度 ¹
13	OTMSA	50 度 ²
14	OTMSA	65 度 ³

1. 估测的接触角，由于角度小于约 15 度，故难以测定。
2. 在 50 °C 下处理 10 秒钟。
3. 在 50 °C 下处理 30 秒钟。

实施例 15 - 17

在 100 °C 下，在用于实施例 9 中的 Genesis 2020 蒸汽蒸溅单元中，用来自试剂级 IPTMS（98 % 纯度）的亚异丙氧基三甲基硅烷（IPTMS）蒸汽处理其上具有二氧化硅表面的硅片达 30 秒钟，该硅片由 Silica Source Technologies Corp. 获得，其接触角如上所说用角度仪测定小于 15 度。采用相同的处理条件，用 HMDS 蒸汽来处理相同的硅片。如上所说，用角度仪测定的接触角在表 8 中给出。

表 8

实施例编号	甲硅烷基化试剂	接触角
15	无	15 度 ¹
16	IPTMS	68 度
17	HMDS	51 度

1. 估测的接触角，由于角度小于约 15 度，故难以测定。

实施例 18 - 19

用 Shipley Co. SNR-200 旋转涂覆来自 SEH Co. 的蒸溅硅片并在 125 °C 下慢慢烘烤 60 秒钟，由此所得厚度为 1.0 微米的膜，该硅片在此之前在配有 Genesis HOTBLOCK™ 适配器的 Genesis 2020 蒸汽蒸溅单元中，在 100 °C 下用 OTMSA 蒸汽（试剂级，98 % 纯度）处理 60 秒钟并且如上所说，用角度仪测定时具有平均 72 度的接触度。肉眼可见该光刻胶膜没有边缘反卷。将该膜在 0.50 μ m、GCA XLS - 2950 分节器（40MJ/cm²）上暴露在 248 纳米下，而后通过靶线宽度为 0.50 微米的罩在 130 °C 下暴露 60 秒钟。将光

刻胶用 Shipley Co. MF[®] CD-14 显影。对所获得的图案进行测定，结果表明用 HMDS 和 OTMSA 蒸溅过的硅片其线/间隔对为 0.48 微米。其结果在表 9 中给出。

表 9

实施例编号	甲硅烷基化试剂	辐射剂量	结果
18	OTMSA	40mJ/cm ²	0.48 微米
19	HMDS	40mJ/cm ²	0.48 微米

结果表明 OTMSA 在性能上与 HMDS 相同或更好并且不会改变或干扰光刻胶性能，而且 OTMSA 可以无副作用地与 HMDS 互相替换。

实施例 20 - 22

在配有 HOTBLOCK[™] 适配器的 Genesis 2020 蒸汽蒸溅单元中，在 100 °C 下，用由 Silicon Resources, Inc. 获得的 HMDS（产品编号 AP010）处理由 Silica Source Technologies Corp., Tempe, AZ 获得的涂有 1.0 微米铝层的一组 2 块 100 毫米硅片。采用相同的条件，用来自液体 OTMSA（98%，Wright Chemical Co.）的 OTMSA 蒸汽处理一组 2 块相同的硅片，并且用由液体 IPTMS（97% 纯度）的 IPTMS 蒸汽处理一组 2 块相同的硅片。利用上述方法测定的角度仪接触角的测定结果在表 10 中给出。

表 10

实施例编号	甲硅烷基化试剂 - 蒸汽	接触角
20	HMDS	35 度
21	OTMSA	35 度
22	IPTMS	38 度

实施例 23

在用于实施例 20 的 Genesis 2020 蒸汽蒸溅单元中，在 50 °C 下用来自液体 TMTFA（97% 纯度）的 TMTFA 蒸汽处理 100 毫米蒸溅硅片达 15 秒，

该硅片采用上述方法测定时其接触角为 32 度。如上所述, 用角度仪测定时, 其接触角为 71 度。

熟悉本领域的人员将会明白在不脱离上述实施例广义发明概念的情况下可以对上述实施例作出修改。因此, 应当明白本发明不限于所说的特定实施例, 它应覆盖在由所附的权利要求书所限定的本发明的精神及范围内所有改变。