

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08G 8/08
G03F 7/023



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97181410.4

[45] 授权公告日 2003 年 9 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1120190C

[22] 申请日 1997. 12. 16 [21] 申请号 97181410.4
[30] 优先权
[32] 1996. 12. 18 [33] US [31] 08/768,542
[86] 国际申请 PCT/EP97/07053 1997. 12. 16
[87] 国际公布 WO98/27128 英 1998. 6. 25
[85] 进入国家阶段日期 1999. 7. 15
[71] 专利权人 克拉里安特国际有限公司
地址 瑞士穆腾茨
[72] 发明人 M·D·拉曼 D·P·奥宾
审查员 唐少华

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 陈季壮

权利要求书 3 页 说明书 18 页

[54] 发明名称 无需高温蒸馏分离酚醛清漆树脂和
由此得到的抗光蚀剂组合物

[57] 摘要

本发明提供了一种通过按照分子量分级酚醛清漆树脂，来制备具有固定分子量和在抗光蚀剂组合物中优异性能的水不溶的、碱溶性酚醛清漆树脂级分的方法。还提供了一种由该酚醛清漆树脂制备抗光蚀剂组合物方法、以及一种使用该抗光蚀剂组合物制造半导体设备的方法。

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

1. 一种用于制备水不溶的、碱水溶性酚醛清漆树脂的方法，其中包括：

a) 在酸催化剂的存在下，将甲醛与一种或多种酚化合物进行缩合，在缩合反应完成之后，去除所有剩余的溶剂和未反应的酚化合物，然后分离出固态的酚醛清漆树脂；

b) 将固体酚醛清漆树脂溶解在水溶性有机极性溶剂中；

c) 加入水，形成沉淀物；去除剩余的液体，将沉淀物溶解在合适的酚醛清漆树脂溶剂中，然后去除残余的水，这样可得到一种成膜酚醛清漆树脂级分；

d) 再向步骤 c) 的酚醛清漆树脂溶液中加入水；重复步骤 c) 的工艺 2-10 次，得到 2-10 种酚醛清漆树脂级分，这样可得到一种分级的成膜酚醛清漆树脂。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中包括：1) 在步骤 b) 中，将固体酚醛清漆树脂溶解在占固体酚醛清漆树脂重量 5-80% 的水溶性有机极性溶剂中；和 2) 在步骤 c) 中，加入占总溶液重量的 2-15% 的去离子水。

3. 根据权利要求 1 的方法，其中所述水溶性有机极性溶剂为丙酮或 C_1-C_3 烷基醇。

4. 根据权利要求 1 的方法，其中所述水溶性有机极性溶剂为甲醇。

5. 一种用于制备正性抗光蚀剂组合物的方法，其中包括：

a) 在酸催化剂的存在下，将甲醛与一种或多种酚化合物进行缩合，在缩合反应完成之后，去除所有剩余的溶剂和未反应的酚化合物，然后分离出固态的酚醛清漆树脂；

b) 将固体酚醛清漆树脂溶解在水溶性有机极性溶剂中；

c) 加入水，形成沉淀物；去除剩余的液体，将沉淀物溶解在合适的酚醛清漆树脂溶剂中，然后去除残余的水，这样可得到一种成膜酚醛清漆树脂级分；

d) 再向步骤 c) 的酚醛清漆树脂溶液中加入水，重复步骤 c) 的工艺

2-10 次, 得到 2-10 种酚醛清漆树脂级分, 这样可得到一种分级的成膜酚醛清漆树脂;

e) 提供以下物质的混合物: 1) 其量足以使抗光蚀剂组合物感光的感光组分; 2) 来自步骤 d) 的成膜酚醛清漆树脂; 和 3) 合适的抗光蚀剂溶剂, 这样可得到一种抗光蚀剂组合物。

6. 根据权利要求 5 的方法, 其中包括: 1) 在步骤 b) 中, 将固体酚醛清漆树脂溶解在占固体酚醛清漆树脂重量 5-80% 的水溶性有机极性溶剂中; 和 2) 在步骤 c) 中, 加入占总溶液重量的 2-15% 的去离子水。

7. 根据权利要求 5 的方法, 其中所述酚醛清漆树脂溶剂和抗光蚀剂溶剂分别包括丙二醇甲基醚乙酸酯、2-庚酮、乳酸乙酯或 3-乙氧基丙酸乙酯。

8. 根据权利要求 5 的方法, 其中所述水溶性有机极性溶剂为丙酮或 C_1-C_3 烷基醇。

9. 根据权利要求 5 的方法, 其中所述水溶性有机极性溶剂为甲醇。

10. 一种通过在合适基底上形成光像来制造半导体设备的方法, 其中包括:

a) 在酸催化剂的存在下, 将甲醛与一种或多种酚化合物进行缩合, 在缩合反应完成之后, 去除所有剩余的溶剂和未反应的酚化合物, 然后分离出固态的酚醛清漆树脂;

b) 将固体酚醛清漆树脂溶解在水溶性有机极性溶剂中;

c) 加入水, 形成沉淀物; 去除剩余的液体, 将沉淀物溶解在合适的酚醛清漆树脂溶剂中, 然后去除残余的水, 这样可得到一种成膜酚醛清漆树脂级分;

d) 再向步骤 c) 的酚醛清漆树脂溶液中加入水; 重复步骤 c) 的工艺 2-10 次, 得到 2-10 种酚醛清漆树脂级分, 这样可得到一种分级的成膜酚醛清漆树脂;

e) 提供以下物质的混合物: 1) 其量足以使抗光蚀剂组合物感光的感光组分; 2) 来自步骤 d) 的成膜酚醛清漆树脂; 和 3) 合适的抗光蚀剂溶剂, 这样可得到一种抗光蚀剂组合物;

f) 用步骤 e) 的抗光蚀剂组合物涂覆合适的基底;

g) 将步骤 f) 的涂覆基底进行热处理, 直到基本上去除了所有的抗光蚀剂溶剂; 以成像方式将该光敏组合物进行曝光, 然后用合适的显影剂去除该组合物的成像曝光区; 另外可选地, 在去除步骤之前或之后, 立即将所述基底进行烘烤。

11. 根据权利要求 10 的方法, 其中: 1) 在步骤 b) 中, 将固体酚醛清漆树脂溶解在占固体酚醛清漆树脂重量 5-80% 的水溶性有机极性溶剂中; 和 2) 在步骤 c) 中, 加入占总溶液重量的 2-15% 的去离子水。

12. 根据权利要求 10 的方法, 其中所述酚醛清漆树脂溶剂和抗光蚀剂溶剂分别包括丙二醇甲基醚乙酸酯、2-庚酮、乳酸乙酯或 3-乙氧基丙酸乙酯。

13. 根据权利要求 10 的方法, 其中所述水溶性有机极性溶剂为丙酮或 C₁-C₃ 烷基醇。

14. 根据权利要求 10 的方法, 其中所述水溶性有机极性溶剂为甲醇。

无需高温蒸馏分离酚醛清漆树脂和 由此得到的抗光蚀剂组合物

本发明涉及一种将酚醛清漆树脂分级成可用于高功效光敏抗光蚀剂组合物的不同分子量级分的方法。本发明还涉及一种制备这种可用作正性抗光蚀剂的光敏组合物的方法。另外，本发明涉及一种用这些光敏组合物涂覆基底的方法，以及这些光敏混合物在该基底上进行涂覆、成像和显影的方法。

抗光蚀剂组合物可用于制造小型电子元件的微型平版印刷工艺，如用于计算机芯片和集成电路的生产。一般来说，在这些工艺中，先将一薄层抗光蚀剂组合物膜涂于基材，如用于制造集成电路的硅片。然后将涂覆基底烘干以蒸发掉抗光蚀剂组合物中的所有溶剂并使涂层固定于基底上。然后，将烘干的涂覆基底表面以成像方式进行辐射处理。

这种辐射暴露导致涂覆表面的曝光区发生化学变化。可见光、紫外（UV）光、电子束和 X-射线的辐射能是目前常用于微型平版印刷工艺的辐射线。在成像方式曝光之后，用显影溶液处理该涂覆基底以溶解和去除基底涂覆表面的辐射暴露区或未辐射暴露区。

酚醛清漆树脂常用作液体抗光蚀剂配方中的聚合物粘合剂。这些树脂通常是在酸催化剂，如草酸、马来酸、或马来酸酐的存在下，由甲醛与一种或多种多取代酚进行反应而制成的。在制造复杂半导体设备的过程中，提供具有优异性能，如溶解速率、与重氮萘醌的良好粘结性能、和耐热性的酚醛清漆树脂日益重要。

有两种抗光蚀剂组合物，即负性的和正性的。当负性抗光蚀剂组合物以成像方式受到辐射时，抗光蚀剂组合物受到辐射的区域变得较不溶于显影溶液（例如，发生交联反应），而未受到辐射的抗光蚀剂涂层区域仍保持较溶于该溶液。因此，用显影液处理曝光后的负性抗光蚀剂可导致去除抗光蚀剂涂层的未曝光区域，从而在涂层中产生负像。这样就露出了其上

沉积有抗光蚀剂组合物的下方基底表面的所需部分。

另一方面，当正性抗光蚀剂组合物以成像方式受到辐射时，抗光蚀剂组合物受到辐射的那些区域变得更易溶于显影溶液（例如，发生重排反应），而未受到辐射的那些区域则保持较不溶于显影溶液。因此，用显影液处理曝光后的正性抗光蚀剂导致去除曝光的涂层区域，因此在抗光蚀剂涂层中产生正像。同样，可露出下方基底表面的所需部分。

显影操作之后，可用基底浸蚀溶液或等离子气体和类似方法处理现已被部分无保护的基底。浸蚀溶液或等离子气体可浸蚀在显影时抗光蚀剂涂层被去除的基底部分。仍保留抗光蚀剂涂层的基底区域则受到保护，从而在基底材料中产生浸蚀图像，它对应于以成像方式曝光所用的光掩模。之后，抗光蚀剂涂层的残留区域可在去胶操作时除去，留下清洁的浸蚀基底表面。在某些情况下，在显影步骤之后和浸蚀步骤之前，要求对残留的抗光蚀剂层进行热处理，以增加其与下方基底的粘附性及其对浸蚀溶液的耐受性。

目前正性抗光蚀剂组合物比负性抗光蚀剂更受欢迎，因为前者一般有更好的分辨能力和图像转移特性。抗光蚀剂的分辨率定义为，抗光蚀剂组合物可在曝光和显影后以高图像边界锐度从光掩模转移至基底的最小特征。在现今的许多应用中，抗光蚀剂分辨率的数量级必须在1微米以下。此外，几乎总是希望显影的抗光蚀剂侧面接近垂直于基底。抗光蚀剂涂层的显影区和未显影区之间的这种分界作用可将掩模图像精确转移到基底上。

近年来，酚醛清漆树脂的合成已有明显进展。据报道，可在有效条件下合成出具有不同结构的酚醛清漆树脂，尤其在使用高浓度酸催化剂和高温条件下，参见 Rahman 等人在 1994 年 SPIE 会议上提交的“酚醛清漆树脂的重排”；Khadim 等人在 1993 年 SPIE 会议上提交的“The Nature and Degree of Substitution Patterns in Novolaks by Carbon-13 NMR Spectroscopy（通过碳-13 NMR 光谱测得的酚醛清漆树脂的取代模式的性质和程度）”。在典型的酚醛清漆树脂反应中，将酚化合物、酸催化剂，如草酸、马来酸、对甲苯磺酸或任何无机酸装入反应器中，然后加热至约

95-100℃。慢慢加入甲醛，并将混合物加热回流约 6 小时。在缩合阶段结束之后，转换反应器进行蒸馏，并将温度升至约 200℃。这时慢慢抽真空，温度升至约 220℃，且压力慢慢降低到约 20mmHg 以下。在蒸馏出挥发物之后，解除真空，收集熔融树脂，然后冷却。在以上树脂合成步骤中，于不同温度进行取样，然后用 GPC（气相色谱）进行检测。结果发现聚合物的重均分子量（除非另有所指，所有分子量都是重均的）发生降低，尤其是在约 160-190℃ 的温度范围内（Rahman 等人在 1994 年 Ellenville 会议上提交的“Lewis 碱对酚醛清漆树脂分子量的影响”）。只有在酚化合物特别纯净时才观察不到分子量降低作用。如果酚化合物包含痕量的 Lewis 碱，如含氮碱，那么在蒸馏时就观察不到分子量的降低。在 12/29/1992 递交的待审美国专利申请 № 997942 (WO 94/14862) 和在 12/29/1992 递交的待审美国专利申请 No. 999500 (WO 94/14863)（属于与本发明相同的受让人，在此将其作为参考并入本发明）中，公开了一种通过在缩合之前或之后调节 Lewis 碱在酚化合物中的量来控制分子量的改进方法。据披露，在使用离子交换树脂、蒸馏法、和/或溶剂萃取法纯化该酚化合物的过程中，可同时去除少量的碱。由于不存在这种碱，酚醛清漆树脂在制备过程中就部分解聚。解聚树脂的物理性能由于分解而变化，因此不能用于抗光蚀剂组合物。在酚醛清漆树脂的制备过程中，通过在缩合步骤之前或之后调节 Lewis 碱的含量，基本上可以避免该问题。

在待审美国专利申请 № 366634（1994 年 12 月 30 日递交，与本申请属于同一受让人，在此将其作为参考并入本发明）中，公开了一种通过在低于约 140℃ 的温度下使用表面下强制蒸汽蒸馏法来分离酚醛清漆树脂的改进工艺，这样可避免树脂在高温下发生分子量下降。已知，成膜酚醛清漆树脂可通过酚单体与醛源的缩合反应而制成。酚醛清漆树脂的这种合成方法公开于美国专利 5346799 中，在此将其作为参考并入本发明。

现已发现，酚醛清漆树脂可按照分子量分级成不同级分，而且还发现其中某些级分并不适用于优质抗光蚀剂。这可这样实现：将固体酚醛清漆树脂溶解在水溶性有机极性溶剂，如甲醇中；然后加入水，优选去离子（DI）水。这样可沉淀出酚醛清漆树脂，然后将它从剩余溶液中分离出来。该沉

淀物可溶解在合适的酚醛清漆树脂溶剂，如 PGMEA（丙二醇甲基醚乙酸酯）、2-庚酮或乳酸乙酯中；或可例如在真空干燥器中进行干燥。将剩余溶液中再加入水，收集到更多的沉淀物，然后继续该步骤，得到多种级分。沉淀物形成的难易、以及水溶性有机极性溶剂-水的比率取决于酚醛清漆树脂的分子量。因此，根据需要，酚醛清漆树脂可按照分子量分级成多种级分。这些酚醛清漆树脂级分则用于抗光蚀剂组合物中以试验其平版印刷性能。

本发明涉及一种将酚醛清漆树脂分级成不同分子量级分的方法。本发明还涉及一种制备可用作正性抗光蚀剂的优质光敏组合物方法。此外，本发明涉及一种用这些光敏混合物涂覆基底的方法，以及这些光敏混合物在该基底上进行涂覆、成像和显影的方法。本发明还涉及一种将这种抗光蚀剂用于制造半导体设备的方法。

成膜酚醛清漆树脂可通过优选具有甚低金属离子含量的甲醛与具有甚低金属离子含量的一种或多种酚化合物，如邻甲酚、对甲酚、2,4 和 2,5-二甲酚、3,5-二甲酚、和 2,3,5-三甲酚的缩合反应而得到。该缩合反应优选在酸催化剂，如草酸、马来酸、马来酸酐、对甲苯磺酸或硫酸的存在下进行。然后可将缩合产物在大气压下蒸馏。

在本发明的方法中，酚醛清漆树脂沉淀物可溶解在酚醛清漆树脂溶剂中，然后通过低温真空蒸馏之类的方法去除水，得到在抗光蚀剂组合物中具有优异平版印刷性能的分子量非常固定（无明显解聚）的酚醛清漆树脂。该沉淀物还可例如在真空炉中进行干燥，以去除残余溶剂，得到该酚醛清漆树脂。

本发明提供了一种方法，其中包括：

a) 在酸催化剂的存在下，将甲醛与一种或多种酚化合物进行缩合，在缩合反应完成之后，例如优选首先在大气压下然后在真空下，通过蒸馏反应混合物而去除水之类的溶剂和未反应的酚化合物，然后分离出固态的酚醛清漆树脂；

b) 将固体酚醛清漆树脂溶解在优选为固体酚醛清漆树脂重量约 5-80%，更优选约 10-60%，甚至更优选约 15-40%，最优选约 20-30% 的水

溶性有机极性溶剂中;

c) 加入占总溶液重量的约 2-15%, 优选约 5-13%, 最优选约 10-12% 的水, 优选去离子水, 这样可形成沉淀物; 通过倾析之类的方法去除剩余的液体, 将沉淀物溶解在合适的酚醛清漆树脂溶剂中, 然后通过低温蒸馏之类的方法去除残余的水, 这样可得到一种成膜酚醛清漆树脂级分;

d) 再向步骤 c) 的酚醛清漆树脂溶液中加入水, 并重复步骤 c) 的工艺; 重复步骤 c) 的工艺约 2-10 次, 得到约 2-10 种酚醛清漆树脂级分, 优选约 3-8 种级分, 最优选约 5-7 种级分; 这样可得到一种分级的成膜酚醛清漆树脂。

本发明还提供了一种用于制备具有优异性能的正性抗光蚀剂组合物的方法。该方法包括:

a) 在酸催化剂的存在下, 将甲醛与一种或多种酚化合物进行缩合, 在缩合反应完成之后, 例如优选首先在大气压下然后在真空下, 通过蒸馏反应混合物而去除水之类的溶剂和未反应的酚化合物, 同时分离出固态的酚醛清漆树脂;

b) 将固体酚醛清漆树脂溶解在优选为固体酚醛清漆树脂重量约 5-80%, 更优选约 10-60%, 甚至更优选约 15-40%, 最优选约 20-30% 的水溶性有机极性溶剂中;

c) 加入占总溶液重量的约 2-15%, 优选约 5-13%, 最优选约 10-12% 的水, 优选去离子水, 这样可形成沉淀物; 通过倾析之类的方法去除剩余的液体, 将沉淀物溶解在合适的酚醛清漆树脂溶剂中, 然后通过低温蒸馏之类的方法去除残余的水, 这样可得到一种成膜酚醛清漆树脂级分;

d) 再向步骤 c) 的酚醛清漆树脂溶液中加入水; 重复步骤 c) 的工艺约 2-10 次, 得到约 2-10 种酚醛清漆树脂级分, 优选约 3-8 种级分, 最优选约 5-7 种级分, 这样得到一种分级的成膜酚醛清漆树脂;

e) 提供以下物质的混合物: 1) 其量足以使抗光蚀剂组合物感光的感光组分; 2) 来自步骤 d) 的成膜酚醛清漆树脂; 和 3) 合适的抗光蚀剂溶剂, 这样得到一种抗光蚀剂组合物。

本发明还提供了一种通过用正性抗光蚀剂涂覆合适基底得到光像而

制造半导体设备的方法。该方法包括：

a) 在酸催化剂的存在下，将甲醛与一种或多种酚化合物进行缩合，在缩合反应完成之后，例如优选首先在大气压下然后在真空下，通过蒸馏反应混合物而去除水之类的溶剂和未反应的酚化合物，这样可得到成膜酚醛清漆树脂级分；

b) 将固体酚醛清漆树脂溶解在优选为固体酚醛清漆树脂重量约 5-80%，更优选约 10-60%，甚至更优选约 15-40%，最优选约 20-30% 的水溶性有机极性溶剂中；

c) 加入占总溶液重量的约 2-15%，优选约 5-13%，最优选约 10-12% 的水，优选去离子水，这样可形成沉淀物；通过倾析之类的方法去除剩余的液体，将沉淀物溶解在合适的酚醛清漆树脂溶剂中，然后通过低温蒸馏之类的方法去除残余的水，这样可得到一种成膜酚醛清漆树脂级分；

d) 再向步骤 c) 的酚醛清漆树脂溶液中加入水，然后重复步骤 c) 的工艺约 2-10 次，得到约 2-10 种酚醛清漆树脂级分，优选约 3-8 种级分，最优选约 5-7 种级分，这样可得到一种分级的成膜酚醛清漆树脂；

e) 提供以下物质的混合物：1) 其量足以使抗光蚀剂组合物感光的感光组分；2) 来自步骤 d) 的成膜酚醛清漆树脂；和 3) 合适的抗光蚀剂溶剂，这样可得到一种抗光蚀剂组合物；

f) 用步骤 e) 的抗光蚀剂组合物涂覆合适的基底；

g) 将步骤 f) 的涂覆基底进行热处理，直到基本上去除了所有的抗光蚀剂溶剂；以成像方式将该光敏组合物进行曝光，然后用合适的显影剂，如含水碱性显影剂去除该组合物的成像曝光区。另外可选地，在去除步骤之前或之后，立即将所述基底进行烘烤。

酚醛清漆树脂常用于抗光蚀剂制造领域，如“酚醛树脂的化学和应用 (Chemistry and Application of Phenolic Resins)”，Knop A. 和 Scheib, W.; Springer Verlag, New York, 1979 第 4 章。类似地，邻-醌二叠氮化物是本领域熟练技术人员所熟知的，如“Light Sensitive Systems (光敏体系)”，Kosar, J.; John Wiley & Sons, New York, 1965 第 7.4 章所述。但本发明现已发现，通过使用在不进行高温蒸馏条

件(与已有技术所要求的相反)下分离出的特定树脂,可得到具有优异的焦点分辨率和焦深的抗光蚀剂。

本发明提供了一种酚醛清漆树脂、包含该酚醛清漆树脂的抗光蚀剂组合物、以及一种通过使用该抗光蚀剂组合物来制造半导体设备的方法。该抗光蚀剂组合物通过提供感光剂、水不溶的、碱水可溶的本发明酚醛清漆树脂、和合适的抗光蚀剂溶剂的混合物而得到。用于这种抗光蚀剂和酚醛清漆树脂的合适溶剂可包括丙二醇单烷基醚、丙二醇烷基(如,甲基)醚乙酸酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乳酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯与乳酸乙酯的混合物、乙酸丁酯、二甲苯、二甘醇二甲醚、乙二醇单乙基醚乙酸酯。优选的溶剂为丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)、乳酸乙酯、2-庚酮、和3-乙氧基丙酸乙酯(EEP)。

在将抗光蚀剂组合物涂覆于基底之前,可向酚醛清漆树脂、感光剂和溶剂的溶液中加入其它可选成分,如着色剂、染料、防辉纹剂、流平剂、增塑剂、增粘剂、增速剂、溶剂和非离子表面活性剂之类的表面活性剂。可与本发明抗光蚀剂组合物一起使用的染料添加剂的例子包括甲基紫 2B(C. I. No. 42535)、晶体紫(C. I. No. 42555)、孔雀绿(C. I. No. 42000)、碱性艳蓝 B(C. I. No. 44045)和中性红(C. I. No. 50040),其用量为基于酚醛清漆树脂与感光剂总重的 1-10% 重量。这些染料添加剂通过抑制基底的光反向散射而有助于提高分辨率。

防辉纹剂的用量可以是基于酚醛清漆树脂与感光剂总重的最高约 5% 重量。可使用的增塑剂包括,例如磷酸三(β -氯乙基)酯;硬脂酸;二樟脑;聚丙烯;缩醛树脂;苯氧基树脂;和烷基树脂,其用量为基于酚醛清漆树脂与感光剂总重的约 1-10% 重量。增塑剂添加剂可改善材料的涂覆性能,因此可在基底上得到平滑且厚度均匀的膜。

可使用的增粘剂包括,例如 β -(3,4-环氧基-环己基)乙基三甲氧基硅烷;对甲基二硅烷-甲基丙烯酸甲酯;乙烯基三氯硅烷;和 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷,其用量为基于酚醛清漆树脂与感光剂总重的最高约 4% 重量。可使用的显影速度增强剂包括,例如苦味酸、烟酸或硝基肉桂酸,其用量为基于酚醛清漆树脂与感光剂总重的最高约 20% 重量。这些增强剂

往往可同时提高曝光和未曝光区域中抗光蚀剂涂层的溶解度,因而它们可用于主要考虑显影速度的场合中,虽然可能会损失一定的对比度;即,虽然曝光区域的抗光蚀剂涂层可更快地溶解于显影液,但速度增强剂也会造成未曝光区域的较大抗光蚀剂涂层损失。

溶剂在总组合物中的量占组合物中固体重量的最高 95%。当然,在抗光蚀剂溶液涂覆于基底上并干燥之后,要基本上除去这些溶剂。可使用的非离子表面活性剂包括,例如壬基苯氧基聚(氧化乙烯)乙醇;辛基苯氧基乙醇,其用量为基于酚醛清漆树脂与感光剂总重的最高约 10% 重量。

所制备的抗光蚀剂溶液可按抗光蚀剂领域所用的任何常规方法涂于基底上,包括浸涂、喷涂、旋涂。例如,旋涂时,在给定所用旋涂设备的类型和旋涂工艺时间的情况下,可根据固体的百分含量来调节抗光蚀剂溶液,以得到具有所需厚度的涂层。适合的基底包括硅、铝、聚合物树脂、二氧化硅、掺杂二氧化硅、氮化硅、钽、铜、多晶硅、陶瓷、铝/铜混合物;砷化镓和其它的第 III/V 族化合物。

按所述方法制成的抗光蚀剂涂层特别适用于,如生产微处理器和其它小型集成电路元件所用的热生成的硅/二氧化硅涂片。也可使用铝/氧化铝片。基底还可包括各种聚合物树脂,特别是聚酯之类的透明聚合物。基底可以有具有合适组成,如含有六烷基二硅氮烷的增粘层。

将抗光蚀剂组合物溶液涂覆在基底上,然后将基底在约 70-110℃ 下在热板上处理约 30-180 秒、或在对流炉中处理约 15-90 分钟。选择这种温度处理是为了降低抗光蚀剂中残余溶剂的浓度,而基本上不会造成感光剂的热解。一般来说,希望使溶剂的浓度最小,因此进行该第一温度处理,直到基本上所有溶剂已蒸发,这样厚度为 1 微米数量级的抗光蚀剂组合物薄层则留在基底上。在优选实施方案中,该温度为约 85-95℃。进行该处理,直到溶剂去除的变化速率变得较不明显。处理温度和时间可根据用户所需的抗光蚀剂性能、以及所用设备和商业上所要求的涂覆次数来选择。然后,以任何所需的图案,将涂覆基底进行光辐射,例如波长为约 300-450nm 的紫外线、X-射线、电子束、离子束或激光,所述图案通过使用适合的掩模、底片、型板、模板等而得到。

然后,可选地将抗光蚀剂在显影之前或之后进行曝光后的第二烘烤或热处理。加热温度可为约 90-120℃,更优选约 100-110℃。可在热板上加热约 30 秒至约 2 分钟,更优选约 60-90 秒;或用对流炉加热约 30-45 分钟。

将涂有抗光蚀剂的曝光基底浸渍在碱性显影液中以显影除去成像曝光区、或通过喷雾显影法进行显影。优选通过,例如氮气射流搅拌法来搅拌该溶液。将基底保留在显影液中,直到所有或基本上所有的抗光蚀剂涂层已从曝光区域溶解掉。显影液可包括氢氧化铵或碱金属氢氧化物的水溶液。一种优选的氢氧化物是四甲基氢氧化铵。从显影溶液中取出涂覆晶片之后,可选进行显影后热处理或烘烤,以增加涂层的粘性以及对浸蚀溶液和其它物质的化学耐受性。显影后的热处理可包括,在涂层的软化点以下,将涂层和基底在烘箱中烘烤。在工业应用中,特别是在硅/二氧化硅型基底上生产微型电路元件时,可用缓冲的氢氟酸基浸蚀溶液处理显影基底。本发明抗光蚀剂组合物耐受酸基浸蚀溶液,因此可有效保护基底上的未曝光抗光蚀剂涂层区。

以下具体实施例将详细描述制造和利用本发明组合物的方法。但这些实施例无论如何也不能用于限制本发明的范围,因此不能认为其所提供的条件、参数或数值是实施本发明所必须专门采用的。

实施例 1

将由 46.1% 邻甲酚、40.5% 对甲酚、7.0% 2,4-二甲酚、和 5.6% 2,5-二甲酚组成的 600 克酚化合物加入配有冷凝器、温度计、和滴液漏斗的四颈烧瓶中。加入 6.0 克草酸(酚重量的 1%),然后将烧瓶加热至 95℃。在 1.5 小时内,滴加 304.45 克甲醛(酚化合物/甲醛的摩尔比为 1/0.69)。在 95℃ 下反应 8 小时。加入 650 克去离子水和 400 克 PGMEA,然后搅拌 15 分钟。停止搅拌,形成两层。抽吸出上层。加入 650 克去离子水,然后再重复以上步骤 3 次。首先大气压下然后在真空(最终温度为 220℃,压力为 20mm)下,将反应混合物进行蒸馏,将熔融酚醛清漆树脂收集在盘中,固化。将 288 克固体酚醛清漆树脂溶解在 912 克甲醇中,制成 24% 重量的溶液。在 10 分钟内,搅拌加入 140 克去离子水(批量重

量的 11.6 %)。停止搅拌, 白色沉淀物沉降到瓶底。将沉淀物放入第二个烧瓶中, 然后从烧瓶上方吸出剩余的液体。将沉淀物收集在烧杯中作为级分 A, 然后在真空炉中进行干燥。向第二个烧瓶的液体中加入 14 克去离子水, 然后以与级分 A 相同的方式分离出级分 B。再继续 6 次该步骤, 得到级分 C、D、E、F、G、和 H。分析所有这些级分。分析结果示于下表 1 中。

表 1

级分	% 水	GPC MW _w	PD
A	11.6	8970	5.55
B	14.0	10872	6.42
C	16.3	11171	6.24
D	18.7	7594	4.64
E	21.0	5413	3.61
F	23.3	4102	3.06
G	25.6	3258	2.65
H	27.9	1130	2.02

实施例 2

将由 324 克邻甲酚和 219 克 3,5-二甲酚（摩尔比为 5:3）组成的 543.60 克酚化合物加入配有冷凝器、温度计、和滴液漏斗的四颈烧瓶中。加入 4.08 克马来酸酐和 363 克二丙二醇甲基醚，然后将烧瓶加热至 95℃。在 1.5 小时内，滴加 277.70 克甲醛（酚化合物/甲醛的摩尔比为 1/0.70）。在 95℃下反应 6 小时。加入 650 克去离子水，然后搅拌 15 分钟。停止搅拌，形成两层。抽吸出上层。加入 650 克去离子水，然后再重复以上步骤 3 次。首先大气压下然后在真空（最终温度为 215℃，压力为 35mm）下，将反应混合物进行蒸馏，将熔融酚醛清漆树脂收集在盘中，固化。将 280 克固体酚醛清漆树脂溶解在 920 克甲醇中，制成 23.3% 重量的溶液。在 10 分钟内，搅拌加入 140 克去离子水（批量重量的 11.6%）。停止搅拌，白色沉淀物沉降到瓶底。将沉淀物放入第二个烧瓶中，然后从烧瓶上方吸出剩余的液体。将沉淀物收集在烧杯中作为级分 A，然后在真空炉中进行干燥。向第二个烧瓶的液体中加入 14 克去离子水，然后以与级分 A 相同的方式分离出级分 B。再继续 5 次该步骤，得到级分 C、D、E、F、和 G。分析所有这些级分。分析结果示于下表 2 中。

表 2

<u>级分</u>	<u>% 水</u>	<u>重量 (克)</u>	<u>GPC MW_w</u>	<u>PD</u>
A	11.6	40.0	10896	4.61
B	14.0	40.0	8038	3.66
C	16.3	26.0	6055	3.01
D	18.7	18.0	4700	2.59
E	21.0	9.0	3835	2.30
F	23.3	6.6	3128	2.08
G	25.6	4.8	1324	1.93

实施例 3

重复实施例 2, 其中邻甲酚与 3,5-二甲酚的摩尔比为 6.3:3.0, 得到 816.82 克固体酚醛清漆树脂。将该 816.82 克固体酚醛清漆树脂溶解在 2685.18 克甲醇中, 然后按照实施例 2 的方式将该溶液进行分级。分析所有这些级分。分析结果示于下表 3 中。

表 3

<u>级分</u>	<u>% 水</u>	<u>重量 (克)</u>	<u>GPC MW_w</u>	<u>PD</u>
A	23.4	115.72	7474	4.3
B	25.8	130.36	6193	3.6
C	28.1	63.65	4524	2.9
D	30.5	60.12	3651	2.5
E	35.2	82.32	2730	2.1

实施例 4

重复实施例 3, 其中邻甲酚与 3,5-二甲酚的摩尔比为 5.4:3.0, 得到 290.56 克固体酚醛清漆树脂。将该 290.56 克固体酚醛清漆树脂溶解在 920.10 克甲醇中, 然后按照实施例 3 的方式将该溶液进行分级。分析所有这些级分。分析结果示于下表 4 中。

表 4

级分	% 水	重量 (克)	GPC MW _w	PD
A	14.0	8.0	5256	3.7
B	16.3	39.01	8013	4.1
C	18.7	41.04	6588	3.7
D	21.0	23.4	5710	3.1
E	23.4	11.6	3983	2.5
D	28.6	14.6	2882	2.1

实施例 5

重复实施例 3，其中邻甲酚与 3,5-二甲酚的摩尔比为 6.3:3.0，得到 720.0 克固体酚醛清漆树脂。将该 720.0 克固体酚醛清漆树脂溶解在 2280.0 克甲醇中，然后按照实施例 3 的方式将该溶液进行分级。分析所有这些级分。分析结果示于下表 5 中。

表 5

级分	% 水	重量 (克)	GPC MW _w	PD
A	11.7	125.3	12846	5.3
B	14.0	87.9	8273	3.8
C	16.3	55.5	5543	2.9
D	18.	22.8	4193	2.4
E	21.0	17.6	3418	2.2
F	23.3	15.9	2726	1.9
G	25.5	18.32	2206	1.7

实施例 6

重复实施例 5，其中邻甲酚与 3,5-二甲酚的摩尔比为 5:3，得到 720.0 克固体酚醛清漆树脂。将该 720.0 克固体酚醛清漆树脂溶解在 2280.0 克甲醇中，然后按照实施例 5 的方式将该溶液进行分级。分析所

有这些级分。分析结果示于下表 6 中。

表 6

<u>级分</u>	<u>% 水</u>	<u>重量 (克)</u>	<u>GPC MW_w</u>	<u>PD</u>
A	11.7	24.4	3850	3.3
B	14.0	85.0	5848	3.4
C	16.3	86.1	5093	3.1
D	18.	73.1	4080	2.6
E	21.0	23.8	3330	2.4
F	23.3	49.6	3029	2.2
G	27.8	38.1	2347	1.9

实施例 7

重复实施例 5, 其中邻甲酚与 3,5-二甲酚的摩尔比为 3:1, 得到 720.0 克固体酚醛清漆树脂。将该 720.0 克固体酚醛清漆树脂溶解在 2280.0 克甲醇中, 然后按照实施例 5 的方式将该溶液进行分级。分析所有这些级分。分析结果示于下表 7 中。

表 7

<u>级分</u>	<u>% 水</u>	<u>重量 (克)</u>	<u>GPC MW_w</u>	<u>PD</u>
A	16.3	20.7	30690	15.2
B	18.6	61.2	39151	17.3
C	21.0	140.0	42507	17.5
D	23.3	79.3	29261	12.3
E	25.5	35.6	21273	9.5
F	27.8	24.6	14692	6.9
G	34.0	57.2	9039	4.6

实施例 8

重复实施例 5, 其中邻甲酚、对甲酚和 2,3,5-三甲酚的摩尔比为 5:4:2, 得到 720.0 克固体酚醛清漆树脂。将该 720.0 克固体酚醛清漆

树脂溶解在 2280.0 克甲醇中，然后按照实施例 5 的方式将该溶液进行分级。分析所有这些级分。分析结果示于下表 8 中。

表 8

<u>级分</u>	<u>% 水</u>	<u>重量 (克)</u>	<u>GPC MW_v</u>	<u>PD</u>
A	16.3	223.5	6567	4.2
B	20.9	114.4	4129	3.0
C	27.8	66.2	2618	2.3
D	34.7	32.8	1993	2.1
E	45.0	130.3	944	1.6

实施例 9

重复实施例 5，其中邻甲酚、3,5-二甲酚和 2,3,5-三甲酚的摩尔比为 6:2.5:0.5，得到 352.4 克固体酚醛清漆树脂。将该 352.4 克固体酚醛清漆树脂溶解在 1115.9 克甲醇中，然后按照实施例 5 的方式将该溶液进行分级。分析所有这些级分。分析结果示于下表 9 中。

表 9

<u>级分</u>	<u>% 水</u>	<u>重量 (克)</u>	<u>GPC MW_v</u>	<u>PD</u>
A	18.6	12.12	3668	2.8
B	20.9	45.1	3345	2.5
C	23.2	36.0	2797	2.2
D	25.5	37.0	2341	2.0
E	27.8	21.76	2051	1.9
F	32.4	25.4	1770	1.8
G	39.3	30.8	1426	1.6

实施例 10

按照以下配方，制备出 50 克抗光蚀剂试样：

NK-280 (基于 2, 1, 5-重氮萘醌磺酰氯的专有感光剂, 来自 Nippon Zeon Co.)	2.0218gm
NK-240 (基于 2, 1, 4-重氮萘醌磺酰氯的专有感光剂, 来自 Nippon Zeon Co.)	0.8382gm
来自实施例 1 的酚醛清漆树脂级分 C	1.3545gm
来自实施例 1 的酚醛清漆树脂级分 D	1.35345gm
来自实施例 1 的酚醛清漆树脂级分 E	4.0634gm
来自 Aldrich Co. 的 Pyrogallol	0.1630gm
BI26X-SA (来自 Nippon Zeon Co. 的专有显影速度增强剂)	1.203gm
来自 Shinetsue Chem. Co. 的 KP-341, 一种无辉纹表面活性剂 (2% 乳酸乙酯溶液)	0.004gm
乳酸乙酯	33.147gm
乙酸正丁酯	5.849gm

在 SVG® 8100 I 线热板上, 通过 90℃ 软烤 60 秒, 将抗光蚀剂样品涂覆到六甲基二硅氮烷 (HMDS) 涂底硅片上, 厚度为 1.083μm (微米)。使用 0.54NA NIKON® i 线分档器和 NIKON® 分辨标线, 将曝光模版印刷到涂覆硅片上。在 110℃ 下, 将曝光硅片于联机热板上 PEB (曝光后烘烤) 70 秒。然后使用 AZ® 300 MIF TMAH (四甲基氢氧化铵-2.38%) 显影剂将硅片进行显影。使用 HITACHI® S-400 SEM (扫描电子显微镜) 来检测显影硅片。在最佳焦距下测量标称剂量 (印刷剂量, DTP), 该剂量是精确复制给定特征所需的。测量焦点分辨率和焦深 (DOF), 结果在下表 10 中给出。

实施例 11

按照以下配方, 制备出 50 克抗光蚀剂试样:

NK-280 (基于 2, 1, 5-重氮萘醌磺酰氯的专有感光剂, 来自 Nippon Zeon Co.)	2. 0218gm
NK-240 (基于 2, 1, 4-重氮萘醌磺酰氯的专有感光剂, 来自 Nippon Zeon Co.)	0. 8382gm
来自实施例 1 的酚醛清漆树脂级分 D	1. 437gm
来自实施例 1 的酚醛清漆树脂级分 E	5. 336gm
来自 Aldrich Co. 的 Pyrogallol	0. 1630gm
BI26X-SA (来自 Nippon Zeon Co. 的专有显影增速剂)	1. 203gm
来自 Shinetsue Chem. Co. 的 KP-341 无辉纹表面活性剂 (2% 乳酸乙酯溶液)	0. 004gm
乳酸乙酯	33. 147gm
乙酸正丁酯	5. 849gm

在 I 线热板 (SVG® 8100) 上, 通过 90℃ 软烤 60 秒, 将抗光蚀剂样品涂覆到六甲基二硅氮烷 (HMDS) 涂底硅片上, 厚度为 1. 083μm (微米) 。使用 0. 54NA NIKON® i 线分档器和 NIKON® 分辨标线, 将曝光模版印刷到涂覆硅片上。在 110℃ 下, 将曝光硅片于连机热板上 PEB (曝光后烘烤) 70 秒。然后使用 AZ® 300 MIF TMAH (四甲基氢氧化铵-2. 38 %) 显影剂将硅片进行显影。使用 HITACHI® S-400 SEM (扫描电子显微镜) 来检测显影硅片。在最佳焦距下测量标称剂量 (印刷剂量, DTP), 该剂量是精确复制给定特征所需的。测量焦点分辨率和焦深 (DOF), 结果在下表 10 中给出。

表 10

实施例 #	树脂的来源	DTP	分辨率	DOF
10	实施例 1; 级分 C、D 和 E	105	0. 36	(-. 6/. 4)
11	实施例 1; 级分 D 和 E	80	0. 36	(-. 6/. 4)

对比例 12

将由 5. 0 摩尔邻甲酚和 3. 0 摩尔 3, 5-二甲酚组成的 250 克酚化合物

加入配有冷凝器、温度计、和滴液漏斗的四颈烧瓶中。加入 2.5 克草酸(酚化合物重量的 1%),然后将烧瓶加热至 95℃。在 1.5 小时内,滴加 123.0 克甲醛(酚/甲醛的摩尔比为 1/0.685)。在 95℃下反应进行 6 小时。将反应混合物在最高 190℃下进行蒸馏,以去除水和溶剂,然后在 210℃下真空蒸馏去除未反应的酚。将熔融酚醛清漆树脂收集在铝盘中,固化。按照实施例 # 10 的步骤制备抗光蚀剂配方,只是所用酚醛清漆树脂来自对比例 # 12 且按照实施例 # 10 进行分析。结果发现,该抗光蚀剂的性能(表 11)不如实施例 # 10 和 # 11。

表 11

实施例 #	DTP	分辨率	DOF
对比例 # 12	160	图案质量下降到 0.38 微米	(-.6/-0.8)