



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

259458

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

G 03 F 7/26

(22) Přihlášeno 21 04 86

(21) PV 2876-86.Z

(40) Zveřejněno 15 02 88

(45) Vydáno 14 04 89

(75)

Autor vynálezu

MISTR ADOLF ing. CSc., TIŠNOV, LÁZNIČKA VLADIMÍR RNDr.,
HOUSKOVÁ ALENA RNDr., SLOVÁK ZDENĚK RNDr., SMRŽ MILOSLAV RNDr., BRNO

(54) Způsob čištění pozitivních světlocitlivých roztoků

Při výrobě světlocitlivého roztoku po rozpuštění alespoň jedné komponenty se na roztok působí katexem, anexem nebo jejich směsí. Čištění je možno provést vsádkovým způsobem tak, že se ionex v roztoku rozmíchá a pak se oddělí filtrací.

Předmětem vynálezu je způsob čištění pozitivně pracujících světlocitlivých roztoků od solí a ionogenních nečistot.

Světlocitlivé roztoky, tzv. fotoresisty se používají v polovodičovém průmyslu při výrobě integrovaných obvodů, tranzistorů, tyristorů apod. Světlocitlivé roztoky se aplikují v této technologii ve fotolitografickém procesu, kde slouží jako ochrana křemíkové podložky s upraveným povrchem (oxid křemičitý, hliník) vůči účinku leptadel. Požadavky na kvalitu fotoresistů jsou mimořádně vysoké. Jedním ze základních požadavků z hlediska jejich čistoty je nízký obsah iontových a ionogenních nečistot. Zejména tzv. mobilní ionty, tj. kationty alkalických prvků a zemin, musí být při výrobě nových typů integrovaných obvodů, s velmi vysokým stupněm integrace (VLSI) ve světlocitlivém roztoku silně potlačeny na úroveň koncentrace řádově v desetinách ppm (10^{-5} % hm).

Zajistit tento požadavek na čistotu fotoresistů při jejich výrobě činí značné obtíže. Zvláště komponenty pro pozitivně pracující fotoresisty - světlocitlivá látka na bázi derivátů o-naftochinondiazidu a novolaková pryskyřice obsahují kyselé fenolické skupiny, na kterých jsou kationty pevně vázány a při mikrofiltraci roztoku se na požadovanou úroveň neodstraní. Kromě toho mohou být v uvedených látkách zbytky ionogenních látek zpravidla organických nebo minerálních kyselin, které se obvykle používají jako katalyzátory při výrobě výše zmíněných komponent. Tyto kyselé zbytky i ve stopovém množství negativně ovlivňují adhezi světlocitlivé vrstvy k podložkám, zejména kovovým (hliník, chrom). To má za následek, že během fotolitografického procesu dochází ve stádiu vyvolávání nebo leptání k narušení soudržnosti světlocitlivé vrstvy s podložkou, ke vzniku nerovných hran, podleptání, případně odplavení vrstvy z podložky. Čištění jednotlivých komponent nebo rozpouštědel používaných k přípravě pozitivních fotoresistů, např. krystalizací, přesrážením, destilací apod. je pracné, dochází obvykle ke ztrátám na hmotnosti čištěných látek a účinnost čištění je většinou nedostatečná.

Uvedené nedostatky podstatně snižuje způsob čištění pozitivně pracujících světlocitlivých roztoků obsahujících světlocitlivou látku na bázi o-naftochinondiazidu, novolakovou pryskyřici fenolaldehydového typu rozpouštěné v organických rozpouštědlech od solí a ionogenních látek podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se při výrobě světlocitlivého roztoku po rozpouštění alespoň jedné komponenty na roztok působí katexem, např. makroporézním organickým kopolymerním gelem obsahujícím suflonové skupiny, anexem, například makroporézním organickým kopolymerním gelem obsahujícím terciární aminové skupiny nebo kvarterní amoniové skupiny nebo jejich směsi při teplotě 5 až 35 °C.

Čištění roztoku je možno provést vsádkovým způsobem, tzn. že ionex se v roztoku rozmíchá a pak se oddělí filtrací. Doba působení ionexu závisí na uspořádání pokusu, tj. množství a koncentraci látek, intenzitě míchání a výchozím stavu znečištění a může se pohybovat od 5 minut až do několika hodin u provozních aparatur. S výhodou je možno použít postup více-stupňový vhodný zejména v případě, že světlocitlivý roztok obsahuje některou z komponent znečištěnou ionty více než ostatní komponenty. V takovém případě je výhodné v prvním stupni předčistit roztok nejvíce znečištěné látky a k sorpci použít směs katexu a anexu. Ve druhém stupni je možno dočistit ostatní komponenty po jejich rozpouštění. Jinou možností jak provést čištění je prolítí roztoku vrstvou ionexu na pevném loži, nejlépe ve válcové koloně. I při tomto uspořádání je možno technologický proces řídit v několika stupních a kombinovat dle obsahu nečistot.

P ř í k l a d 1

Do baňky se předloží 130,9 g 1-methoxy-2-acethoxyethanu a 65,7 g 2-ethoxyethanolu. Pak se za míchání přidá v jedné dávce 28,5 g pozitivní světlocitlivé látky - monoesteru 1,2-naftochinon-2-diazido-5-sulfonové kyseliny s 2,2-bis(oxyfenyl)propanem. Po jejím rozpouštění se přidá 7,5 g makroporézního kopolymeru 61 % hmotnostních 2-oxyethylmethakrylátu s 39 % hmotnostními ethylendimetakrylátu o porozitě charakterizované vylučovací mezí molekulové hmotnosti pro dextranové standardy 300 000 atomových hmotnostních jednotek a zrnění 63 až 100 μm , na něž byly navázány sulfobutylskupiny v množství 1,78 mmol/g a 7,50 g stejného

makroporézního kopolymeru, avšak s navázanými diethylaminoethylovými skupinami v množství 1,53 mmol/g. Suspenze se míchá 8 hodin. Ionexy se odfiltrují a filtrát se vrátí do baňky. Za míchání se pak přidá 150 g 50% hmotnostního roztoku kresolformaldehydové pryskyřice v 1-methoxy-2-acetoxyethanu. Po rozmíchání se k roztoku přidá 7,5 g výše uvedeného kopolymeru se sulfobutylskupinami a míchá se 8 hodin. Katex se odfiltruje, k filtrátu se přidá 7,5 g kopolymeru s diethylaminoskupinami a vymíchá se opět 8 hodin. Po odfiltrování aneksu se vyčištěný světlocitlivý roztok podrobí mikrofiltraci na úrovni 0,2 μm .

Typ iontu	Obsah před úpravou ppm (10^{-4} % hm.)	Obsah po úpravě ppm (10^{-4} % hm.)
Na	110	0,5
K	0,54	0,08
Ca	10	0,6
Mg	1,6	0,07
Al	3	0,15
Fe	6,5	0,05
Cu	0,07	0,02

P ř í k l a d 2

Do baňky se předloží 874 g 50% hm. roztoku kresolformaldehydové pryskyřice v 1-methoxy-2-acetoxyethanu, 393 g 2-ethoxyethanolu a 808 g 1-methoxy-2-acetoxyethanu a za míchání se nakonec přidá 168 g pozitivní světlocitlivé látky dle příkladu 1. Po rozpouštění se k roztoku přidá 40 g sulfonovaného makroporézního kopolymeru 80 % hmotnostních styrenu s 20 % hmot. s divinylbenzenem o velikosti částic 0,3-1,2 mm vylučovací mezi molekulové hmotnosti 12 000 atomových hmotnostních jednotek o výměnné kapacitě 2,9 mmol/ml a míchá se 4 hodiny. Katex se odfiltruje na Büchnerově nálevce a roztok se mikrofiltruje přes membránový filtr o porozitě 0,2 μm .

Obsah iontů před úpravou ppm		Obsah iontů po úpravě ppm
Na	90	1,6
Al	2	0,3
Fe	7	0,1

P ř í k l a d 3

Do baňky se předloží 23,5 g 50% hm. roztoku kresolformaldehydové pryskyřice, 8,7 g 2-ethoxyethanolu, 14 g 1-methoxy-2-acetoxyethanu a 3,8 g pozitivní světlocitlivé látky dle příkladu 1. Směs se míchá do rozpuštění. Takto rozpuštěný připravený roztok se proleje kolonou o průměru 15 mm naplněnou 10 g sulfobutylového katexu stejného jako v případě 1.

Obsah iontů před úpravou ppm		Obsah iontů po úpravě ppm
Na	92	0,06
Fe	9	0,3
Al	0,6	0,3

P ř í k l a d 4

Do kádinky se předloží 23,5 g 50% hm. roztoku kresolformaldehydové pryskyřice v 1-methoxy-2-acetoxyethanu, 8,7 g 2-ethoxyethanolu a 14 g 1-methoxy-2-acetoxyethanu a za míchání se pak přidá 3,8 g naftochinondiazidu stejného typu jako v příkladu 1. Míchá se do rozpuštění.

Takto připravený světlocitlivý roztok se proleje přes náplňovou kolonu o výšce 250 mm a průměru 12 mm naplněnou 4 g sulfobutylového katexu stejného jak v příkladu 1 rozmíchaného v 15 g 2-ethoxyethanolu. Tím se dosáhne snížení obsahu iontů:

Obsah iontů před úpravou		Obsah iontů po úpravě
	ppm	ppm
Na	92	0,1
Fe	9	0,3
Al	0,6	0,3

Popsaný způsob čištění pozitivně pracujících světlocitlivých roztoků nejen řádově snižuje obsah iontových nečistot, ale významně zlepšuje i fotolitografické vlastnosti, zejména adhezi ke kovovým povrchům. Vlastní provedení čištění je ekonomicky výhodné, neboť je součástí přípravy roztoku bez izolace jednotlivých komponent s minimálními ztrátami na jejich výtěžku.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob čištění pozitivních světlocitlivých roztoků obsahujících světlocitlivou látku na bázi o-naftochinondiazidu, novolakovou pryskyřici fenolaldehydového typu rozpuštěné v organických rozpouštědlech od solí a/nebo ionogenních látek vyznačený tím, že se při výrobě světlocitlivého roztoku po rozpuštění alespoň jedné komponenty na roztok působí katexem, například makroporézním organickým kopolymerním gelem obsahujícím sulfonové skupiny, anexem, například makroporézním organickým kopolymerním gelem obsahujícím terciární aminové skupiny nebo kvarterní amoniové skupiny nebo jejich směsí při teplotě 5 až 35 °C.

2. Způsob čištění dle bodu 1 vyznačený tím, že se působí katexem, anexem nebo jejich směsí vsádkově s použitím 1 až 100 g ionexů na 1 litr roztoku po dobu nejméně 5 minut.

3. Způsob čištění podle bodu 1 vyznačený tím, že čištěný roztok je proléván vrstvou katexu, anexu nebo jejich směsí na pevném loži.