

T/TMAC

团 体 标 准

T/TMAC XXXX—2025

KrF 光刻胶制备工艺技术要求

Technical requirements for preparation of KrF photoresist

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

已授权的专利证明材料为专利证书复印件或扉页，已公开但尚未授权的专利申请证明材料为专利公开通知书复印件或扉页，未公开的专利申请的证明材料为专利申请号和申请日期。

2025 – XX – XX 发布

2025 – XX – XX 实施

中国技术市场协会 发 布

目 次

前言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 原料 1

 4.1 树脂单体 1

 4.2 光致产酸剂 2

 4.3 溶剂 2

 4.4 添加剂 2

5 合成工艺 2

 5.1 聚合方法 2

 5.2 树脂纯化 3

 5.3 树脂性能指标 3

6 配制工艺 3

 6.1 配方组成 3

 6.2 混合工艺 3

 6.3 过滤工艺 3

 6.4 包装贮存 4

7 技术要求 4

 7.1 物理性能 4

 7.2 化学性能 4

 7.3 光刻性能 4

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由××××提出。

本文件由中国技术市场协会归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

KrF 光刻胶制备工艺技术要求

1 范围

本文件规定了KrF光刻胶制备的原料、合成工艺、配制工艺、技术要求。
本文件适用于以聚对羟基苯乙烯及其衍生物为树脂基体的化学增幅型KrF正性光刻胶的制备工艺。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB/T 1725 色漆、清漆和塑料 不挥发物含量的测定
- GB/T 6283 化工产品中水分含量的测定 卡尔·费休法（通用方法）
- GB/T 110247 粘度测试方法
- GB/T 13354 液态胶粘剂密度的测定方法 重量杯法
- GB/T 19077 粒度分析 激光衍射法
- GB/T 33324 胶乳制品中重金属含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

KrF 光刻胶 KrF photoresist

以248 nm波长的KrF准分子激光为曝光光源，以聚对羟基苯乙烯及其衍生物为成膜树脂，通过化学增幅效应实现图形转移的光刻胶。

3.2

化学增幅型光刻胶 chemically amplified photoresist

通过光致产酸剂在曝光时产生酸，并在后烘过程中以酸作为催化剂促使树脂发生脱保护或交联反应，显著提高感光效率的光刻胶体系。

3.3

厚膜光刻胶 thick film photoresist

用于深槽刻蚀、高深宽比结构制作等特殊工艺，涂布厚度不小于5 μm的光刻胶。

3.4

光致产酸剂 photo acid generator (PAG)

在光照条件下产生酸的化合物。

3.5

酸扩散控制剂 acid diffusion controller

调节酸在光刻胶膜中扩散速率的有机胺类化合物等添加剂。

4 原料

4.1 树脂单体

4.1.1 对羟基苯乙烯单体

纯度不应小于99.5%，水分含量不应大于0.05%， Na^+ 、 K^+ 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 等金属离子含量均不应大于50 $\mu\text{g/kg}$ ，色度不应大于30。

4.1.2 酸敏性单体

酸敏性单体可采用丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、乙烯基醚类单体等，纯度不应小于99.0%，酸值不应大于0.1 mg KOH/g，水分含量不应大于0.1%。

4.1.3 功能性单体

功能性单体可采用4-(1-苯基-1-羟基乙基)苯乙烯等具有特殊功能的共聚单体，纯度不应小于98.5%，水分含量不应大于0.2%。

4.2 光致产酸剂

4.2.1 离子型光致产酸剂

离子型光致产酸剂应采用N-磺酰基二甲酰亚胺类化合物等，纯度不应小于98.5%，金属离子量均不应大于10 $\mu\text{g/kg}$ ，水分含量不应大于0.2%。

4.3 溶剂

4.3.1 丙二醇单甲醚醋酸酯(PGMEA)

PGMEA纯度不应小于99.8%，水分含量不应大于0.02%，酸值不应大于0.01 mg KOH/g，金属离子含量均不应大于1 $\mu\text{g/kg}$ 。

4.3.2 乳酸乙酯

乳酸乙酯纯度不应小于99.5%，水分含量不应大于0.05%，金属离子含量均不应大于1 $\mu\text{g/kg}$ 。

4.3.3 环己酮

环己酮纯度不应小于99.5%，水分含量不应大于0.05%，金属离子含量均不应大于1 $\mu\text{g/kg}$ 。

4.4 添加剂

4.4.1 酸扩散控制剂

酸扩散控制剂可采用三正戊胺、三正辛胺、三(2,6-二-叔丁基吡啶)等有机胺类化合物，纯度不应小于98.0%，水分含量不应大于0.2%。

4.4.2 流平剂

流平剂宜采用氟碳表面活性剂等，有效成分含量不应小于98.0%，水分含量不应大于0.5%。

5 合成工艺

5.1 聚合方法

5.1.1 自由基聚合

自由基聚合宜采用偶氮二异丁腈(AIBN)或过氧苯甲酰(BPO)作为引发剂，应在惰性气体保护下进行溶液聚合。聚合温度宜为(50~70)℃，反应时间宜为(6~12)h。

5.1.2 连续流聚合

连续流聚合宜采用微反应器连续流聚合，物料流速宜为(10~40)mL/min，反应温度宜为(50~60)℃，停留时间宜为(10~18)min。单体比例，羟基苯乙烯单体宜为55份~65份；酸敏性单体宜为5份~15份；功能性单体宜为25份~45份。

5.1.3 阴离子聚合

5.2 树脂纯化

5.2.1 沉淀纯化

沉淀纯化时，应将聚合反应液滴加至3~6倍质量的水或正己烷中沉淀，过滤收集沉淀物，用纯水洗滌至电导率不大于10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

5.2.2 干燥

沉淀物在温度(50~60)℃真空干燥至水分含量不应大于0.5%，金属离子含量均不应大于1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

5.3 树脂性能指标

5.3.1 分子量

重均分子量(M_w)应为7,500~50,000，正常分子量分布(PDI)不应大于1.85，窄分布分子量分布(PDI)不应大于1.2。

5.3.2 玻璃化转变温度(T_g)

T_g 值宜为(123.5~139.6)℃。

5.3.3 酸值

酸值不应大于0.5 mg KOH/g。

6 配制工艺

6.1 配方组成

6.1.1 基本配方

光刻胶配方按质量百分比计应按下列比例确定：

- a) 树脂聚合物：15%~30%；
- b) 光致产酸剂：0.5%~5%；
- c) 酸扩散控制剂：0.01%~1%；
- d) 流平剂：0.03%~0.5%；
- e) 溶剂：余量。

6.1.2 厚膜光刻胶配方

用于5 μm 以上厚膜光刻胶时，树脂含量可提高至20%~35%，并适当增加流平剂含量至0.1%~0.8%。

6.2 混合工艺

6.2.1 预混合

预混合时，应先将树脂溶解于部分溶剂中，搅拌速度宜为(100~300) rpm，温度宜为(20~25)℃，时间宜为(2~4) h。

6.2.2 完全混合

完全混合时，应加入剩余组分和溶剂，搅拌速度宜为(50~150) rpm，温度宜为(20~25)℃，时间宜为(4~8) h。

6.3 过滤工艺

6.3.1 预过滤

预过滤应采用1.0 μm 孔径的尼龙膜，压力不应大于0.2 MPa。

6.3.2 终过滤

终过滤应采用0.2 μm 孔径的聚四氟乙烯(PTFE)膜, 压力不应大于0.1 MPa。

6.4 包装贮存

6.4.1 包装材料

包装材料应采用高密度聚乙烯(HDPE)或聚氟乙烯(PFA)容器, 内表面应经过特殊处理。

6.4.2 贮存条件

温度(0~25) $^{\circ}\text{C}$, 避光保存, 相对湿度不应大于40%。

7 技术要求

7.1 物理性能

7.1.1 固体含量

固体含量应符合GB/T 1725的规定, 应控制在12%~26%。

7.1.2 粘度

浓度应符合GB/T 10247的规定, 25 $^{\circ}\text{C}$ 下粘度应控制在(30~550) $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

7.1.3 密度

密度应符合GB/T 13354的规定, 20 $^{\circ}\text{C}$ 下密度应控制在(0.96~1.05) g/cm^3 。

7.2 化学性能

7.2.1 金属杂质含量

金属杂质含量应符合GB/T 33324的规定, 单个金属离子含量不应大于1 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 总金属离子含量不应大于10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

7.2.2 颗粒含量

颗粒含量应符合GB/T 19077的规定, 大于0.2 μm 颗粒数不应大于50个/mL。

7.2.3 水分含量

水分含量应符合GB/T 6283的规定, 水分含量不应大于0.1%。

7.3 光刻性能

7.3.1 灵敏度

曝光能量应控制在(30~60) mJ/cm^2 , 应能够形成清晰的0.2 μm Line/Space图案。

7.3.2 分辨率

能够分辨不大于0.25 μm 的线宽结构。

7.3.3 边缘粗糙度(LER)

线边缘粗糙度不应大于5 nm。

7.3.4 抗刻蚀性

在典型的等离子刻蚀条件下, 刻蚀选择比不应小于1:3。