

世界科技研究与发展 World Sci-Tech R & D ISSN 1006-6055,CN 51-1468/N

《世界科技研究与发展》网络首发论文

题目: 基于专利信息的半导体光刻胶领域发展与现状分析

作者: 曹燕,李琳珊,毛一雷,张瑞

DOI: 10.16507/j.issn.1006-6055.2021.12.004

网络首发日期: 2022-03-25

引用格式: 曹燕,李琳珊,毛一雷,张瑞.基于专利信息的半导体光刻胶领域发展与现

状分析[J/OL]. 世界科技研究与发展.

https://doi.org/10.16507/j.issn.1006-6055.2021.12.004





网络首发: 在编辑部工作流程中,稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定,且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件,可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定;学术研究成果具有创新性、科学性和先进性,符合编辑部对刊文的录用要求,不存在学术不端行为及其他侵权行为;稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准,正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性,录用定稿一经发布,不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容,只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约,在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版,以单篇或整期出版形式,在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188,CN 11-6037/Z),所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

网络首发时间:2022-03-25 09:39:08

网络首发地址:https://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1468.N.20220324.1353.001.html

基于专利信息的半导体光刻胶领域发展与现状分析:

曹燕** 李琳珊 毛一雷 张瑞 (中国科学技术信息研究所,北京100038)

摘要: 以智慧芽专利数据库中收录的全球 126 个国家/地区的半导体光刻胶相关 专利文献作为研究对象,从专利申请量、申请趋势、专利法律状态、地域分布、 主要申请人和技术分布等方面,分析了近50年全球半导体光刻胶领域的发展现 状,并利用该领域内排名前十的国外主要申请人的专利进行关键技术识别。研究 发现:全球半导体光刻胶专利活动可分为四个阶段,中国专利申请变化趋势与全 球变化趋势基本一致,但中国在此领域的发展较晚且专利申请总量低于美日韩等 发达国家;美日韩三国在半导体光刻胶领域处于领先地位,其中日本掌握着该领 域的核心技术并长期处于垄断地位,而我国与此相比还处于发展阶段;国外代表 企业在半导体光刻胶领域的关键技术主要集中在光刻胶成分结构设计及其合成 工艺设计与优化上。

关键词:集成电路;半导体;光刻胶;光刻工艺

DOI: 10.16507/j.issn.1006-6055.2021.12.004

Analysis of the Development Status of Semiconductor Photoresist Basing on Patents*

CAO Yan** LI Linshan MAO Yilei ZHANG Rui (Institute of Scientific and Technical Information of China, Beijing 100038, China)

Abstract: Based on patent about semiconductor photoresist in 126 countries collected by Pats nap database, the global patent application quantity, application trend, legal status, area distribution, main patent applicant and technique distribution are analyzed. And the patents related to the semiconductor photoresist in the past 50 years are analyzed. And moreover, we try to recognize the key technique of this area by analyzing the patents of TOP 10 foreign patent applicants. The conclusions of the study are given below: the global patent activity of semiconductor photoresist is divided into four stages, and the changing trend of Chinese patent applications is basically the same as that of the whole world. However, the development of China in this field is relatively late and the total number of patent applications is lower than that of developed countries such as United States, Japan and South Korea. The United States, Japan and South Korea are in a leading position in the field of semiconductor photoresist, and Japan has mastered the technique in this field and has been in a monopoly position for a long time, comparing with that, China is still in the development stage. The key technique of representative foreign companies in semiconductor photoresist field is mainly focus on the design of photoresist composition and the design and optimization of synthesis process.

Keywords: Integrated Circuit; Semiconductor; Photoresist; Lithography Process

^{*}国家自然科学基金"基于开源情报的科技前沿多维度探测方法及模型研究"(72074201), 中信所创新研究基金青年项目(QN2020-04, QN2021-05)

^{**}E-mail: caoyan@istic.ac.cn

近年来我国集成电路产业发展迅速,整体实力不断提升,与此同时,国外相 关企业也在不断向高端化发展,部分关键原材料、设备以及相关技术研发是影响 各企业甚至各国在集成电路领域高端化发展的制约因素^[1,2]。而光刻胶作为一种 感光材料,是制造集成电路中的关键材料,也是光刻工艺中最关键的功能性化学 材料^[3-5]。

光刻胶又<mark>称为光致抗蚀剂,主要由成膜树脂、光敏剂、溶剂和其他助剂组成</mark> [6],按照应用范围不同可分为印刷电路板(Printed Circuit Board,PCB)光刻胶、液晶显示(Liquid Crystal Display,LCD)光刻胶和半导体光刻胶三大类。其中半导体光刻胶与另外两种光刻胶相比,技术壁垒较高,因而一定程度上能够反映出光刻胶技术的先进水平。

在集成电路光刻工艺流程中,半导体光刻胶被涂覆在晶圆衬底上后,经过烘干、曝光、显影、坚膜、刻蚀等工艺步骤,<mark>将掩膜版上的图案转移到衬底上</mark>,因此半导体光刻胶的质量和性能是影响半导体集成电路光刻工艺质量以及产品最终性能的关键因素^[7]。随着光刻工艺的发展,对半导体光刻胶性能要求和制备要求也在不断提高。

本文将通过对半导体光刻胶领域的专利数据进行分析,从申请趋势、地域分布等方面探究半导体光刻胶原材料及其相关工艺的当前发展现状,由此了解把握半导体光刻胶领域的技术发展动向。

1 数据来源与方法

本文分析数据来源于智慧芽全球专利数据库,通过结合关键词和 IPC 分类号等进行专利数据检索和数据采集,专利检索关键词和 IPC 分类号如表 1 所示。根据半导体光刻胶领域的专利关键词和 IPC 分类号制定了检索式如下:

#1: TAC:((光刻胶 OR 光致抗蚀剂 OR 光阻剂) AND (组合物 OR 组成物 OR 聚合物 OR 单体 OR 树脂 OR 成膜树脂 OR 光引发剂 OR 光致产酸剂 OR 溶剂 OR 紫外 OR 极紫外 OR EUV OR ArF OR KrF OR g线 OR i线 OR nm OR 化学放大 OR 化学增幅 OR 正性 OR 负性 OR 436nm OR 365nm OR 248nm OR 193nm OR 13.5nm OR 电子束 OR (上胶 OR 涂覆 OR 涂布 OR 涂敷 OR 涂胶 OR 喷胶) AND (装置 OR 设备 OR 方法) OR 曝光设备 OR 曝光装置 OR 曝光方法 OR 剥离方法 OR 剥离装置 OR 剥离设备 OR 剥离液组合物 OR 剥离剂 OR 剥离 OR 去除方法 OR 去除装置 OR 去除装备 OR 烘烤方法 OR 烘烤装置 OR 烘烤装备 OR 烘焙装置 OR 烘焙 OR 烘焙 OR (图案 OR 图形) AND (形成 OR 成形 OR 修整) AND 方法)) AND IPC:(H01L21 OR G03F7 OR C08F212 OR C08F220 OR C08F222)

#2: TA:((photoresist* OR photo \$PRE0 resist* OR "photo-resist" OR photosensitive \$PRE0 resist*) AND (resin OR polymer OR composition* OR compound* OR photoacid\$PRE0generator OR solvent OR removing OR removal OR stripping OR stripper OR exposure OR exposing OR coating OR coat OR develop OR developer \$PRE0solution OR developer OR developing)) AND IPC:(H01L21/027 OR H01L21/00 OR H01L21/02 OR H01L21/311 OR H01L21/302 OR G03F7/00 OR

G03F7/004 OR G03F7/20 OR G03F7/022 OR G03F7/023 OR G03F7/027 OR G03F7/32 OR G03F7/038 OR G03F7/039 OR G03F7/42 OR C08F212/14 OR C08F220/18 OR C08F220/28 OR C08F222/40)

表 1 半导体光刻胶领域的专利检索策略

Tab.1 The Search Strategy of Patent in the Field of Semiconductor Photoresist

序		m Strategy of Fatent in the Field 建词检索策略	IPC 分类检	
号	中文	英文	小组	 大组
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		G03F7/004 G03F7/022	
	사 카마는 - 사 자나는		G03F7/023	G03F7
1	光刻胶; 光致抗	photoresist; photo-resist;	G03F7/038	H01L21
1	蚀剂组合物	photoresist composition	G03F7/039	C08F212
		1	H01L21/027	C08F220
			C08F212/14	
			C08F220/18	
			G03F7/004	
			G03F7/027	G03F7
	聚合物;单体;		G03F7/039	C08F212
2		polymer; resin	C08F212/14	C08F220
	成膜树脂	/ ^	C08F220/18	C08F222
			C08F220/28	C001 222
			C08F222/40	
	光引发剂;光致		G03F7/004	G02F5
3	产酸剂	photoacid generator	G03F7/039	G03F7
) 段列[G03F7/004	
4	溶剂	solvent	G03F7/039	G03F7
5	上胶、涂覆	coat	G03F7/16	G03F7
	上以、1小1发	coat	H01L21/027	H01L21
6	烘烤	bake	G03F7/16	G03F7
	בעומ	ouke	G03F7/038	
			G03F7/20	
7	曝光	avwa guma	G03F7/004	G03F7
/	來几	exposure	H01L21/027	H01L21
		V /	H01L21/00	
			G03F7/00	
8	显影	develop	G03F7/32	H01L21
ð	717 出入	develop	G03F7/30	G03F7
			H01L21/027	
			G03F7/004	
			G03F7/20	G03F7
0	光刻	lithography;	G03F7/022	H01L21
9	儿刻	photolithography	G03F7/039	C08F220
		1 87	H01L21/027	C001 220
			C08F220/18	
			G03F7/32	
			G03F7/42	
			H01L21/00	G03F7
10	去除;剥离	remove; strip	H01L21/027	H01L21
			H01L21/02	11011111
			H01L21/311	
			H01L21/302	

通过人工去噪后, 共检索到 15179 项专利(每件申请显示一个公开文本), 检索时间为 2020 年 12 月 24 日。本文对半导体光刻胶领域的专利申请时间、国 家、机构等字段进行了统计分析, 揭示该领域的整体发展情况, 然后通过人工判 读的方式对逐条专利进行技术主题标引, 深入分析领域技术发展趋势。

2 全球专利申请态势分析

专利的申请状况能够从总体上反映出该技术领域的发展动态[8]。从图 1 可以 看出,全球专利申请趋势大致可分为四个阶段(各阶段划分以专利申请量年度增 长率的变化为标准):1)第一阶段(1971-1985):在1985年以前,全球的专 利申请量整体都较少,半导体光刻胶及其光刻工艺在此阶段正处于萌芽阶段;2) 第二阶段(1986-1996):1985年以后,专利申请量有所增加,但整体还处于 缓慢增长阶段: 3) 第三阶段(1997-2007): 1997年后, 专利申请量呈现出大 幅度增长的态势,半导体光刻胶进入快速发展阶段,KrF 光刻胶和 ArF 光刻胶因 半导体光刻工艺节点发展在此阶段开始迅速发展起来,到 2000 后由于 KrF 光刻 胶和 ArF 光刻胶技术已基本达到成熟,以及 EUV 光刻技术因光源功率不足等技 术问题的限制致使 EUV 光刻胶技术发展受到影响^[9,10],多方面因素导致半导体 光刻胶发展脚步放缓,专利申请出现下降趋势;4)第四阶段(2008至今):2008 年后,由于部分半导体光刻胶技术取得实质性进展[11],一定程度上促进了专利申 请量的增长,但在2011年后专利申请量有所下降,这可能是由于EUV光刻技术 开始进入成熟期。需要注意的是,由于2019年和2020年的部分专利还尚未公开, 这两年专利出现下降趋势并不能反映真实情况。另外,从表 2 中可以看到,美、 日、韩三国在半导体光刻胶领域上专利申请较多,侧面反映出发达国家对于该领 域较为关注。

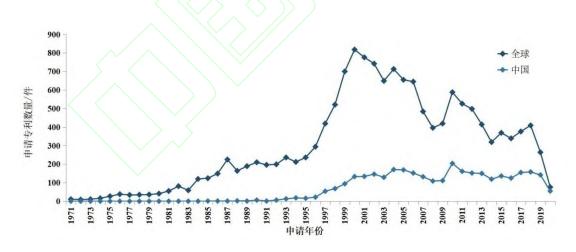


图 1 半导体光刻胶领域专利申请趋势图

Fig. 1 The Trend of Patent Applications in the Field of Semiconductor Photoresist

表 2 全球半导体光刻胶领域专利申请情况

Tab.2 The Global Patent Applications in the Field of Semiconductor Photoresist

时间段	年度增长率	TOP5 申请人所属国家	TOP5 申请人
1071 1005	0.05040/ 0.05070/	米田 口米	IBM、日立、东芝、
1971—1985	0.0504%~0.0507%	美国、日本	住友化学、JSR

1986—1996	0.0501%~0.0503%	日本、美国	住友化学、富士胶 片、东京应化、 IBM、塞拉尼斯
1997—2007	0.0498%~0.0500%	日本、韩国	东京应化、SK 海 力士、三星电子、 富士胶片、住友化 学
2008 至今	0.0498%~0.0495%	美国、日本、韩国、中国	罗门哈斯、住友化 学、JSR、台积电、 东进世美肯

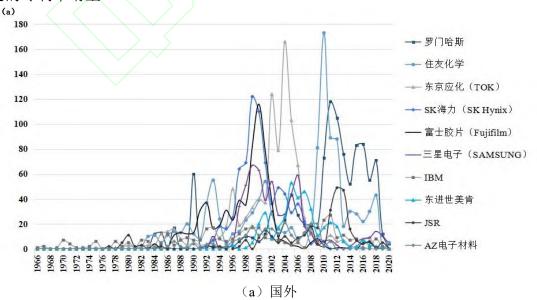
另一方面,从图 1 中可以看到,我国在半导体光刻胶领域的发展较晚,并且 专利申请量在早期相对较低,基本到 2008 年后我国专利申请变化趋势与全球变 化趋势大致相同,虽然近十年来我国在半导体光刻胶领域的专利申请量随有所增 加,但总量仍低于部分其他国家,间接反映出我国在半导体光刻胶领域的技术研 发活力还相对较低。

3 国内外主要竞争主体专利分析

通过对国内外半导体光刻胶领域主要专利申请人进行分析,有助于企业了解主要竞争对手,为企业发展和技术研发以及专利布局提供一定参考。

3.1 国内外主要专利申请人专利申请量及申请趋势分析

从申请趋势(图 2)上可以看出,国外排名前十申请人开始申请专利的时间较早,其中最早的为 1966 年 IBM 申请的一项发明专利。另外,可以看到 1994 年后国外排名前十申请人的专利申请量涨幅较为明显,并且专利申请主要集中在近 30 年左右。相比之下,国内申请人的申请时间较晚,直到 1994 年才出现相关专利申请,侧面反映出国内在半导体光刻胶方面起步较晚。除此之外,国外和中国排名前十申请人申请的专利较多集中在 2000—2016 年,2016 年以后整体专利申请量均有所下降,仅罗门哈斯、住友化学以及台积电这三家企业每年能保持一定的专利申请量。



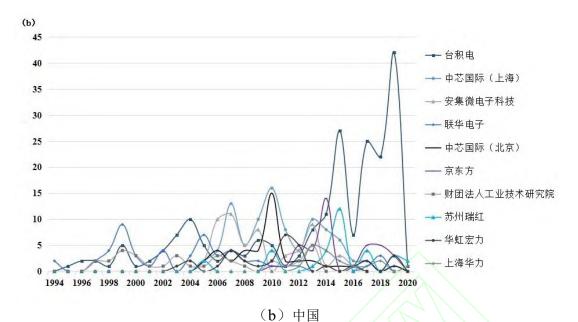


图 2 半导体光刻胶领域国内外排名前十申请人专利申请趋势

Fig.2 Patent Applications Trends of TOP 10 Domestic and Foreign Patent Applicants in the Field of Semiconductor Photoresist

图 3 显示了全球半导体光刻胶领域专利申请量排名前十的国内外专利申请人及其专利申请总量,其中排名前十的国外申请人其专利申请数量占半导体光刻胶领域专利申请总量的 43.72%,主要来自美国、日本和韩国这三个国家。其中,日本企业有四家且排名靠前,侧面反映出日本在半导体光刻胶领域具有很强的研发能力。与之相比,我国企业在半导体光刻胶领域的整体专利申请量明显低于全球排名前十的国外企业,反映出我国在半导体光刻胶领域的技术活跃度和技术创新能力较美日韩等国家还有一定差距。





图 3 半导体光刻胶领域国内外排名前十申请人专利申请量统计

Fig.3 Patent Applications numbers of TOP 10 Domestic and Foreign Patent Applicants in the Field of Semiconductor Photoresist

此外,从图 3 中还可以看到,排名前十的国内外申请人的授权专利数量占其 专利申请总量的比例均较少,其中近半的国外申请人和中国申请人中的财团法人 工业技术研究院、联电的失效专利占比超过了 60%。而通过图 4 统计的失效专利 数据来看,国内外申请人的专利失效大部分是由于未缴年费、期限届满以及专利 被撤回或驳回等原因导致。



(a) 国外(b) 国内

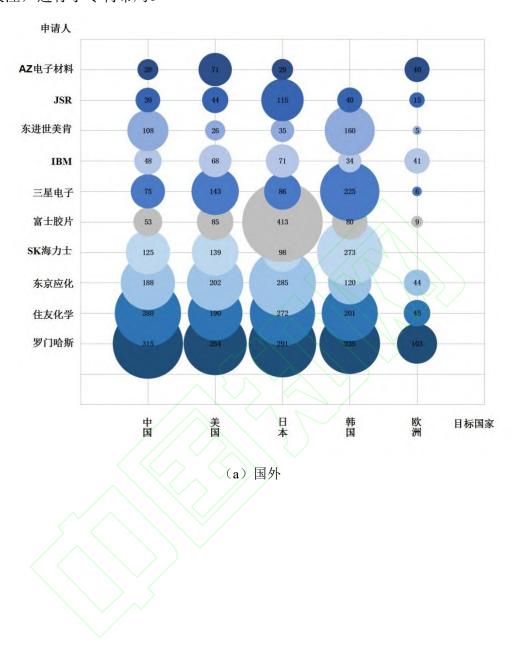
图 4 半导体光刻胶领域国内外排名前十申请人失效专利统计

Fig.4 The Invalid Patents of TOP10 Domestic and Foreign Patent Applicants in the Field of Semiconductor Photoresist

3.2 国内外主要专利申请人专利申请地域布局分析

从图 5a 可以看到,国外排名前十申请人均在其他国家进行了专利申请,其中罗门哈斯、住友化学、东京应化、富士胶片、三星电子、IBM、东进世美肯以及 JSR 这 8 位申请人已在美国、日本、韩国、中国、欧洲等多个国家/地区形成了较为严密的专利布局。此外,在布局数量方面可以看到,国外申请人在美日韩

三国的专利申请量占其申请总量近一半,对于以中国为代表的一些新兴市场也较为关注,进行了专利布局。



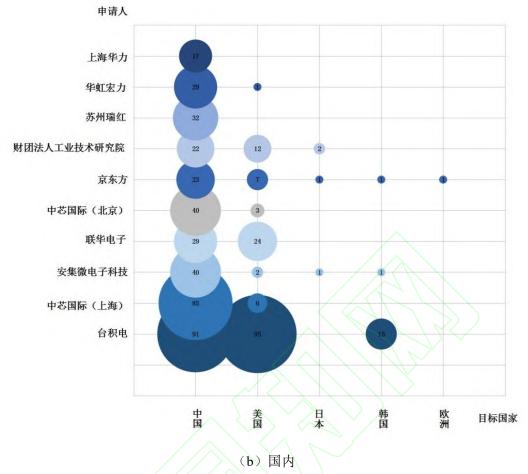


图 5 国内外排名前十专利申请人的专利申请地域分布

Fig.5 The Geographical Distribution of Patent Applications from TOP10 Domestic and Foreign
Patent Applicants

从图 5b 可以看到,与国外企业相比,我国大部分企业更侧重于在本国进行专利布局,国内专利申请的比例明显大于国外。对于国外,国内专利申请人仅集中在美国进行专利申请,而在其他国家的专利布局相对较少。此外,在国内主要专利申请人中只有安集科技和京东方两家企业在美国、日本以及韩国等国家均进行了专利申请,具有较强的专利布局意识。

3.3 国内外主要专利申请人专利技术布局分析

国内外排名前十申请人的专利申请主要集中在近 30 年(图 1),所以后续主要针对这部分专利进行技术分析。

通过调研相关学术文章、产业报告以及企业文献,将半导体光刻胶领域的技术主题划分为光刻胶组合物/组成物、成膜树脂/聚合物、光致产酸剂、溶剂、活性稀释剂/单体、其他助剂、涂覆工艺、烘烤工艺、曝光工艺、显影工艺、剥离工艺、显影液/显影液组合物、剥离(去除)液/剥离(去除)液组合物和光刻胶图案成型 14 个技术主题[12-15],并且通过人工判读的方式对国内外排名前十申请人近 30 年申请的专利逐一进行技术主题标注。

从表 3 中可以看到,国外主要专利申请人主要关注光刻胶组合物/组成物、成膜树脂/聚合物、光刻胶图案成型、光致产酸剂等几个技术主题。从时间分布

上可以看到,1990—1999 年,对光刻胶成分组成、剥离液、以及剥离工艺、显影工艺和光刻胶图案成型等技术主题较为关注,到2011年后则主要集中关注光刻胶成分组成(光刻胶组合物/组成物和成膜树脂/聚合物)和光刻胶图案成型技术主题。

表 3 半导体光刻胶领域国外排名前十专利申请人近 30 年专利申请的主要技术主题 Tab.3 Nearly 30 Years the main Technical Themes of Patent Applications from TOP10 Foreign Patent Applicants in the Field of Semiconductor Photoresist

	-	opticants in the Field of S	30年的主要技术主题	
专利申请人	国家	1990—1999 年	2000—2010年	2011—2020年
罗门哈斯	美国	光刻胶组合物/组成物、成膜树脂/聚合物、光刻胶图案成型、光致产酸剂	光刻胶组合物/组成物、成膜树脂/聚合物、光刻胶图案成型、光致产酸剂、显影液	光刻胶组合物/组成物、光致产酸剂、光 刻胶图案成型、成膜 树脂/聚合物、显影 液
住友化学	日本	光刻胶组合物/组成物、成膜树脂/聚合物、剥离(去除)液、溶剂	光刻胶组合物/组成物、光致产酸剂、成膜树脂/聚合物、光 刻胶图案成型、剥离(去除)液	光刻胶组合物/组成物、光刻胶图案成型、光致产酸剂、成膜树脂/聚合物
东京应化	日本	光刻胶组合物/组成物、剥离(去除)液、剥离工艺、光刻胶图 案成型、成膜树脂/聚合物	光刻胶组合物/组成物、光刻胶图案成型、成膜树脂/聚合物、剥离(去除)液、剥离工艺	光刻胶组合物/组成物、光刻胶图案成型、成膜树脂/聚合物
SK 海力士	韩国	光刻胶组合物/组成物、成膜树脂/聚合物、光刻胶图案成型、其他助剂、剥离工艺	光刻胶组合物/组成物、成膜树脂/聚合物、光刻胶图案成型、剥离工艺、剥离(去除)液	光刻胶图案成型
富士胶片	日本	光刻胶组合物/组成物、光刻胶图案成型、成膜树脂/聚合物、光致产酸剂	光刻胶组合物/组成物、光刻胶图案成型、曝光工艺、涂覆方法	光刻胶图案成型、光 刻 胶 组 合 物 / 组 成 物、成膜树脂/聚合 物
三星电子	韩国	光刻胶组合物/组成物、成膜树脂/聚合物、光刻胶图案成型、涂覆方法、剥离(去除)液	光刻胶组合物/组成物、光刻胶图案成型、成膜树脂/聚合物、剥离工艺、剥离(去除)液	光刻胶图案成型、光 刻胶组合物/组成物、剥离(去除)液、 剥离工艺、显影工艺
IBM	美国	光刻胶组合物/组成物、成膜树脂/聚合物、剥离(去除)液、剥离工艺、显影工艺	光刻胶组合物/组成物、曝光工艺、光刻胶图案成型、剥离工艺、成膜树脂/聚合	光刻胶组合物/组成物、光刻胶图案成型、成膜树脂/聚合物、光致产酸剂、曝

			物	光工艺
			光刻胶组合物/组成	光刻胶组合物/组成
		剥离(去除)液、剥	物、剥离(去除)液、	物、光刻胶图案成
东进世美肯	韩国	离工艺、光刻胶组合	成膜树脂/聚合物、	型、剥离(去除)液、
		物/组成物	光刻胶图案成型、剥	成膜树脂/聚合物、
			离工艺	光致产酸剂
		小为际加入栅/加武	光刻胶组合物/组成	光刻胶组合物/组成
	日本	光刻胶组合物/组成物、剥离(去除)液、成膜树脂/聚合物、	物、成膜树脂/聚合	物、光刻胶图案成
JSR			物、光刻胶图案成	型、成膜树脂/聚合
			型、光致产酸剂、剥	物、光致产酸剂、显
		显影工艺	离(去除)液	影液
		사 취 다음 VI 스 Nim (VII 근)	光刻胶组合物/组成	
		光刻胶组合物/组成	物、光刻胶图案成	小龙原丛 人 姗 /如 卍
AZ 电子材料	德国	物、成膜树脂/聚合	型、成膜树脂/聚合	光刻胶组合物/组成
, ,		物、剥离(去除)液、	物、显影工艺、剥离	物、光刻胶图案成型
		剥离工艺、显影液	(去除)液	
				

1) 部分专利存在含有多个技术主题情况。

与国外不同,国内主要申请人在 1990—1999 年关注的技术主题相对较少,主要为剥离液、剥离工艺、涂覆工艺、显影工艺等,2000 年以后开始逐渐关注 光刻胶组合物/组成物、成膜树脂/聚合物以及光刻胶图案成型等技术主题。

表 4 半导体光刻胶领域中国排名前十专利申请人近 30 年专利申请的主要技术主题 Tab.4 Nearly 30 Years the main Technical Themes of Patent Applications from TOP10 Chinese Patent Applicants in the Field of Semiconductor Photoresist

土山山生人	/b / ±	近	51)						
专利申请人	省/市	1990—1999年	2000—2010年	2011—2020年					
台积电	台湾	剥离工艺、剥离(去除) 液、涂覆工艺、显影工 艺、显影液	剥离工艺、光刻胶图案 成型、光刻胶组合物/ 组成物、曝光工艺、剥 离(去除)液	光刻胶图案成型、光刻 胶组合物/组成物、剥离 工艺、显影液、显影工 艺					
中芯国际(上海)	上海	_	光刻胶图案成型、剥离 工艺、涂覆工艺、显影 工艺	光刻胶图案成型、剥离 工艺、曝光工艺、涂覆 工艺、光刻胶组合物/ 组成物					
安集微电子科技	上海	-	剥离(去除)液、剥离工艺	剥离(去除)液					
联华电子	台湾	剥离工艺、涂覆工艺、 光刻胶图案成型、显影 工艺	剥离工艺、光刻胶图案 成型、涂覆工艺	剥离工艺、光刻胶图案 成型、剥离(去除)液					
中芯国际(北京)	北京	-	光刻胶图案成型、剥离 工艺、涂覆工艺、显影 工艺	光刻胶图案成型、显影 工艺、光刻胶组合物/ 组成物					
京东方	北京	-	剥离(去除)液	光刻胶组合物/组成物、 光刻胶图案成型、剥离					

				工艺、成膜树脂/聚合				
				物、曝光工艺				
			光刻胶组合物/组成物、					
财团法人工业技		光刻胶组合物/组成物、	成膜树脂/聚合物、曝光	光刻胶组合物/组成物、				
术研究院	台湾	成膜树脂/聚合物	工艺、光刻胶图案成型、	成膜树脂/聚合物				
, ,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,			其他助剂					
			- P 마삭 노나 미오 (B>	光刻胶组合物/组成物、				
-the tell-site to a	S 114		成膜树脂/聚合物、光刻胶组合物/组成物、剥离	成膜树脂/聚合物、剥离				
苏州瑞红	江苏	-		(去除)液、显影液、				
			(去除)液	光致产酸剂				
			光刻胶图案成型、剥离	光刻胶图案成型、剥离				
华虹宏力	上海	-	工艺、显影工艺、涂覆	工艺、涂覆工艺、显影				
			工艺	工艺				
				剥离工艺、光刻胶图案				
上海华力	上海	-		成型、涂覆工艺、曝光				
				工艺				

1) 部分专利存在含有多个技术主题情况。

为了进一步探究国外专利申请量排名前十的申请人申请专利的技术主题随时间的变化,对其进行作图(图 6)。可以看到,光刻胶组合物/组成物方向的研究热度明显高于其他技术主题,并且在 1996—2004 年和 2010—2013 年间该技术方向的专利申请量较为集中;在半导体光刻胶成分组成技术主题方面,研究热点主要集中在成膜树脂和光致酸产生剂,而光致产酸剂方向的专利申请量从 2011年起较之前相比申请量明显增多,有变热趋势;在半导体光刻胶光刻工艺技术主题方面,2002—2006 年和 2010—2012 年间有关光刻胶图案成型的专利申请量较多,年申请量平均在 100 件左右,相比于曝光工艺、显影工艺等其他工艺步骤,剥离工艺及其剥离液的专利申请较多,且主要集中在 2000—2007 年,2008 年后有所减少。

光刻胶组合物/组成物	85	51	100	103	59	66	105	159	215	336	372	339	315	190	280	26	162	114	118	132	268	278	257	146	92	105	107	96	110	17	8
成膜树脂/聚合物	16	2	5	8	2	3	22	71	82	127	103	102	74	47	85	80	42	35	44	38	32	71	51	32	27	13	23	24	27	4	4
光致产酸剂	0	0	1	0	1	0	1	1	4	7	14	15	10	3	5	3	8	6	16	2	81	73	53	38	27	30	33	32	39	5	3
溶剂	0	0	0	1	0	0	0	0	5	3	1	0	2	3	1	1	4	1	3	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
活性稀释剂/单体	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	1	0	0	0	0	0	0
其他助剂(如交联剂、 表面活性剂)	0	0	0	0	0	0	0	0	4	21	7	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	4	0	0	0	1	0	0	0	0
涂覆工艺	0	1	2	0	3	7	0	6	8	4	0	6	3	2	6	3	9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
烘烤工艺	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
曝光工艺	0	0	1	0	1	0	1	2	3	0	1	1	3	2	3	0	3	1	11	7	2	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0
显影工艺	1	1	1	0	1	0	5	3	3	2	2	0	2	1	4	3	2	0	1	1	1	0	2	0	1	0	0	0	2	3	0
显影液/显影液组合物	2	1	2	1	0	1	5	1	1	1	0	2	13	1	0	0	1	0	0	0	1	1	7	0	1	0	1	0	3	3	0
剥离工艺	0	1	0	5	8	6	12	12	12	11	26	12	25	19	19	13	20	17	5	0	8	0	1	3	1	1	1	0	0	1	0
削离(去除)液/剥离(去除) 液组合物	5	1	0	2	1	2	12	11	10	20	45	40	32	19	21	22	23	22	2	2	10	5	2	5	0	2	3	0	1	1	0
光刻胶图案成型	0	0	5	14	9	9	6	13	26	45	54	39	102	61	144	107	103	54	38	53	64	102	129	65	38	59	46	52	65	17	5

图 6 半导体光刻胶领域国外主要申请人近 30 年专利申请技术主题热力图

Fig.6 The Heat Map Indicating the Variation of the Technical Themes of the Nearly 30 Years
Patent Applications of TOP10 Foreign Patent Applicants in the Field of Semiconductor Photoresist
热力图的分布变化侧面反映了国外主要申请人在半导体光刻胶领域的专利

申请技术热点主要集中在半导体光刻胶组合物、半导体光刻胶组成(主要为成膜

树脂和光致产酸剂)、光刻胶剥离工艺及其剥离液/剥离组合物以及光刻胶图案成型这几个技术主题。而从表 4 中可以看到,中国企业在半导体光刻胶领域的技术主要集中在半导体光刻胶剥离液、光刻胶剥离工艺、涂覆工艺以及半导体光刻胶图案成型等技术主题上。

另一方面,罗门哈斯、富士胶片和 IBM 等一些国外企业主要在 300nm 以下的深紫外光刻胶(KrF 光刻胶、ArF 光刻胶)方面进行了专利布局^[16,17]。而住友化学、东京应化等几家日本企业则是在 g/i 线光刻胶、KrF 光刻胶、ArF 光刻胶以及 EUV 光刻胶方面均进行了专利布局,覆盖面更广。国内主要企业目前仅对 g/i 线光刻胶、KrF 光刻胶和 ArF 光刻胶这几种光刻胶进行了专利申请且申请量较少,对于 EUV 光刻胶的专利申请也相对较少。

从专利申请的数量、地域分布以及技术布局等几个方面的对比分析可以看到,以住友化学和东京应化工等为代表的部分日本企业在半导体光刻胶技术领域具有较强的技术研发创新能力,且已形成了严密的专利布局。相比之下,我国在半导体光刻胶领域的技术研发能力和布局能力还存在一定的不足。

4 国内外主要竞争主体在半导体光刻胶领域技术及生产能力对比分析

在关键技术研发方面,为进一步分析识别国外主要专利申请人在半导体光刻胶领域的关键技术,本文借鉴杨艳萍等[18]基于专利组合分析方法的产业关键技术识别方法对半导体光刻胶领域的关键技术进行初步识别。该方法从专利活动和专利质量两个维度,通过绘制"专利活动-专利质量"二维平面关系图将技术划分为"一般技术"(区域 C)、"活跃技术"(区域 D)、"潜在技术"(区域 B)和"关键技术"(区域 A)。其中,专利活动表示该技术领域在该产业中的活跃程度,专利质量表示该技术在该产业中所处地位。专利活动=某项技术主题专利数/该产业专利总数;专利质量=某项技术主题全部专利的平均被引用频次/该产业全部专利的平均被引用频次。利用两个指标的平均值作为中线将二维平面关系图划分为4个象限。

从图 7 可以看到, 光刻胶成分组成中的溶剂和活性稀释剂以及光刻胶光刻工艺中的涂覆工艺和曝光工艺这四个技术主题主要分布在 C 区域, 说明这四类技术主题的专利申请量和专利被引用频次均相对较低, 为"一般技术"。此外, 光刻胶成分组成中的光致产酸剂和其他助剂、光刻胶光刻工艺中的烘烤工艺、剥离工艺和显影工艺以及去除/剥离剂和显影剂这几个技术主题的相关专利虽然申请量较低, 但专利被引用频次较高, 主要分布在了 B 区域, 这一区域内的技术可能当前活跃度还不高, 但其拥有较高的技术价值, 在未来具有较大的发展潜力。

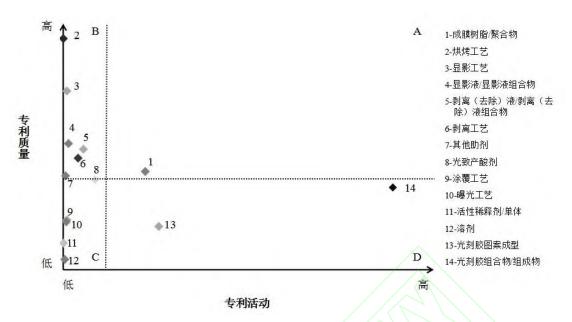


图 7 基于专利组合分析的国外排名前十申请人在半导体光刻胶领域的关键技术主题识别 Fig.7 The Identification of Key Technical Theme in the Field of Semiconductor Photoresist from TOP10 Foreign Patent Applicants by Patent Portfolio Analysis

相比之下,光刻胶成分组成中的成膜树脂/聚合物技术分主题布在 A 区域,该区域内的技术的相关专利具有专利申请量大并且平均被引用频次高的特点,成膜树脂是半导体光刻胶的关键材料,其相关技术较为关键,这主要是因为成膜树脂性能的好坏对于半导体光刻胶材料最终性能具有决定性影响。另一方面,光刻胶组合物/组成物和光刻胶图案成型这两个技术主题分布在 D 区域,此区域内的专利虽然专利质量相对较低但申请数量较多属于活跃技术,国外企业对于这两个技术主题较为关注。值得注意的是,光刻胶组合物/组成物这一技术主题的专利平均被引量与成膜树脂/聚合物技术主题相比差距不大,并且其专利申请量较多,说明其相关技术较受重视。综合考虑各技术主题的专利质量和专利活动可以认为,成膜树脂和光刻胶组合物的相关技术较为关键。

此外,结合专利检索结果可以看到,国内企业申请半导体光刻胶领域的专利主要集中在半导体光刻胶剥离工艺以及半导体光刻胶去除剂等方面,而在半导体光刻胶组合物设计以及原材料组成设计方面的专利申请较国外企业相比较少,侧面反映出我国企业目前在半导体光刻胶材料组成设计方面的技术创新投入以及技术研发能力与国外企业相比还处于发展阶段。

分析国外主要代表企业的申请专利发现,其关键技术和活跃技术主要集中在 半导体光刻胶材料的设计以及半导体光刻胶图案成型方面。在光刻胶图案成型方 面,国外企业主要关注成型工艺流程,而在光刻胶材料组成方面则较为关注成膜 树脂/聚合物等重要半导体光刻胶成分的结构设计及其合成工艺的设计与优化, 同时还较为关注光刻胶组合物/组成物的配方设计与优化。

相比之下,半导体光刻胶配方以及其组成成分设计的技术研发一直是我国企业在该领域的技术难点之一,目前与国际领先水平相比还有一定的差距。除此之外,我国企业在半导体光刻胶研发方面还面临着以下的技术难题:

1) 原材料获取难度较大: 由于部分光刻胶关键原材料的供应由日本等国家

主导,当前国际环境及其他因素影响导致原材料获取难度加大,一定程度上对光 刻胶的研发进度产生影响;

- 2)研发人才短缺:由于我国在半导体光刻胶领域起步较晚,对于了解和掌握半导体光刻胶等<mark>集成电路高端光刻胶的技术型人员需求量较大</mark>,目前还存在着相关技术人才短缺的问题;
- 3)客户使用验证难度大:一般光刻胶在研发出后还需要经由晶圆代工厂对 其认证后才可进行量产,但由于半导体光刻胶的产品质量要求高,并且使用验证 周期长、验证成本高,由此导致客户壁垒较高,客户验证难度加大。

在生产能力方面,专利申请量排名前十的国外企业大部分为半导体光刻胶的生产商,其中住友化学、东京应化和 JSR 等技术领先的国外企业已实现 KrF 和 ArF 等主流半导体光刻胶的量产。此外,日本企业在 EUV 光刻胶领域具有明显优势,部分企业也已实现 EUV 光刻胶的量产。相较之下,我国专利申请量排名前十的企业以台积电、中芯国际等集成电路晶圆代工厂为主,而经营光刻胶生产的企业只有苏州瑞红一家。实际上除苏州瑞红外,我国还有北京科华微电子、江苏南大光电、苏州晶瑞和上海新阳半导体等国内本土企业已实现 g 线或 i 线等半导体光刻胶的量产,拥有自主知识产权的生产线(表 5),而 KrF 和 ArF 光刻胶还处于研发攻坚阶段,只有少量企业的 KrF 光刻胶进入客户验证阶段,ArF 光刻胶预计在未来 5 年内实现量产,而 EUV 光刻胶全部依赖于进口。

表 5 国内外部分代表企业半导体光刻胶量产情况统计[19-22]
Tab.5 The Production Situation of Semiconductor Photoresist from the Representative Companies at home and aboard[19-22]

A II Annel				光刻胶量产情况		
企业名称	国家/地区	g/i 线	KrF	ArF	ArF-i	EUV
罗门哈斯	美国	g线已量产	///-	-	-	-
住友化学	日本	i线已量产	已量产	已量产	已量产	即将量产
东京应化	日本	已量产	已量产	已量产	已量产	已量产
富士胶片	日本	已量产	已量产	已量产	已量产	即将量产
东进世美肯	日本	己量产	已量产	研发中	-	-
JSR	日本	已量产	已量产	已量产	已量产	已量产
苏州瑞红	江苏苏州	已量产	即将量产	研发中	-	-
北京科华微电子	北京	已量产	已量产	研发中	-	研发中
江苏南大光电	江苏苏州	-	-	已客户验证	研发中	-
苏州晶瑞	江苏苏州	已量产	进入中试	-	-	-
上海新阳半导体	上海	已量产	己客户验证	研发中	研发中	-

整体来看,我国在高端光刻胶材料的技术研发和生产方面与国际领先的国外企业相比差距较为明显,距离实现半导体光刻胶国产化还有较长的道路。

5 结论及启示

半导体光刻胶作为集成电路半导体产业的关键原材料之一,其工艺技术和产品质量直接影响着后续光刻工艺的质量。由于技术壁垒较高,目前美日韩等国在该技术领域处于领先地位,特别是日本掌握着该领域的核心技术并长期处于垄断

地位。相比之下,我国起步较晚,在该领域的相关技术还处于发展阶段,所申请的专利在数量、质量、专利布局以及相关技术水平等方面与美日韩相比还存在明显差距。基于上述分析结论,对我国半导体光刻胶领域未来发展,本文提出以下几个方面的建议:

- 1)在技术专利布局方面,当前美日韩等国企业在技术和地域方面都已做出了较为严密的布局,申请专利的相关技术主要集中在光刻胶成膜树脂设计以及光刻胶图案成型等方面。我国企业在专利申请时应注意专利技术规避问题,以免发生侵权风险。
- 2) 在技术研发方面,部分国外企业在半导体光刻胶领域的失效专利占比较大,我国企业可从中挖掘出有效信息,进行再次开发以及了解和识别竞争对手的技术研发方向,由此推动企业自身的技术研发创新。此外,我国企业应进一步加强 EUV 光刻胶(如分子玻璃体系光刻胶)等技术的研发投入或考虑技术引进,通过多种方式来提高自身研发水平。
- 3)在市场方面,目前我国已实现国产化的光刻胶基本为低端 PCB 光刻胶和 LCD 光刻胶,半导体光刻胶只能够生产低端的 g/i 线光刻胶,而 KrF 光刻胶、ArF 光刻胶以及 EUV 光刻胶还处于研发阶段尚未实现国产化或是量产较小,因此需要加快研发速度缩短技术差距,打破技术与市场的垄断,实现半导体光刻胶的国产化与量产。

参考文献

- [1] 崔艳丽.集成电路技术和产业发展现状与趋势[J].百科论坛电子杂志,2020(10):1494-1494.
- [2] 朱晶.我国集成电路产业高端化突破面临的问题研究及有关建议[J].中国集成电路,2020,29(5):14-19.
- [3] 李冰,马洁,刁翠梅,等.光刻胶材料发展状况及下一代光刻技术对图形化材料的挑战[J].新材料产业,2018(12):43-47.
- [4] 江洪,王春晓.国内外集成电路光刻胶研究进展[J].新材料产业,2019(10):17-20.
- [5] 杜新胜,张红星.我国正性光刻胶的制备与应用研究进展[J].粘接,2019(1):36-40.
- [6] 尤凤娟,韩俊,严臣凤, 等.含 POSS 光刻胶材料研究进展[J].影像科学与光化学,2019,37(5):465-472.
- [7] 李铁成,李茜楠.全球集成电路关键材料产业发展态势与风险分析[J].中国集成电路,2020,29(10):11-17.
- [8] 刘小平,李向阳. 基于 Innography 平台的青蒿素类药物专利情报分析[J].现代情报,2016,36(2):157-166.
- [9] 占平平, 刘卫国. EUV 光刻技术进展[J]. 科技信息, 2011(21):460-460,834.
- [10] 周婧博. 基于专利分析的极紫外光刻现状研究[J]. 科技和产业, 2017,17(11):62-66.
- [11] 冯刚. EUV 光刻胶专利分析及技术热点综述[J]. 现代化工, 2019,39(7):11-16,18.
- [12]王怡臻. 浅谈光刻胶[J]. 记录媒体技术,2010, (2):40-42.
- [13]冯波,艾照全,朱超,等. 光刻胶成膜树脂的研究进展[J]. 粘接,2015(2):78-81,86.
- [14] 许箭,陈力,田凯军,等. 先进光刻胶材料的研究进展[J]. 影像科学与光化学,2011,29(6):417-429.
- [15]佚名.半导体设备深度报告(三):详解光刻机——半导体制造业皇冠上的明

珠 .[EB/OL].(2018-05-23).[2019-9-22].https://wenku.so.com/d/0324888fd5ca9d442545f5105e422

[16] "先进半导体材料及辅助材料"编写组. 中国先进半导体材料及辅助材料发展战略研究 [J].中国工程科学,2020,22(5):10-19.

[17] 江洪,王春晓.国内外集成电路光刻胶研究进展[J].新材料产业,2019(10):17-20.

[18] 杨艳萍, 董瑜, 韩涛. 基于专利共被引聚类和组合分析的产业关键技术识别方法研究——以作物育种技术为例[J]. 图书情报工作, 2016,60(19):143-148.

[19] 佚 名 .2020 年 光 刻 胶 行 业 深 度 分 析 报告 .[EB/OL].(2020-07-15)[2021-9-22].https://max.book118.com/html/2020/0715/8103102131002 124.shtm.

[20] 佚名.半导体产业系列研究深度报告(一): 光刻胶国产化,初见曙光,任重道远. [EB/OL].(2019-02-12)[2021-9-22]. https://www.doc88.com/p-9691741751128.html

[21] 佚名.国产光刻胶发展现状:产业结构畸形,半导体光刻胶技术差距明

显.[EB/OL].(2019-09-20)[2021-9-22]. https://mp.ofweek.com/lights/a445683424726.

[22] 李弯弯.国产高端光刻胶新进展, KrF、ArF 进一步突破! [EB/OL].(2021-07-03)[2021-9-22]. http://www.elecfans.com/d/1651096.html

作者贡献说明

曹燕:设计研究框架与文章撰写指导;

李琳珊: 撰写文章初稿, 专利数据整理与分析;

毛一雷: 专利数据检索与整理;

张瑞: 行业领域技术知识分析指导。

作者简介



曹燕: 副研究员,硕导;发表论文 30 多篇,独立及参与出版著作 20 多部,主持和参与国家自然科学基金面上项目、国家重点研发项目、国家科技支撑项目、国家软科学计划项目等 30 余项;主要研究方向:科技创新评价、前沿领域专利分析等。