

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：97134586

※ 申請日期：97年9月9日

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文)

G03F7/023, 7/064
(2006.01)

正型光阻組成物、及使用其之附有感光性膜之基板

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商・東京應化工業股份有限公司

Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.

代表人：(中文/英文)

中村洋一

NAKAMURA, YOICHI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國神奈川縣川崎市中原區中丸子150番地

150, Nakamaruko, Nakahara-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 211-0012, Japan

國籍：(中文/英文)

日本/JAPAN

三、發明人：(共2人)

姓名：(中文/英文)

1. 增田靖男/MASUDA, YASUO

2. 石川薰/ISHIKAWA, KAORU

國籍：(中文/英文)

1. 日本/JAPAN

2. 日本/JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

日本；2007 年 9 月 11 日；2007-235526

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種正型光阻組成物、及使用其之附有感光性膜之基板。

【先前技術】

隨著 LSI (large-scale integration, 大型積體電路) 的高積體化以及 ASIC (application specific integrated circuit, 特定應用積體電路) 化之發展, 業界謀求一種用來將 LSI 搭載於電子設備之多引腳薄膜封裝, 其中, 利用 TCP (Tape Carrier Package, 捲帶式封裝) 方式或覆晶方式之裸晶封裝等受到關注。於此種多引腳封裝中, 必須將連接用端子, 亦即被稱作凸塊的高度為 $20\ \mu\text{m}$ 以上之突起電極, 高精度地配置於基板上, 今後, 對應於 LSI 之進一步小型化, 業界要求凸塊之高精度化。

為了形成凸塊, 使用含有鹼溶性酚醛清漆樹脂、以及作為感光劑的含醌二疊氮基之化合物的正型光阻組成物。

凸塊可藉由例如下述方式來形成: 首先, 於載體上形成膜厚約為 $20\ \mu\text{m}$ 之光阻膜, 經由特定之光罩圖案進行曝光, 並顯影而形成光阻圖案, 其後使用金或銅、焊錫等進行電鍍處理, 除去其周圍之光阻圖案。

對上述光阻組成物有例如下述要求: 若為凸塊, 則要求在電鍍處理時或其後之水洗時, 光阻膜不會產生龜裂; 另外, 若為 TCP, 則要求即便是在柔軟之捲帶基材上, 光阻膜亦同樣不會產生龜裂等。另外, 亦要求光阻圖案側壁

之垂直性良好，且於凸塊配置之窄間距化進程中，亦要求光阻組成物具有高解像性等。

為了防止產生龜裂，例如於專利文獻 1 中，記載一種厚膜用正型光阻組成物，其含有鹼溶性酚醛清漆樹脂、含醌二疊氮基之化合物、以及作為塑化劑之鹼溶性丙烯酸系樹脂。

但是，於使用調配有塑化劑之正型光阻組成物之情形時，存在如下傾向：光阻組成物之解像性下降、或光阻圖案之尺寸穩定性下降。

因此，為抑制解像性下降或電鍍處理後光阻圖案尺寸變化，並且防止光阻圖案產生龜裂，需要對光阻組成物加以進一步改良。

[專利文獻 1]日本專利特開 2002-258479 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

本發明之目的在於解決上述問題，提供一種具有高解像性，可形成難以產生龜裂、且側壁之垂直性良好之光阻圖案的正型光阻組成物，以及使用該正型光阻組成物的附有感光性膜之基板。

[解決問題之技術手段]

本發明者等人為解決上述問題而進行了精心研究，結果發現藉由使用一部分或全部羥基經有機酸酯化所得的多元醇之酯，來作為使用鹼溶性酚醛清漆樹脂之正型光阻組成物的成分之一，可解決上述課題，從而完成本發明。

亦即，本發明之第一態樣係一種正型光阻組成物，其含有（A）鹼溶性酚醛清漆樹脂、（B）感光劑、以及（C）一部分或全部羥基經有機酸酯化所得的多元醇之酯。

本發明之第二態樣係一種正型光阻組成物，其含有（D）所有酚性羥基的一部分氫原子被 1,2-萘醌二疊氮磺醯基取代之鹼溶性酚醛清漆樹脂、以及（C）一部分或全部羥基經有機酸酯化所得的多元醇之酯。

本發明之第三態樣係一種附有感光性膜之基板，其特徵在於：將使用如本發明之第一或第二態樣之正型光阻組成物所形成的感光性膜形成於基板上。

[發明之效果]

本發明之正型光阻組成物之解像性優異。並且，藉由使用本發明之正型光阻組成物，可形成難以產生龜裂、且側壁之垂直性良好的光阻圖案，尤其是可利用膜厚較厚之感光性膜而形成具備上述特性的光阻圖案。

【實施方式】

以下，就本發明之實施形態加以詳細說明。

本發明之第一態樣係含有（A）成分、（B）成分、及（C）成分之正型光阻組成物。

[(A)成分]

（A）成分為鹼溶性酚醛清漆樹脂。作為鹼溶性酚醛清漆樹脂，並無特別限定，較好的是以相對於酚類 1 莫耳，縮合劑例如醛類為 0.5~1.0 莫耳之比例，於酸性觸媒下進行縮合反應而獲得者。

作為酚類，例如可列舉：苯酚、鄰甲酚、間甲酚、對甲酚等甲酚類；2,3-二甲苯酚、2,4-二甲苯酚、2,5-二甲苯酚、2,6-二甲苯酚、3,4-二甲苯酚、3,5-二甲苯酚等二甲苯酚類；鄰乙基苯酚、間乙基苯酚、對乙基苯酚等乙基苯酚類，2-異丙基苯酚、3-異丙基苯酚、4-異丙基苯酚、鄰丁基苯酚、間丁基苯酚、對丁基苯酚、對第三丁基苯酚等烷酚類；2,3,5-三甲基苯酚、3,4,5-三甲基苯酚等三烷酚類；間苯二酚、鄰苯二酚、對苯二酚、對苯二酚單甲醚、鄰苯三酚、間苯三酚等多酚類；烷基間苯二酚、烷基鄰苯二酚、烷基對苯二酚等烷基多酚類（以上任一烷基均為碳原子數為1~4之烷基）； α -萘酚、 β -萘酚、羥基聯苯、雙酚A等。該等酚類可單獨使用或將兩種以上組合使用。

該等酚類中，較好的是間甲酚以及對甲酚，更好的是併用間甲酚與對甲酚。藉由調整兩者之調配比例，可調節作為光阻組成物之靈敏度、耐熱性等各種特性。間甲酚與對甲酚之調配比例並無特別限定，較好的是間甲酚/對甲酚=3/7~8/2（質量比）。若間甲酚之比例小於上述下限值，則存在靈敏度下降之情形，若大於上述上限值，則存在耐熱性下降之情形。

作為上述縮合劑，可列舉醛類及酮類，較好的是醛類，其中更好的是甲醛及三聚甲醛。

作為上述酸性觸媒，並無特別限定，例如可列舉：鹽酸、硫酸、硝酸、磷酸、亞磷酸等無機酸類；甲酸、草酸、乙酸、二乙基硫酸、對甲苯磺酸等有機酸類；乙酸鋅等金

屬鹽類等。該等酸性觸媒可單獨使用或將兩種以上組合使用。

就光阻組成物之顯影性、解像性、以及耐電鍍液性之觀點而言，利用凝膠滲透層析（GPC，gel permeation chromatography）測定進行聚苯乙烯換算所得出的（A）成分之質量平均分子量較好的是1000～50000。

（A）成分較好的是，藉由分級處理，低核體之含量降低至該分級處理前之80質量%以下，更好的是50質量%以下的分級樹脂。

其中，所謂低核體，係表示如上所述之酚化合物，亦即酚系單體、由兩分子該酚系單體所得之二聚物、由三分子該酚系單體所得之三聚物等。

藉由使用此種分級樹脂，光阻圖案剖面形狀之垂直性變得更好，顯影後之基板上難以產生殘渣（浮渣），且光阻組成物之解像性提高。並且存在耐熱性優異之傾向而較好。

分級處理可藉由公知之分級處理方法來進行，例如可藉由如下之分級沈澱處理來進行。首先，如上所述般，使酚化合物與縮合劑進行脫水縮合反應，然後將所得之聚縮合產物（酚醛清漆樹脂）溶解於極性溶劑中，於該溶液中添加水、庚烷、己烷、戊烷、環己烷等不良溶劑。此時，由於低核體之溶解度相對較高，故而保持為溶解於不良溶劑中之狀態，因此藉由濾取析出物，可獲得低核體之含量降低之分級樹脂。

作為上述極性溶劑，例如可列舉：甲醇、乙醇等醇，

丙酮、甲基乙基酮等酮，乙二醇單乙醚乙酸酯等二醇醚酯，四氫呋喃等環狀醚等。

(A)成分中的低核體之含量可根據 GPC 測定之結果來加以確認。亦即，可根據 GPC 圖，來確認所合成的酚系酚醛清漆樹脂之分子量分布，可藉由測定相當於低核體之溶出時間之波峰的強度比，來計算出低核體之含量。再者，低核體之溶出時間由於測定方法而不同，因此重要的是對管柱、溶析液、流量、溫度、檢測器、樣品濃度、注入量、測定器等加以規定。再者，於本發明中，藉由利用下述測定方法，可分別使酚系單體之溶出時間歸屬於 23~25 分鐘附近，使二聚物之溶出時間歸屬於 22 分鐘附近，使三聚物之溶出時間歸屬於 21 分鐘附近。

[本發明之 GPC 之測定方法]

(1) 將 20 mg 之樣品溶解於 10 ml 之四氫呋喃 (THF) 中，製備樣品溶液。

(2) 將 10 μ l 之 (1) 之樣品溶液注入至下述 GPC 測定裝置中，使其流動 28 分鐘，測定於 UV (ultraviolet, 紫外線) 波長 $\lambda = 280$ nm 附近所檢測出之樣品的溶出時間。

(測定裝置) 使用具備保護管柱 (產品名「KF-G」; Shodex 公司製造) 及三根分離管柱 (以粒徑為 6 μ m 之苯乙烯-二乙烯苯共聚物作為填充劑，管柱尺寸為 8 μ m (直徑) $\times$ 300 mm (長度); 產品名「KF-801」; Shodex 公司製造)，且分離管柱之溫度係使用烘箱而設定為 40°C 的 GPC

測定裝置（產品名「GPC SYSTEM 11」；Shodex 公司製造），於四氫呋喃（THF）溶析液之送液速度為 1.0 ml/min 的條件下進行測定。

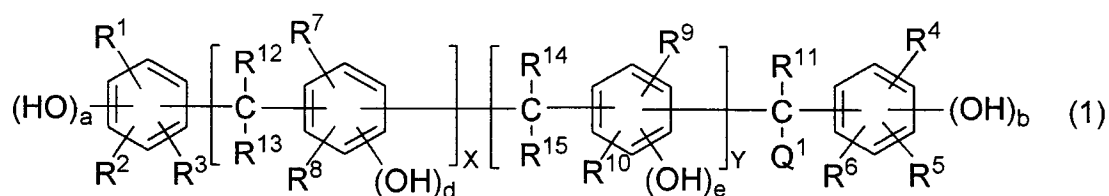
另外，分級樹脂之分散度 $[Mw/\text{數平均分子量}(Mn)]$ 較好的是 3.0 以下，其中特別好的是 2.2~2.8。若 Mw/Mn 大於 3.0，則存在間隙圖案（光阻圖案）之上部變寬，解像性下降，光阻圖案剖面形狀之垂直性下降之傾向。該傾向尤其於曝光時之光之焦點向正側偏移時（焦點向光阻膜之底部側偏移時）可明顯地觀察到，結果導致焦點深度特性下降。

〔（B）成分〕

（B）成分為感光劑。作為（B）成分，可列舉萘醌二疊氮酯化物。作為萘醌二疊氮酯化物，若為通常於正型光阻組成物中用作感光劑者則並無特別限制，可任意選擇一種或兩種以上來使用。

例如可使用以下述化學式（1）所表示之酚化合物、與萘醌二疊氮磺酸化合物之酯化物。

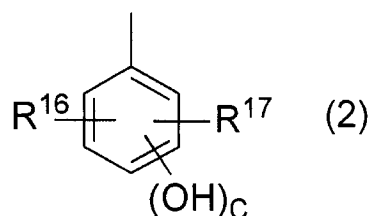
〔化 1〕



〔式中， $R^1 \sim R^{10}$ 分別獨立表示氫原子、鹵素原子、碳

原子數為 1~6 之烷基、碳原子數為 1~6 之烷氧基、或碳原子數為 3~6 之環烷基； $R^{12} \sim R^{15}$ 分別獨立表示氫原子或碳原子數為 1~6 之烷基；於 R^{11} 為氫原子或碳原子數為 1~6 之烷基時， Q^1 為氫原子、碳數為 1~6 之烷基、或以下述化學式 (2) 所表示之殘基

[化 2]

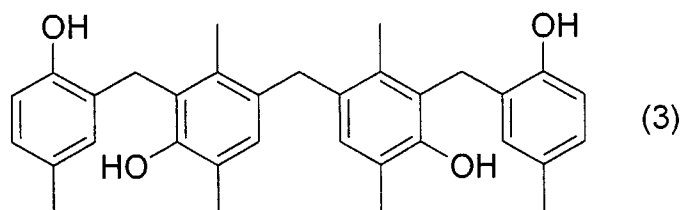


(式中， R^{16} 及 R^{17} 分別獨立表示氫原子、鹵素原子、碳原子數為 1~6 之烷基、碳原子數為 1~6 之烷氧基、或碳原子數為 3~6 之環烷基； c 表示 1~3 之整數。)，於 Q^1 鍵結於 R^{11} 之末端之情形時， Q^1 與 R^{11} 、以及 Q^1 與 R^{11} 之間的碳原子一起表示碳原子數為 3~6 之環烷基； a 、 b 表示 1~3 之整數； d 、 e 表示 0~3 之整數； x 、 y 表示 0~3 之整數， $x+y=0 \sim 3$ 。]

再者，當 Q^1 與 R^{11} 、以及 Q^1 與 R^{11} 之間之碳原子一起形成碳原子數為 3~6 之環烷基之情形時， Q^1 與 R^{11} 相互鍵結而形成碳原子數為 2~5 之伸烷基。

其中，較好的是以下述化學式 (3) 所表示之酚化合物。

[化 3]



又，除化學式(3)之酚化合物以外，作為符合化學式(1)之酚化合物，例如可列舉：

三(4-羥基苯基)甲烷、雙(4-羥基-3-甲基苯基)-2-羥基苯甲烷、雙(4-羥基-2,3,5-三甲基苯基)-2-羥基苯甲烷、雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)-4-羥基苯甲烷、雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)-3-羥基苯甲烷、雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)-2-羥基苯甲烷、雙(4-羥基-2,5-二甲基苯基)-4-羥基苯甲烷、雙(4-羥基-2,5-二甲基苯基)-3-羥基苯甲烷、雙(4-羥基-2,5-二甲基苯基)-2-羥基苯甲烷、雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)-3,4-二羥基苯甲烷、雙(4-羥基-2,5-二甲基苯基)-3,4-二羥基苯甲烷、雙(4-羥基-2,5-二甲基苯基)-2,4-二羥基苯甲烷、雙(4-羥基苯基)-3-甲氧基-4-羥基苯甲烷、雙(5-環己基-4-羥基-2-甲基苯基)-4-羥基苯甲烷、雙(5-環己基-4-羥基-2-甲基苯基)-3-羥基苯甲烷、雙(5-環己基-4-羥基-2-甲基苯基)-2-羥基苯甲烷、雙(5-環己基-4-羥基-2-甲基苯基)-3,4-二羥基苯甲烷等三酚型化合物；

2,4-雙(3,5-二甲基-4-羥基苄基)-5-羥基苯酚、2,6-雙(2,5-二甲基-4-羥基苄基)-4-甲基苯酚等線型三核體酚化合物；

1,1-雙[3-(2-羥基-5-甲基苄基)-4-羥基-5-環己基苯基]異丙烷、雙[2,5-二甲基-3-(4-羥基-5-甲基苄基)-4-羥基苯基]甲烷、雙[2,5-二甲基-3-(4-羥基苄基)-4-羥基苯基]甲烷、雙[3-(3,5-二甲基-4-羥基苄基)-4-羥基-5-甲基苯基]甲烷、雙[3-(3,5-二甲基-4-羥基苄基)-4-羥基-5-乙基苯基]甲烷、雙[3-(3,5-二乙基-4-羥基苄基)-4-羥基-5-甲基苯基]甲烷、雙[3-(3,5-二乙基-4-羥基苄基)-4-羥基-5-乙基苯基]甲烷、雙[2-羥基-3-(3,5-二甲基-4-羥基苄基)-5-甲基苯基]甲烷、雙[2-羥基-3-(2-羥基-5-甲基苄基)-5-甲基苯基]甲烷、雙[4-羥基-3-(2-羥基-5-甲基苄基)-5-甲基苯基]甲烷、雙[2,5-二甲基-3-(2-羥基-5-甲基苄基)-4-羥基苯基]甲烷等線型四核體酚化合物；

2,4-雙[2-羥基-3-(4-羥基苄基)-5-甲基苄基]-6-環己基苯酚、2,4-雙[4-羥基-3-(4-羥基苄基)-5-甲基苄基]-6-環己基苯酚、2,6-雙[2,5-二甲基-3-(2-羥基-5-甲基苄基)-4-羥基苄基]-4-甲基苯酚等線型五核體酚化合物等線型多酚化合物；

雙(2,3,-三羥基苯基)甲烷、雙(2,4-二羥基苯基)甲烷、2,3,4-三羥基苯基-4'-羥基苯甲烷、2-(2,3,4-三羥基苯基)-2-(2',3',4'-三羥基苯基)丙烷、2-(2,4-二羥基苯基)-2-(2',4'-二羥基苯基)丙烷、2-(4-羥基苯基)-2-(4'-羥基苯基)丙烷、2-(3-氟-4-羥基苯基)-2-(3'-氟-4'-羥基苯基)丙烷、2-(2,4-二羥基苯基)-2-(4'-羥基苯基)丙烷、

2-(2,3,4-三羥基苯基)-2-(4'-羥基苯基)丙烷、2-(2,3,4-三羥基苯基)-2-(4'-羥基-3',5'-二甲基苯基)丙烷等雙酚型化合物；

1-[1-(4-羥基苯基)異丙基]-4-[1,1-雙(4-羥基苯基)乙基]苯、1-[1-(3-甲基-4-羥基苯基)異丙基]-4-[1,1-雙(3-甲基-4-羥基苯基)乙基]苯等多核支鏈型化合物；以及

1,1-雙(4-羥基苯基)環己烷等縮合型酚化合物等。

該等可使用一種或將兩種以上組合使用。

上述化學式(1)所表示之化合物之酚性羥基的全部或一部分可進行酯化，可利用常法來進行酯化。例如可列舉使茶醌二疊氮磺醯氯與以上述化學式(1)所表示之化合物縮合的方法。

例如可利用如下方式來製備：將特定量的以上述化學式(1)所表示之化合物與茶醌-1,2-二疊氮-4(或5)-磺醯氯溶解於二噁烷(dioxane)、N-甲基吡咯烷酮、二甲基乙醯胺、四氫呋喃等有機溶劑中，於其中添加三乙胺、三乙醇胺、吡啶、鹼金屬碳酸鹽、鹼金屬碳酸氫鹽等鹼性觸媒中之一種以上使其反應，將所獲得之產物加以水洗、乾燥而進行製備。

以上述化學式(1)所表示之化合物於茶醌二疊氮酯化物中之酯化率並無特別限定，較好的是20~80%，更好的是30~70%。若酯化率小於20%，則存在解像性下降之情形，若大於80%，則存在靈敏度下降之情形。

作為(B)成分，除上述所例示的較好之茶醌二疊氮酯

化物以外，亦可使用其他萘醌二疊氮酯化物，例如亦可使用聚羥基二苯甲酮或沒食子酸烷基酯等酚化合物與萘醌二疊氮磺酸化合物之酯化反應產物等。

自提昇本發明之效果方面考慮，該等其他萘醌二疊氮酯化物之使用量在 (B) 成分中為 80 質量%以下，尤其是 50 質量%以下時較好。

作為 (B) 成分，所有酚性羥基之一部分氫原子被 1,2-萘醌二疊氮磺醯基取代的鹼溶性酚醛清漆樹脂，可獲得高解像性及光阻圖案之良好垂直性，特別好。

此種 (B) 成分例如可依照日本專利特開平 10-97066 號公報中所記載的方法，利用鹼溶性酚醛清漆樹脂與 1,2-萘醌二疊氮磺酸化合物之酯化反應來製造。

作為此處所使用之鹼溶性酚醛清漆樹脂，可列舉用作 (A) 成分的上述鹼溶性酚醛清漆樹脂等。

作為 1,2-萘醌二疊氮磺酸化合物，可列舉 1,2-萘醌二疊氮-4-磺酸氯、1,2-萘醌二疊氮-5-磺酸氯等醌二疊氮化合物之鹵化物。

上述鹼溶性酚醛清漆樹脂中的所有酚性羥基之氫原子被 1,2-萘醌二疊氮磺醯基取代的比例，亦即酯化反應之反應率，較好的是 2~10 莫耳%，更好的是 3~7 莫耳%，更好的是 3~5 莫耳%。若反應率小於 2 莫耳%，則存在未曝光部分之膜減少傾向增加之情形，例如於形成間隙圖案時，存在該間隙圖案之上部變寬之情形。若反應率大於 10 莫耳%，則存在對 ghi 線 (ghi line) 之透過率降低、靈敏度下

降、間隙圖案之上部變寬、剖面形狀之垂直性下降之情形。

正型光阻組成物中之(B)成分之調配量視感光劑之種類而改變。於普通感光劑之情形時，相對於(A)成分較好的是5~40質量%，更好的是10~20質量%。

於將具有感光性之成分加成於非感光性化合物所得者之情形時，由於具有感光性之成分的加成比例而造成(B)成分之調配量不同。例如，於本發明之所有酚性羥基之一部分氫原子被1,2-萘醌二疊氮磺醯基取代的鹼溶性酚醛清漆樹脂之情形時，該(B)成分之調配量相對於(A)成分較好的是100~10000質量%，更好的是500~2000質量%。

若(B)成分之調配量小於上述下限值，則存在未曝光部分之膜減少傾向增加之情形，若大於上限值，則存在引起ghi線之透過率降低、靈敏度下降之情形。

[(C) 成分]

(C)成分係一部分或全部羥基經有機酸酯化所得的多元醇之酯。藉由於正型光阻組成物中使用該(C)成分，可於維持正型光阻組成物的優異之解像性，且保持光阻圖案側壁之良好垂直性的狀態下，賦予光阻圖案柔軟性，防止光阻圖案產生龜裂。尤其是於使用該正型光阻組成物而形成之厚度較厚的光阻圖案中，亦可發揮該效果。因此，例如於凸塊等之製造、加工步驟中，可有效地防止產生龜裂。

作為多元醇，例如可列舉：乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2,4-二乙基-1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、

1,6-己二醇、3-甲基-1,6-己二醇、4-甲基-1,7-庚二醇、1,9-壬二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、聚乙二醇、二丙二醇、聚丙二醇等脂肪族二元醇；對苯二酚、1,5-二羥基萘、4,4'-二羥基聯苯、雙(對羥基苯基)甲烷、雙(對羥基苯基)-2,2-丙烷等芳香族二元醇；1,4-環己二醇、1,4-環己烷二甲醇、1,3-環己烷二甲醇、三環癸二醇類等脂環族醇；甘油、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、木糖醇、肌醇等三元以上之醇等。

該等中較好的是多元脂肪族醇，其中更好的是甘油、乙二醇及丙二醇。

多元醇可單獨使用或將兩種以上組合使用。

作為有機酸，可列舉羧酸、磺酸等，較好的是羧酸。

羧酸可列舉單、二、及多羧酸。該等例如為長鏈或支鏈之脂肪族、芳香族或脂環族之飽和或不飽和烴酸。上述羧酸之烴部分的一個或其以上氫原子可被鹵素、硝基或其他基取代。另外，亦可使用與該等酸相對應之酸酐來製造酯。

作為羧酸，可列舉：脂肪族羧酸，例如乙酸、丙酸、丁酸、2-乙基丁酸、戊酸(n-pentanoic acid)、纈草酸(valerianic acid)、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、硬脂酸等飽和單羧酸，丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、肉豆蔻油酸、棕櫚油酸、油酸、亞麻油酸(linoleic acid)、次亞麻油酸(linolenic acid)等不飽和單羧酸，草酸、丙二酸、琥珀酸、反丁烯二酸、

順丁烯二酸、檸檬酸、伊康酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、癸烷二甲酸、十二烷二甲酸等二羧酸，偏苯三甲酸、均苯四甲酸、1,2,3,4-丁烷四甲酸等多羧酸；芳香族羧酸，例如苯甲酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、偏苯三甲酸、聚苯三甲酸 (polymellitic acid)、甲苯甲酸、苯乙酸、二苯基乙酸、苯基丙酸等；脂環族羧酸，例如 1,3-環丁烷二甲酸、1,3-環戊烷二甲酸、1,2-環己烷二甲酸、1,3-環己烷二甲酸、1,4-環己烷二甲酸、2,5-降冰片烷二甲酸等；各種萘二甲酸；具有取代基之羧酸，例如水楊酸、沒食子酸、酒石酸、三氟乙酸、氟乙酸、氯乙酸、 α -氯丙酸、甲氧基乙酸、 β -乙氧基丙酸、對氯苯甲酸、2,4-二氯苯氧基乙酸等；以及該等羧酸之酸酐等。

該等中，更好的是乙酸、丙酸、丁酸及戊酸。

作為磺酸，例如可列舉：癸磺酸、十二烷基磺酸等脂肪族磺酸，苯磺酸等芳香族磺酸，十二烷基苯磺酸等脂肪族芳香族磺酸等。

多元醇必須有一部分或全部羥基經有機酸酯化。

作為多元醇之酯，較好的是上述較好之多元醇與有機酸之酯，其中較好的是甘油單乙酸酯、甘油二乙酸酯及甘油三乙酸酯，特別好的是甘油三乙酸酯。

正型光阻組成物中之 (C) 成分之調配量，相對於 (A) 成分較好的是 1~50 質量%，更好的是 5~30 質量%。若 (C) 成分之調配量小於上述下限值，則存在柔軟性下降，變得

容易產生龜裂之情形，若大於上限值，則存在引起塗佈性變差、顯影時膜厚減少、光阻劑密著不良等之情形。

本發明之第二態樣係含有 (D) 成分及 (C) 成分之正型光阻組成物。

[(D) 成分]

(D) 成分係所有酚性羥基的一部分氫原子被 1,2-萘醌二疊氮磺醯基取代之鹼溶性酚醛清漆樹脂，係於說明 [(B) 成分] 時記載為特別好之感光劑的化合物。

該 (D) 成分發揮 (A) 成分與 (B) 成分兩者的作用。

於包含 (D) 成分及 (C) 成分之正型光阻組成物之情形時，(C) 成分之調配量，相對於 (D) 成分較好的是 1~50 質量%，更好的是 5~30 質量%。若 (C) 成分之調配量小於上述下限值之情形時，則存在柔軟性下降，變得容易產生龜裂之情形，若大於上限值，則存在引起塗佈性惡化、顯影時膜減少、光阻劑密著不良等之情形。

於包含 (D) 成分及 (C) 成分之正型光阻組成物，可視需要使用 (B) 成分感光劑。

[其他成分]

於本發明之正型光阻組成物中，除本發明之第一態樣及第二態樣中所使用之 (A) ~ (D) 成分以外，可進一步視需要調配靈敏度改善劑 (增感劑)、用以提昇光阻組成物與基板之密著性的密著改善劑、高沸點有機溶劑、以及該領域中慣用之各種添加劑。

·靈敏度改善劑

作為靈敏度改善劑，並無特別限制，可使用公知者。

作為靈敏度改善劑，例如可列舉：雙(4-羥基-2,3,5-三甲基苯基)-2-羥基苯甲烷、1,4-雙[1-(3,5-二甲基-4-羥基苯基)異丙基]苯、2,4-雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基甲基)-6-甲基苯酚、雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)-2-羥基苯甲烷、雙(4-羥基-2,5-二甲基苯基)-2-羥基苯甲烷、雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)-3,4-二羥基苯甲烷、1-[1-(4-羥基苯基)異丙基]-4-[1,1-雙(4-羥基苯基)乙基]苯、1-[1-(3-甲基-4-羥基苯基)異丙基]-4-[1,1-雙(3-甲基-4-羥基苯基)乙基]苯、2,6-雙[1-(2,4-二羥基苯基)異丙基]-4-甲基苯酚、4,6-雙[1-(4-羥基苯基)異丙基]間苯二酚、4,6-雙(3,5-二甲氧基-4-羥基苯基甲基)鄰苯三酚、4,6-雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基甲基)鄰苯三酚、2,6-雙(2,5-二甲基-4-羥基苯基甲基)-4-甲基苯酚、2,6-雙(3-甲基-4,6-二羥基苯基甲基)-4-甲基苯酚、2,6-雙(2,3,4-三羥基苯基甲基)-4-甲基苯酚、1,1-雙(4-羥基苯基)環己烷等較好者。

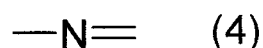
·密著性改善劑

作為密著性改善劑，可列舉日本專利特開昭62-262043號公報、日本專利特開平11-223937號公報等中所記載的密著性改善劑，例如可列舉：6-甲基-8-羥基喹啉、6-乙基-8-羥基喹啉、5-甲基-8-羥基喹啉、8-羥基喹啉、8-乙醯氧基喹啉、4-羥基喋啶、2,4-二羥基喋啶、4-羥基喋啶-2-磺酸、2-乙基-4-羥基喋啶、2-甲基-4-羥基喋啶、1,10-啡啉、5,6-二甲基-1,10-啡啉、3,8-二甲基-1,10-

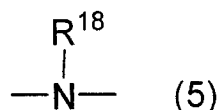
啡啉、3,8-二羥基-1,10-啡啉、5-羧基-1,10-啡啉、5,6-二羥基-1,10-啡啉、1,10-啡啉-5-磺酸、4,4'-二甲基-2,2'-聯吡啶、2,2'-聯吡啶、2,2'-聯吡啶-5-甲酸、5,5'-二氯-2,2'-聯吡啶、3,3'-二羥基-2,2'-聯吡啶、3,3'-二巯基-2,2'-聯吡啶等。

另外，尤其是藉由調配環上具有下述化學式(4)及(5)所表示之鍵中之至少一個、以及下述化學式(6)所表示之鍵中之至少一個的芳香族雜環化合物，可顯著提高正型光阻組成物對基板之接著性。

[化 4]

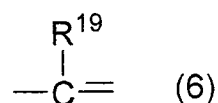


[化 5]



(式中， R^{18} 表示氫原子或碳原子數為1~3之烷基。)

[化 6]



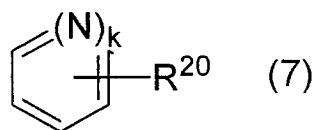
(式中， R^{19} 表示羥基、或取代有羥基之碳原子數為1

~5 的直鏈或支鏈狀烷基。)

作為上述雜環化合物，例如可列舉：「有機化合物結構式索引」(1977 年 12 月 20 日發行，丸善(股))之 pp.362-401 中所記載的吡啶系化合物、吡啶噻系化合物、靛青系化合物等具有一個氮原子五員環骨架的雜環化合物；吡啶系化合物、噻啉系化合物、氫化噻啉系化合物、異噻啉系化合物、吡啶系化合物、苯并噻啉系化合物、萘噻啉系化合物、啡啉系化合物等具有一個氮原子六員環骨架的雜環化合物；吡啶系化合物、咪啶系化合物、咪啶噻系化合物、苯并咪啶系化合物等具有兩個氮原子五員環骨架的雜環化合物；二嗪(diazine)系化合物、氫化吡啶系化合物、苯并二嗪系化合物、二苯并二嗪系化合物等具有兩個氮原子六員環骨架的雜環化合物；三嗪系化合物、苯并三嗪系化合物等具有三個氮原子五員環骨架的雜環化合物；三嗪系化合物等具有三個氮原子六員環骨架的雜環化合物；四嗪、戊四嗪等具有四個氮原子五員環骨架的雜環化合物；1,2,4,5-四嗪等具有四個氮原子六員環骨架的雜環化合物；除此以外可列舉噻啉系化合物、噻啶系化合物、咯嗪(alloxazine)系化合物、2H-吡咯等。

其中，就可提供一種能夠抑制產生浮渣、且對基板之接著性優異的正型光阻組成物方面而言，下述化學式(7)所表示之化合物較好，特別好的是 2-(2-羥基乙基)吡啶。

[化 7]



(式中， k 表示 1~3 之整數， R^{20} 表示羥基或取代有羥基之碳原子數為 1~5 的直鏈或支鏈狀烷基。)

於包含上述 (A) 成分、(B) 成分及 (C) 成分之光阻組成物，或包含 (D) 成分及 (C) 成分之光阻組成物中，密著性改善劑之添加量，相對於上述成分之總量較好的是 0.1~1.0 質量%，特別好的是 0.2~0.7 質量%。若密著性改善劑之添加量小於 0.1 質量%，則存在提昇正型光阻組成物對基板之接著性的效果並不充分之情形，若大於 1.0 質量%，則存在解像性下降，且顯影後之基板上產生若干浮渣之傾向。

·高沸點有機溶劑

於本發明中，可視需要調配選自沸點為 200~350℃ 左右之高沸點有機溶劑中的至少一種。藉此可減小光阻膜之結塊 (bulk) 效果，亦即減小膜密度之偏差，即使於使用正型光阻組成物，於表面具有高低差之基板上形成厚膜之光阻膜之情形時，亦可形成垂直性優異的光阻圖案，因此較佳。又，無論預烘烤處理、及 PEB (曝光後加熱，Post exposure bake) 處理之條件 (加熱時間、加熱方法等) 如何，均可形成良好的光阻圖案，因而較佳。

作為上述高沸點有機溶劑，例如可列舉：乙酸苄酯、水楊酸異戊酯、水楊酸甲酯、水楊酸苄酯、鄰苯二甲酸二

乙酯、鄰苯二甲酸二丁酯、鄰苯二甲酸二甲酯、 γ -丁內酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丁酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸苄酯、乙二醇單苯醚、乙二醇單己醚、1,3-辛二醇、二乙二醇、二乙二醇二乙酸酯、二乙二醇二丁醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇單丁醚、二乙二醇單丁醚乙酸酯、二丙二醇、二丙二醇單丁醚、三乙二醇、三乙二醇二-2-乙基丁酸酯、三乙二醇二甲醚、三乙二醇單乙醚、三乙二醇單甲醚、三丙二醇、三丙二醇單甲醚、2-乙基己酸、辛酸、己酸、鄰苯二酚、辛基苯酚、N-甲基吡咯烷酮等。該等可單獨使用，另外亦可將兩種以上混合使用。其中，較好的是沸點為 250~350℃ 的有機溶劑，特別好的是水楊酸苄酯。

於包含上述 (A) 成分、(B) 成分及 (C) 成分之光阻組成物，或者包含 (D) 成分及 (C) 成分之光阻組成物中，相對於上述成分之總量，高沸點有機溶劑之調配量較好的是 3~15 質量%，特別好的是 6~12 質量%。若高沸點有機溶劑之調配量小於 3 質量%，則缺乏抑制上述現象之效果，若大於 15 質量%，則存在由於間隙圖案之上部變寬等而導致剖面形狀之垂直性下降之情形。

· 各種添加成分

於本發明之正型光阻組成物中，以提高解像性、曝光裕度、殘膜率為目的，亦可於相對於組成物分別為 0.01~10 質量%左右之範圍內添加對甲苯磺醯氯 (PTSC)、4,4'-雙(二乙基胺基)二苯甲酮、1,4-雙[1-(2-甲基-4-羥基-5-

環己基苯基)異丙基]苯、1,3-雙[1-(2-甲基-4-羥基-5-環己基苯基)異丙基]苯等。

又，於本發明之正型光阻組成物中，可進一步視需要於不會妨礙本發明之目的之範圍內添加具有相容性之添加物，例如：用以防止光暈之紫外線吸收劑，例如4-二甲基胺基-2',4'-二羥基二苯甲酮、5-胺基-3-甲基-1-苯基-4-(4-羥基苯基偶氮)吡唑、4-二甲基胺基-4'-羥基偶氮苯、4-二乙基胺基-4'-乙氧基偶氮苯、4,4'-二乙基胺基偶氮苯、薑黃素等；或者用以防止條痕之界面活性劑，例如Fluorad FC-430、FC431(商品名，住友3M(股)製造)，F Top EF122A、EF122B、EF122C、EF126(商品名，Tohchem Products(股)製造)，Megafac R-08(大日本油墨化學工業(股)製造)等氟系界面活性劑等。

本發明之正型光阻組成物較好的是將上述(A)成分、(B)成分及(C)成分，或(D)成分及(C)成分，以及視需要添加之上述各種添加成分溶解於適當之溶劑中，以溶液之形態來使用。

作為此種溶劑之例，可列舉先前之正型光阻組成物中所使用的溶劑，例如可列舉：丙酮、甲基乙基酮、環己酮、甲基異戊酮、2-庚酮等酮類；乙二醇、丙二醇、二乙二醇、乙二醇單乙酸酯、丙二醇單乙酸酯、二乙二醇單乙酸酯或者該等之單甲醚、單乙醚、單丙醚、單丁醚或單苯醚等多元醇類以及其衍生物；二噁烷等環式醚類；以及乳酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙

酯、甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯等酯類。該等可單獨使用，亦可將兩種以上混合使用。特別好的是丙酮、甲基乙基酮、環己酮、甲基異戊酮、2-庚酮等酮類；乳酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯等酯類。

溶劑可單獨使用，亦可將兩種以上之溶劑組合使用。

例如於使用旋塗法，欲獲得例如 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上之膜厚時，該等溶劑之使用量較好的是使正型光阻組成物之固體成分濃度在 $20\sim 65$ 質量%之範圍內。若固體成分濃度小於 20 質量%，則存在難以獲得膜厚為例如 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上之厚膜之情形，若大於 65 質量%，則存在組成物之流動性下降，操作變困難，以旋塗法難以獲得均勻之光阻膜之情形。

例如以通常之方僅將上述各成分混合、攪拌，即可製備本發明之正型光阻組成物，亦可視需要使用溶解器、均質機、三輥研磨機等分散機來使上述各成分分散、混合，從而製備本發明之正型光阻組成物。又，於加以混合後，可進一步使用篩網、膜濾器等進行過濾。

本發明之正型光阻組成物適於在載體上形成 $3\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ 、更好的是 $5\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 、進而更好的是 $8\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ 之膜厚的厚膜光阻層。

[附有感光性膜之基板之製造方法]

以下例示本發明之附有感光性膜之基板之製造方法的較佳之一例。

使用旋轉器等將本發明之正型光阻組成物、以及視需

要之各種添加成分溶解於如上所述的適當之溶劑中的溶液塗佈於 Si、Cu、Au 等基板上，加以乾燥，於基板上形成感光層。

[光阻圖案之形成方法]

於附有感光性膜之基板的感光性膜上配置所需之光罩圖案。繼而，使用發出波長為 365 nm 附近之光的光源，例如低壓水銀燈、高壓水銀燈、超高壓水銀燈，經由該光罩圖案進行曝光。繼而，視需要進行 PEB（曝光後加熱）處理，進行將該基板浸漬於顯影液，例如 1~10 質量%氫氧化四甲基銨（TMAH）水溶液等鹼性水溶液中之操作等，以溶解除去曝光部，藉此可獲得忠於光罩圖案之圖像。

[實施例]

以下，使用實施例來具體說明本發明。

（合成例 1）

[鹼溶性酚醛清漆樹脂之合成]

於具備攪拌裝置、溫度計、熱交換器的 3 L 之四口燒瓶中，相對於 1000 質量份之將間甲酚與對甲酚以莫耳比（間甲酚：對甲酚）為 60：40 之比例混合所得的酚類，添加 465 質量份之 37%福馬林水溶液、2 質量份之草酸，於回流下反應 4 小時。其後，於常壓下脫水，直至內部達到 170℃，進而於 70 torr 之減壓下脫水、脫單體直至達到 200℃，獲得 850 質量份之質量平均分子量為 5900 之酚醛清漆型酚樹脂。

(合成例 2)

[鹼溶性酚醛清漆樹脂之所有羥基的 4.5 莫耳%被 1,2-萘醌二疊氮-5-磺醯基取代的感光劑之合成]

將 50 g 合成例 1 中所獲得之酚醛清漆型酚樹脂、以及 4 g 之 1,2-萘醌二疊氮-5-磺醯氯 (0.015 莫耳) 裝入至具備溫度計、攪拌機、滴液漏斗之 1 L 之三口燒瓶中，於其中添加 162 g 二噁烷並使其溶解後，自滴液漏斗添加 3.0 g 三乙胺 (0.030 莫耳)，於室溫持續攪拌 1 小時。

其後，添加 1.63 g 鹽酸 (0.045 莫耳)，進而於室溫持續攪拌 30 分鐘後，進行過濾分離，藉此獲得紅褐色液體。

一面攪拌一面將該液體添加至裝有 1 L 純水之 2 L 燒杯中，析出沈澱物，獲得所有酚性羥基之 3.8 莫耳%被 1,2-萘醌二疊氮磺醯基取代的酚醛清漆樹脂。

(合成例 3)

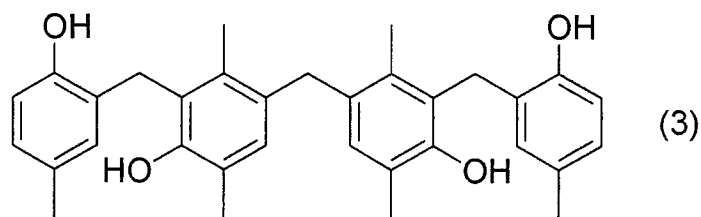
[化學式 (3) 之化合物的羥基之 2 莫耳被 1,2-萘醌二疊氮-5-磺醯氯取代的感光劑之合成]

將 50 g 化學式 (3) 之化合物、以及 56.92 g 之 1,2-萘醌二疊氮-5-磺醯氯 (0.212 莫耳) 裝入至具備溫度計、攪拌機、滴液漏斗的 1 L 之三口燒瓶中，於其中添加二噁烷 267 g 並使其溶解後，一面注意溫度之迅速上升一面自滴液漏斗滴加 42.4 g 三乙胺 (0.424 莫耳)，然後於室溫持續攪拌 1 小時。

其後，添加 23.2 g 鹽酸 (0.636 莫耳)，進而於室溫攪拌 30 分鐘後，進行過濾分離，藉此獲得紅褐色液體。

一面攪拌一面將該液體添加至裝有 1 L 純水的 2 L 燒杯中，析出沈澱物，獲得目標感光劑。

[化 8]



(合成例 4)

[鹼溶性丙烯酸系樹脂之合成]

以氮氣置換具備攪拌裝置、回流器、溫度計、滴液槽的燒瓶之後，裝入 200 g 作為溶劑之丙二醇甲醚乙酸酯。一面攪拌一面使溶劑之溫度上升至 80℃，於滴液槽中裝入 0.5 g 之 2,2'-偶氮二異丁腈、130 g 丙烯酸 2-甲氧基乙酯、50.0 g 甲基丙烯酸苄酯、20.0 g 丙烯酸作為聚合觸媒，攪拌直至聚合觸媒溶解。其後，以 3 小時將該溶液均勻滴加至燒瓶內，繼而於 80℃ 進行 5 小時聚合，然後冷卻至室溫，獲得鹼溶性丙烯酸系樹脂。

[實施例 1]

將 55 質量份下述 (A) 成分、15 質量份下述 (B) 成分、10 質量份下述 (C) 成分以及 20 質量份作為其他成分之靈敏度改善劑，溶解於丙二醇單乙醚乙酸酯中，使上述

固體成分之濃度成為 45 質量%。使用膜濾器過濾所得之溶液，製備正型光阻組成物。

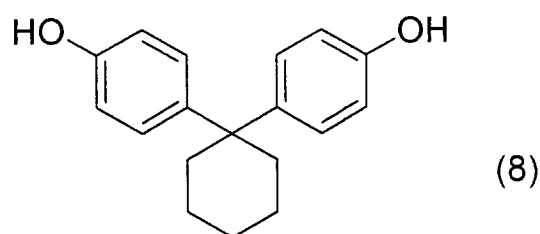
(A) 成分：合成例 1 之鹼溶性酚醛清漆樹脂

(B) 成分：合成例 3 之感光劑

(C) 成分：甘油三乙酸酯

靈敏度改善劑：下述化學式 (8) 所表示之化合物

[化 9]



[實施例 2]

將 5 質量份下述 (A) 成分、65 質量份下述 (B) 成分、10 質量份下述 (C) 成分以及 20 質量份作為其他成分之靈敏度改善劑溶解於丙二醇單乙醚乙酸酯中，使上述固體成分之濃度成為 45 質量%，以與實施例 1 相同之方式來製備正型光阻組成物溶液。

(A) 成分：合成例 1 之鹼溶性酚醛清漆樹脂

(B) 成分：合成例 2 之感光劑

(C) 成分：甘油三乙酸酯

靈敏度改善劑：上述化學式 (8) 所表示之化合物

[實施例 3]

將 70 質量份下述 (D) 成分、10 質量份下述 (C) 成

分以及 20 質量份作為其他成分之靈敏度改善劑溶解於丙二醇單乙醚乙酸酯中，使上述固體成分之濃度成為 45 質量%，以與實施例 1 相同之方式製備正型光阻組成物。

(D) 成分：合成例 2 之感光劑

(C) 成分：甘油三乙酸酯

靈敏度改善劑：上述化學式 (8) 所表示之化合物

[比較例 1]

將 65 質量份下述 (A) 成分、15 質量份下述 (B) 成分以及 20 質量份作為其他成分之靈敏度改善劑溶解於丙二醇單乙醚乙酸酯中，使上述固體成分之濃度成為 45 質量%，以與實施例 1 相同之方式製備正型光阻組成物。

(A) 成分：合成例 1 之鹼溶性酚醛清漆樹脂

(B) 成分：合成例 3 之感光劑

靈敏度改善劑：上述化學式 (8) 所表示之化合物

[比較例 2]

將 50 質量份下述 (A) 成分、15 質量份下述 (B) 成分、15 質量份代替 (C) 成分之 (C') 成分、以及 20 質量份作為其他成分之靈敏度改善劑溶解於丙二醇單乙醚乙酸酯中，使上述固體成分之濃度成為 45 質量%，以與實施例 1 相同之方式製備正型光阻組成物。

(A) 成分：合成例 1 之鹼溶性酚醛清漆樹脂

(B) 成分：合成例 3 之感光劑

(C') 成分：水楊酸苄酯

靈敏度改善劑：上述化學式 (8) 所表示之化合物

[比較例 3]

將 50 質量份下述 (A) 成分、15 質量份下述 (B) 成分、15 質量份代替 (C) 成分之 (C'') 成分、以及 20 質量份作為其他成分之靈敏度改善劑溶解於丙二醇單乙醚乙酸酯中，使上述固體成分之濃度成為 45 質量%，以與實施例 1 相同之方式製備正型光阻組成物。

(A) 成分：合成例 1 之鹼溶性酚醛清漆樹脂

(B) 成分：合成例 3 之感光劑

(C'') 成分：合成例 4 之鹼溶性丙烯酸系樹脂

靈敏度改善劑：上述化學式 (8) 所表示之化合物

以如下方法來求出實施例 1~3 及比較例 1~3 中所得的正型光阻組成物之各物性。將其結果示於表 1。

(1) 剖面形狀之評價

使用旋轉器將正型光阻組成物塗佈於 Cu 基板上，將其於熱板上以 100℃ 乾燥 240 秒，獲得厚度為 10 μm 之光阻膜。

繼而，經由描繪有特定遮光圖案的光罩，使用縮小投影曝光裝置 NSR-2005i10D (Nikon 公司製造， $\text{NA}=0.50$) 對該膜曝光 0.5~3 秒，以使光罩尺寸為 5 μm 之線及間隙以與光罩尺寸一致的方式曝光至光阻膜上。

繼而，作為顯影操作，將 23℃ 之 2.38 質量%氫氧化四甲基銨 (TMAH) 水溶液應用於基板上，保持 60 秒，然後利用旋轉器之旋轉甩除該水溶液。

重複 3 次該顯影操作後，水洗 30 秒，加以乾燥，以

SEM(掃描型電子顯微鏡, scanning electron microscope) 照片觀察所獲得之圖案形狀, 將間隙圖案之底部之寬度(B) 相對於間隙圖案之上部之寬度(T) 的比例(B/T) 為 $0.90 \leq (B/T) \leq 1.0$ 的圖案形狀表示為 $\bigcirc$, 將 $0.80 \leq (B/T) < 0.90$ 的圖案形狀表示為 $\triangle$, 將 $0.8 > (B/T)$ 、以及 $1.0 < (B/T)$ 的圖案形狀表示為 $\times$ 。

(2) 解像性評價

將 EOP (使用光罩尺寸為 $5.0 \mu\text{m}$ 之 L&S 光罩, 可曝光成與光罩尺寸一致的曝光量) 中, 圖案底部分離之最小光罩尺寸 (μm) 作為極限解像度。

(3) 柔軟性 (抗龜裂性) 評價

使用旋轉器, 以 $1 \mu\text{m}$ 之間隔將正型光阻組成物塗佈於四塊基板上, 且使膜厚為 $8 \mu\text{m}$ 至 $11 \mu\text{m}$ 。於熱板上以 120°C 對該等加熱 4 分鐘後, 於調整成 23°C 之不鏽鋼台上急遽冷卻, 觀察光阻表面。

其結果, 將膜厚為 $8 \mu\text{m}$ 且表面產生有龜裂的光阻膜表示為 $\times\times$, 將膜厚為 $9 \mu\text{m}$ 且表面產生有龜裂的光阻膜表示為 $\times$, 將膜厚為 $10 \mu\text{m}$ 以上且表面產生有龜裂的光阻膜表示為 $\triangle$, 將膜厚為 $11 \mu\text{m}$ 且表面產生有龜裂的光阻膜表示為 $\bigcirc$, 將膜厚為 $11 \mu\text{m}$ 但未產生龜裂的光阻膜表示為 $\odot$ 。

[表 1]

	剖面形狀	解像性	柔軟度
實施例 1	△	3 μm	◎
實施例 2	○	1.5 μm	◎
實施例 3	○	1.5 μm	◎
比較例 1	△	3 μm	××
比較例 2	△	3 μm	△
比較例 3	×	5 μm	◎

由該等結果可知，於 (A) 成分及 (B) 成分中，調配有作為 (C) 成分的一部分或全部羥基經有機酸酯化所得的多元醇之酯的本發明之正型光阻組成物；以及於 (D) 成分中調配有作為 (C) 成分的一部分或全部羥基經有機酸酯化所得的多元醇之酯的本發明之正型光阻組成物，其剖面形狀及解像性優異，且柔軟性優異，即便於膜厚為 11 μm 時亦不會產生龜裂。

由未使用作為 (C) 成分的本發明之一部分或全部羥基經有機酸酯化所得的多元醇之酯的調配物 (比較例 1)、使用水楊酸苄酯代替 (C) 成分的調配物 (比較例 2)、以及使用丙烯酸系樹脂代替 (C) 成分的調配物 (比較例 3)，並無法獲得剖面形狀、解像性及柔軟性 (抗龜裂性) 均優異的正型光阻組成物。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

五、中文發明摘要：

本發明提供一種具有高解像性，可形成難以產生龜裂、且側壁的垂直性良好的光阻圖案之正型光阻組成物、以及附有感光性膜之基板。

本發明係一種含有 (A) 鹼溶性酚醛清漆樹脂、(B) 感光劑、及 (C) 一部分或全部羥基經有機酸酯化所得的多元醇之酯的正型光阻組成物；含有 (D) 所有酚性羥基之一部分氫原子被 1,2-萘醌二疊氮磺醯基取代的鹼溶性酚醛清漆樹脂、及 (C) 一部分或全部羥基經有機酸酯化所得的多元醇之酯的正型光阻組成物；以及將使用上述正型光阻組成物而形成之感光性膜形成在基板上所得的附有感光性膜之基板。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種正型光阻組成物，其含有（A）鹼溶性酚醛清漆樹脂、（B）感光劑、以及（C）一部分或全部羥基經有機酸酯化所得的多元醇之酯。
2. 如申請專利範圍第1項所述之正型光阻組成物，其中上述（B）成分係所有酚性羥基的一部分氫原子被1,2-萘醌二疊氮磺醯基取代之鹼溶性酚醛清漆樹脂。
3. 一種正型光阻組成物，其含有（D）所有酚性羥基的一部分氫原子被1,2-萘醌二疊氮磺醯基取代之鹼溶性酚醛清漆樹脂、以及（C）一部分或全部羥基經有機酸酯化所得的多元醇之酯。
4. 如申請專利範圍第1項或第3項所述之正型光阻組成物，其中上述多元醇為多元脂肪族醇。
5. 如申請專利範圍第4項所述之正型光阻組成物，其中上述多元脂肪族醇係選自甘油、乙二醇、及丙二醇中之至少一種。
6. 如申請專利範圍第1項或第3項所述之正型光阻組成物，其中上述有機酸為羧酸。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述之正型光阻組成物，其中上述羧酸係選自乙酸、丙酸、丁酸、及戊酸中之至少一種。

8. 如申請專利範圍第 1 項所述之正型光阻組成物，其中上述 (C) 成分係選自甘油單乙酸酯、甘油二乙酸酯、及甘油三乙酸酯中之至少一種。

9. 如申請專利範圍第 1 項所述之正型光阻組成物，其中上述 (C) 成分為甘油三乙酸酯。

10. 一種附有感光性膜之基板，其特徵在於：將使用如申請專利範圍第 1 項或第 3 項所述之正型光阻組成物而形成的感光性膜形成於基板上。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無