

申請日期	91.3.14
案 號	91104764
類 別	G03F 7/004

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

~~新 型~~

一、發明名稱	中 文	正性光阻組合物
	英 文	POSITIVE PHOTORESIST COMPOSITION
二、發明人 創作人	姓 名	1. 百田 淳 MAKOTO MOMOTA 2. 河邊 保雅 YASUMASA KAWABE
	國 籍	均日本 JAPAN
三、申請人	住、居所	均日本國靜岡縣榛原郡吉田町川尻4000番地 400, KAWASHIRI, YOSHIDA-CHO, HAIBARA-GUN, SHIZUOKA, JAPAN
	姓 名 (名 稱)	日商富士寫真膠片股份有限公司 FUJI PHOTO FILM CO., LTD.
	國 籍	日本 JAPAN
	住、居所 (事務所)	日本國神奈川縣南足柄市中沼210番地 210, NAKANUMA, MINAMI ASHIGARA- SHI, KANAGAWA, JAPAN
	代 表 人 姓 名	古森 重隆 SHIGETAKA KOMORI

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權日本 2001年03月16日 特願2001-076747 ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期： ，寄存號碼：

裝

訂

線

五、發明說明(1)

發明領域

本發明係關於一種用於半導體積體電路裝置、製造積體電路之光罩、印刷電路板、液晶面板及類似物之製造的正性光阻組合物。

發明背景

作為正性光阻組合物，經化學方式放大的光阻組合物係描述於美國專利案第4,491,628號及歐洲專利案第29,139號中。

經化學方式放大的正性光阻組合物係可藉在經輻射如遠紫外光線照射過的區域產生酸，並改變經活化射線照射過之區域與未經照射區域間在顯影劑中的溶解度，在基板上形成圖案之材料。

上述經化學方式放大的正性光阻組合物可粗略地分為三類，一種三成份系統，其係由一鹼性可溶樹脂、一可藉輻射的照射產生酸之化合物(光酸產生劑)及一具有酸可分解基團並抑制在鹼性可溶樹脂中解離之化合物所形成的；一種兩成份系統，其係由一具有可藉與酸反應而分解並變成鹼性可溶之基團的樹脂和一光酸產生劑所形成的；以及一種混合系統，其係由一具有可藉與酸反應而分解並變成鹼性可溶之基團的樹脂、一具有酸可分解基團之低分子量解離抑制化合物及光酸產生劑。

已知各種藉混合至少兩種樹脂(酸可分解樹脂)以改善此類經化學方式放大之正性光阻組合物之性能的技術，其中該樹脂可在酸作用下分解，因此在鹼性顯影劑中具有較高的

五、發明說明(2)

溶解度。

在歐洲特許公開專利申請案第1024406號中，描述一種藉混合一酸可分解樹脂及至少兩種光酸產生劑改善性能的技術。

但是，對抑制解析能力及尺寸精確度因圖形微小化而變差及改善PED安定性以控制尺寸變化有要求。

"PED(曝光後延遲)安定性"一詞意指已靜置在照射裝置中或塗覆器內直到照光後加熱操作開始之薄膜安定性。

發明概述

因此，本發明目的係提供一種聚焦深度及PED安定性極佳之經化學方式放大的正性光阻組合物。

考慮前文，本發明者已完成深入研究。結果，上述目的可利用一正性光阻組合物達到，因此造成本發明的完成，其中該正性光阻組合物包含一種酸可分解樹脂及至少兩種光酸產生劑。

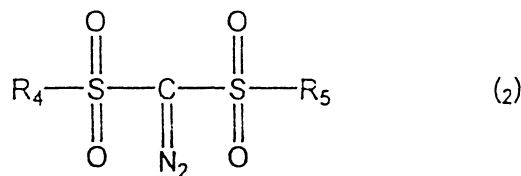
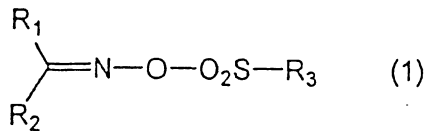
根據本發明正性光阻組合物具有下列組成：

(1) 一種正性光阻組合物，其包含：

(a) 一種可因酸的作用而分解，因此在鹼性顯影劑中具有較高溶解度的樹脂；及

(b) 至少一種可以下式(1)代表並可藉活化射線或輻射的照射產生酸之化合物，以及至少一種可以下式(2)代表並可藉活化射線或輻射的照射產生酸之化合物：

五、發明說明(3)



其中R₁與R₂各獨立地代表各具有1至16個碳原子且可具有至少一個取代基之烷基、烯基、炔基、環烷基或環烯基、各可具有至少一個取代基之芳基或雜芳基或氬基，

R₁與R₂中至少一個可與另一種式(1)所示化合物之R₁與R₂中至少一個相連結，其中該連結係經由具有2至8個碳原子且可具有至少一個取代基之伸烷基鏈、伸烯基鏈或伸炔基鏈、包含各具有至少一個取代基之伸苯基、伸呋喃基或伸噻吩基的連接鏈，或者含有-O-、-S-、-N-或-CO-之連接基，

R₃代表各具有1至16個碳原子且可具有至少一個取代基之烷基或環烷基，或可具有至少一個取代基之芳基，而且

R₄與R₅各獨立地代表各可具有至少一個取代基之烷基、環烷基或芳基。

根據本發明，可提供聚焦深度及PED安定性極佳之經化學方式放大的正性光阻組合物。

發明細節描述

本發明將更詳細描述於後。

(a) 一種可因酸的作用而分解，因此在鹼性顯影劑中具有

五、發明說明(4)

較高溶解度的樹脂((a)之樹脂)。

本案中所用的"具有可藉酸的作用分解之基團的樹脂(可稱為"酸可分解樹脂")一詞係指一種化合物，其具有一種藉導入酸可分解基團於利用單體聚合所取得之化合物中所獲得具有分子量分散度的結構，且其因酸的作用變得鹼性可溶。

具有酸可分解基團之樹脂係指一種主鏈或側鏈或其兩者這些鏈上具有此酸可分解基團之樹脂。當然，以側鏈上上具有酸可分解基團之樹脂為佳。

此種酸可分解基團如側鏈般鍵結其上之母樹脂是一種側鏈上具有-OH基或-COOH基，較佳係-R⁰-COOH基或-Ar-OH基在側鏈上之鹼性可溶樹脂。

在此，-R⁰-基代表一具有至少兩價之經取代或未經取代脂族或芳族烴，同時-Ar-基代表具有至少兩價且可具有取代基單環或多環芳族基。

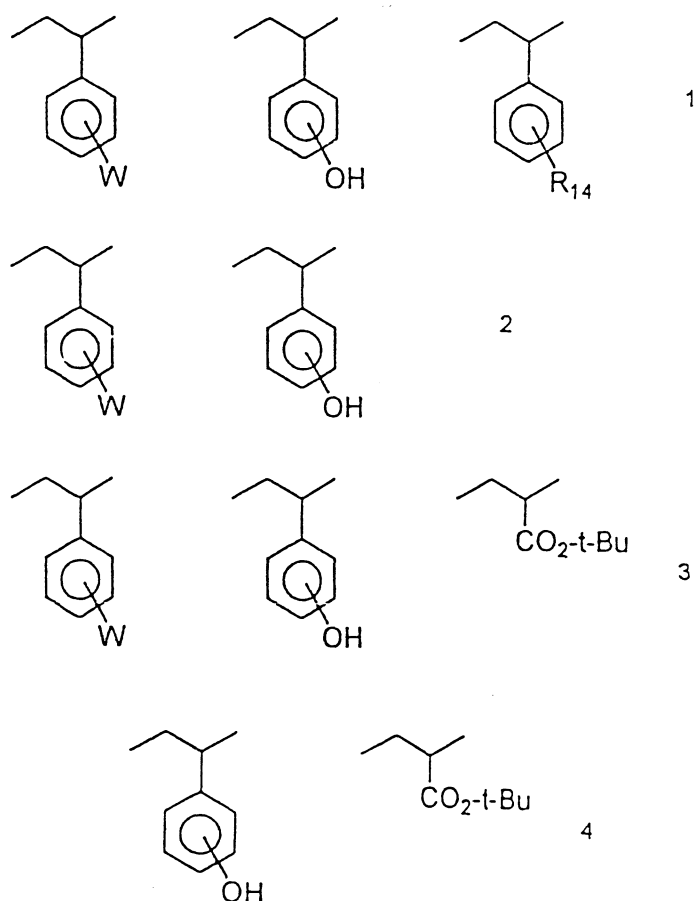
本發明中，最好以具有酚的羥基之鹼性可溶樹脂作為母樹脂。

作為本發明可使用且具有酚羥基之鹼性可溶樹脂，較佳實例為各含至少30莫耳%，較佳係50莫耳%對應於鄰-間-或對-羥基苯乙烯(其在下文中將統稱為"羥基苯乙烯")或鄰-間-或對-羥基- α -甲基苯乙烯(其在下文中將統稱為"羥基- α -甲基苯乙烯")之重複單位的共聚物或均聚物，或單位的苯核已部份被氫化的樹脂。當然，以對-羥基苯乙烯均聚物為佳。

五、發明說明(5)

可用於製備共聚物之異於羥基苯乙烯及羥基- α -甲基苯乙烯的單體實例包括丙酸酯類、甲基丙烯酸酯類、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、丙烯衛、甲基丙烯衛、馬來酸酐、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙醯氧基苯乙烯、烷氧基苯乙烯及烷基苯乙烯。在這些單體中，以苯乙烯、乙醯氧基苯乙烯及第三丁基苯乙烯為佳。

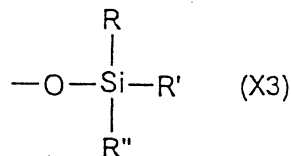
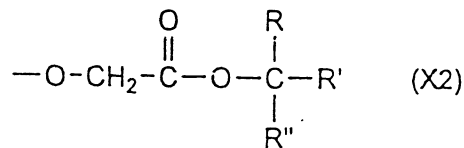
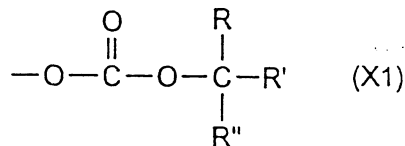
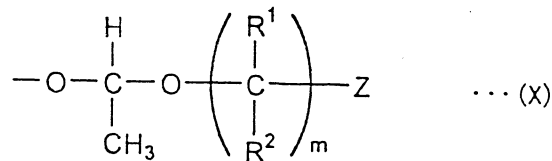
本發明中，雖然對在鹼性顯影劑中的溶解度可被增加的樹脂(a)範圍無限制，但可使用下列樹脂：



五、發明說明(6)

上式中，W代表一酸可分解基團， R^{14} 代表一惰性基。

W之酸可分解基團的實例包括下面所描述式(X)、(X1)、(X2)及(X3)之基團，其中以這些式(X)基團為佳。



在式(X)中， R^1 與 R^2 可為相同或不同，各獨立地代表氫原子或可具有取代基之烷基或環烷基，

Z代表可具有取代基之 C_{1-10} 烷基或環烷基，且

m代表一個1至20的整數。

在式(X1)至(X3)中，R、 R' 及 R'' 可為相同或不同，且各獨立地代表可具有取代基之 C_{1-12} 烷基，或

R' 與 R'' 可彼此結合形成一個3-至12-員環。

五、發明說明(7)

在式(X)中， R^1 與 R^2 可為相同或不同且各獨立地代表氫原子或可具有取代基之烷基或環烷基。

作為 R^1 與 R^2 之烷基可為線性或經分枝。作為線性烷基，較佳係線性 C_{1-30} 烷基，以線性 C_{1-20} 烷基為最佳。實例包括甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基及正癸基。

作為經分枝烷基，較佳係經分枝 C_{1-30} 烷基，以經分枝 C_{1-20} 烷基為最佳。實例包括異丙基、異丁基、第三丁基、異戊基、第三戊基、異己基、第三己基、異庚基、第三庚基、異辛基、第三辛基、異壬基及第三癸基。

作為 R^1 與 R^2 之環烷基最好是 C_{3-30} ，較佳係 C_{3-20} 環烷基，實例包括環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基及四環十二碳基。

在式(X)中，Z代表可具有取代基之 C_{1-10} 烷基或環烷基。

作為Z之烷基具有1至10個碳原子。實例包括甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、第三戊基、正己基、異己基、第三己基、正庚基、異庚基、第三庚基、正辛基、異辛基、第三辛基、正壬基、異壬基、第三壬基、正癸基、異癸基及第三癸基。

作為Z之環烷基具有3至8個碳原子。實例包括環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基及環辛基。

在式(X1)至(X3)中，R、R'及R"可為相同或不同，且各獨立地代表可具有取代基之 C_{1-12} 烷基。

五、發明說明(8)

作為R、R'及R"之烷基具有1至12個碳原子且實例包括甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、第三戊基、正己基、異己基、第三己基、正庚基、異庚基、第三庚基、正辛基、異辛基、第三辛基、正壬基、異壬基、第三壬基、正癸基、異癸基及第三癸基。

上述基團之取代基的實例包括羥基、鹵素原子(氟、氯、溴、碘)、硝基、氰基、上面所舉之烷基實例、上面所舉之環烷基實例、烷氧基如甲氧基、乙氧基、羥乙氧基、丙氧基、羥丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基及第三丁氧基、烷氧羰基如甲氧羰基及乙氧羰基、芳烷基如苯甲基、苯乙基及茴香基、鹽基如芳烷氧基、甲鹽基、乙鹽基、丁鹽基、苯甲鹽基、氰戊基及戊鹽基；鹽氧基如丁鹽氧基、上面所舉之烯基實例、烯氧基如乙烯氧基、丙烯氧基、烯丙氧基及丁烯氧基、芳氧基如苯氧基及芳氧羰基如苯甲鹽基。

這些取代基可另外具有取代基。

R^{14} 代表一不因酸的作用而分解的基團(惰性基)，更特別的是氫原子、鹵素原子、烷基、烷氧基或鹽氧基。

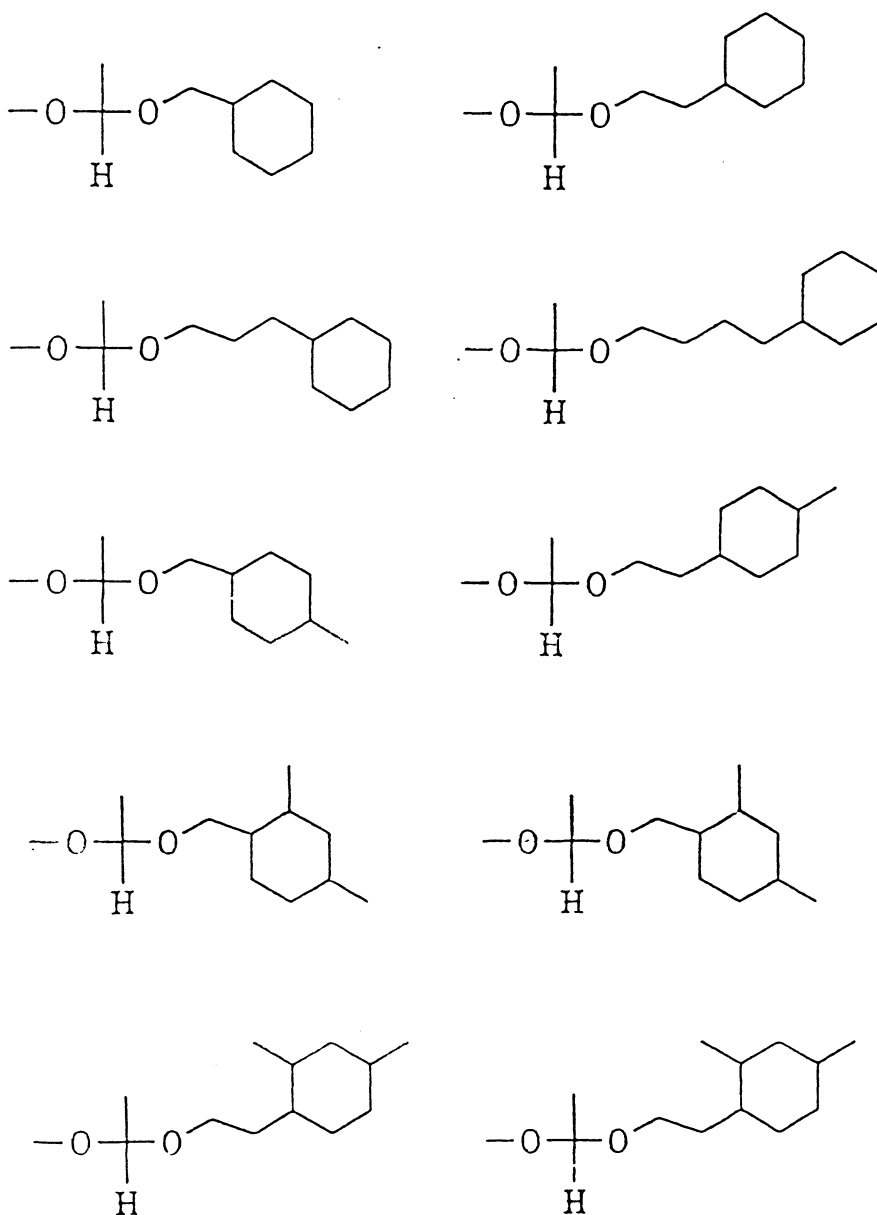
在作為 R^{14} 之惰性基中，較佳係烷基為 C_{1-4} 烷基如甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基及第三丁基。

作為烷氧基，較佳係 C_{1-4} 烷氧基如甲氧基、乙氧基、羥乙氧基、丙氧基、羥丙氧基、正丁氧基、異丁氧基及第二丁氧基。

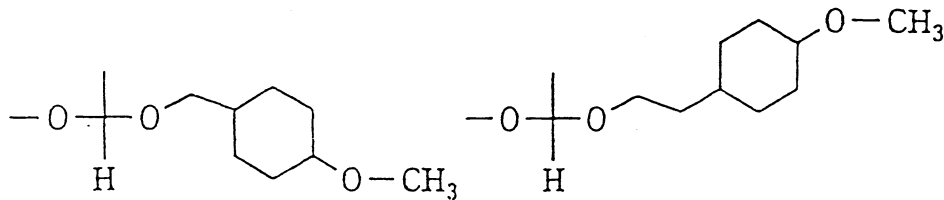
五、發明說明(9)

作為醯氧基，較佳係C₂₋₇醯氧基如乙醯氧基、丙醯氧基、丁醯氧基及苯甲醯氧基。

特別舉例說明式(X)所示基團於下，但其不限於這些實例。



五、發明說明 (10)



本發明中，任何藉酸的作用可增加其鹼性顯影能力的樹脂係可用作樹脂(a)。較佳為具有式(X)基團且可藉酸的作用而分解，並因此在鹼性顯影劑中具有較高溶解度之樹脂(該樹脂被稱為"具有式(X)基團之樹脂")。

本發明中，具有式(X)基團之重複單位(結構單位)在此種樹脂中的含量最好為5莫耳%至50莫耳%，更佳係5莫耳%至30莫耳%，以整個重複單位為基準。

本發明中，具有式(X)基團之樹脂可包含另一種如式(X)基團般之酸可分解樹脂。

具有式(X)基團之樹脂係可藉合成對應乙烯基醚，然後依已知方式以含有酚羥基之鹼性可溶樹脂與已溶於適當溶劑如四氫呋喃之對應乙烯基醚反應而製得。

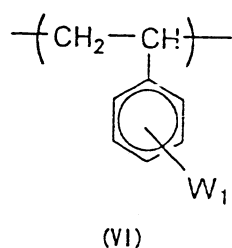
上述反應係在一般所用之酸觸媒，較佳係在酸性離子交換樹脂、氫氯酸、對-甲苯磺酸或如甲苯磺酸吡啶之鹽的存在下進行。上述對應乙烯基醚可由活性原料如氯乙基乙烯基醚藉親核性取代反應或類似反應合成得到，或利用汞或鈹作為觸媒合成得到。

或者，其可利用對應醇及乙烯基醚藉縮醛交換反應而合成得到。此反應係利用賦有取代基之醇與混入其中具有較

五、發明說明 (11)

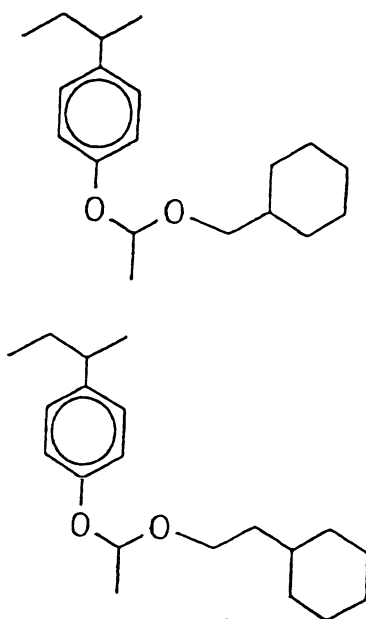
不安定之乙烯基醚，如第三丁基乙烯基醚的乙烯醚，在對-甲苯磺酸或甲苯磺酸吡錠的存在下進行，其中該醇的取代基係被導入的。

樹脂(a)，具有式(X)基團之重複單位是，例如這些下式(VI)所表示之重複單位：

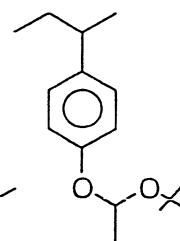
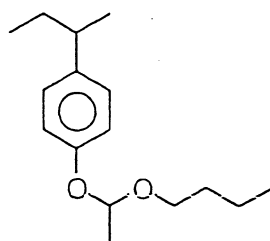
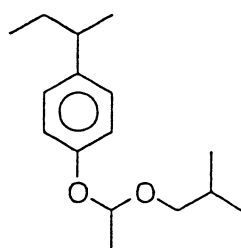
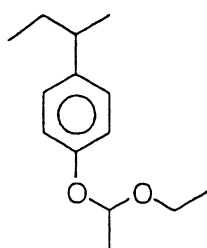
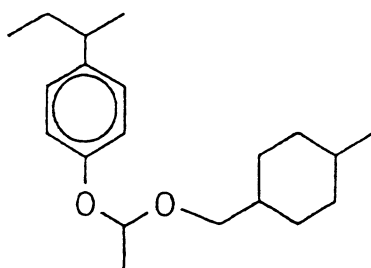
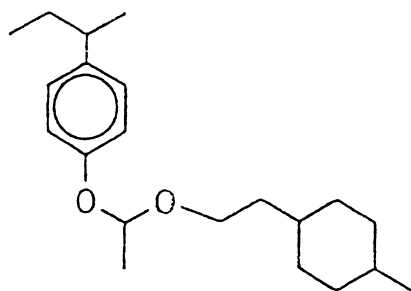
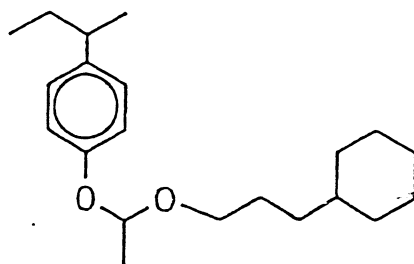


式(VI)中的取代基 W_1 代表式(X)基團。

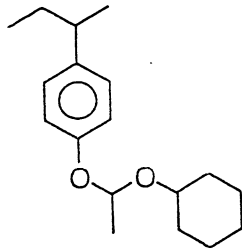
接下來，特別舉例說明式(VI)所示之結構單位於下，但其不限於這些實例。



五、發明說明(12)

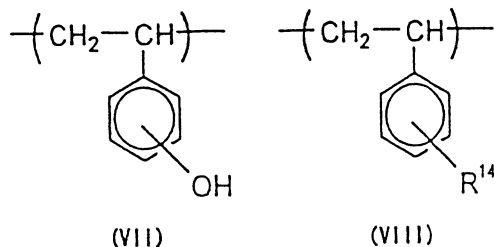


五、發明說明 (13)



作為可與式(VI)單位共聚合之較佳重複單位，可以這些式(VII)及(VIII)所示單位為例。

藉摻入這些結構單位於樹脂中，所得樹脂可藉酸的作用而分解，使其可控制其在鹼性顯影劑中的溶解度。而且，將這些結構單位導入樹脂中可賦予極佳的長方形輪廓，而且可有效地控制式(VI)所表示之結構單位量。



作為 R^{14} 之不因酸的作用而分解的基團(惰性基)是氫原子、鹵素原子、烷基、烷氧基或醯氧基。

作為 R^{14} 之惰性基，烷基實例包括 C_{1-4} 烷基如甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基及第三丁基。

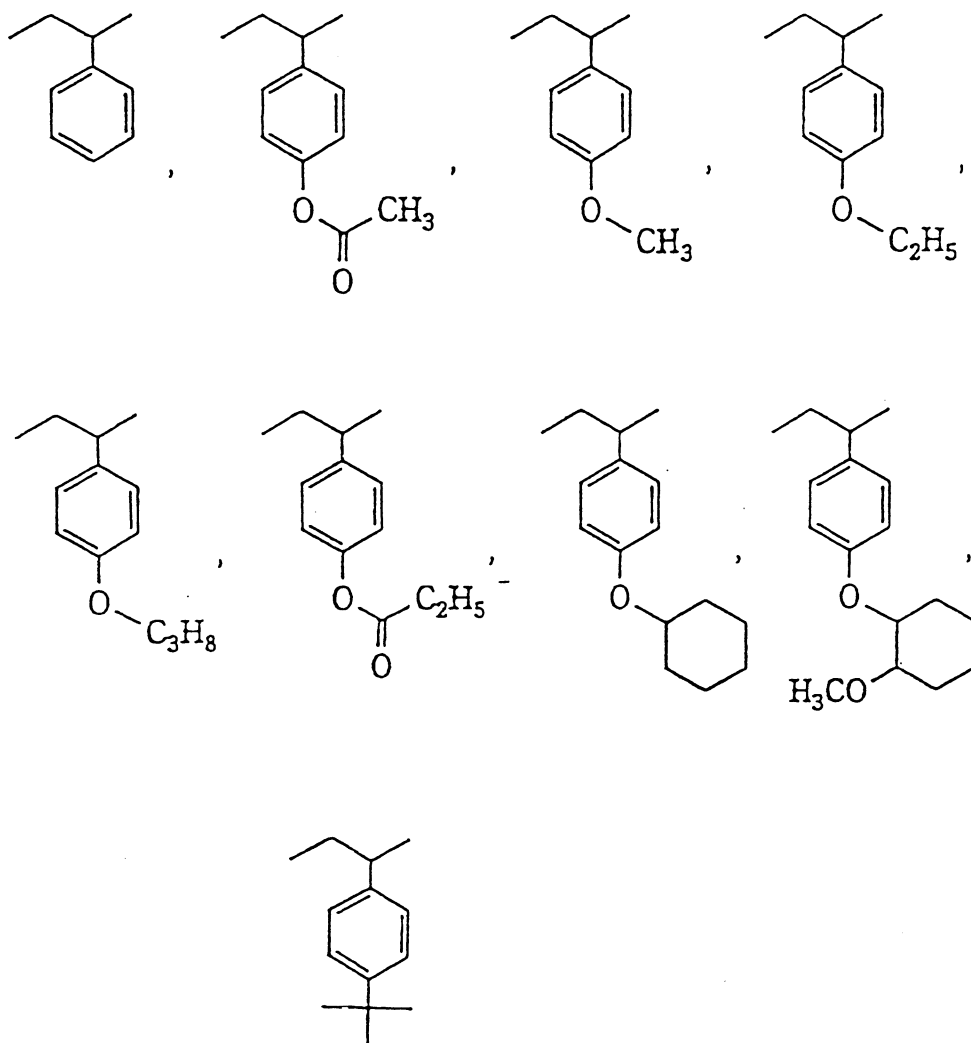
烷氧基實例包括 C_{1-4} 烷氧基如甲氧基、乙氧基、羥乙氧基、丙氧基、羥丙氧基、正丁氧基、異丁氧基及第二丁氧基。

五、發明說明 (14)

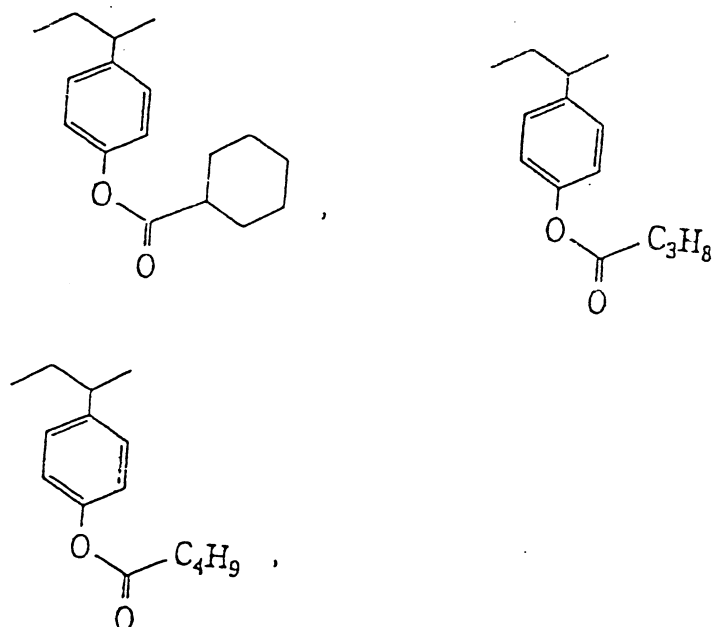
基。

醯氧基實例包括 C_{2-7} 醯氧基如乙醯氧基、丙醯氧基、丁醯氧基及苯甲醯氧基。

接下來，特別舉例說明具有式(VIII)所示結構單位之可聚合單體於下，但其不限於下面這些實例。



五、發明說明 (15)

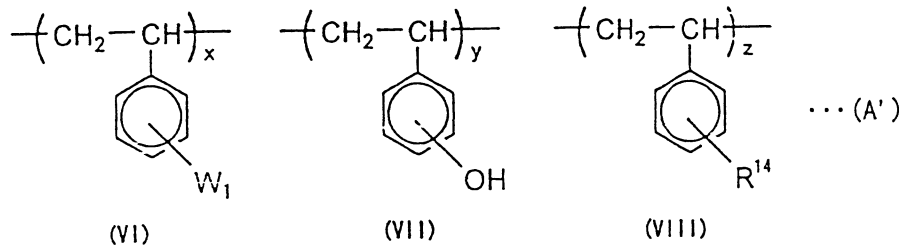


具有式(VII)或式(VIII)之結構單位的樹脂係可藉酚樹脂或其單體與酸酐在鹼的存在下反應或與對應鹵化物在鹼的存在下反應而獲得。

本發明樹脂(a)之實例包括這些式(VI)及(VII)、式(VI)、(VII)及(VIII)和式(VI)及(VII)與丙烯酸第三丁酯反應所製得之樹脂。

作為本發明樹脂(a)，以含有式(VI)、(VII)與(VIII)之結構單位的混合物(樹脂(A'))為佳。

五、發明說明 (16)



在式(VI)至(VIII)中， R^{14} 代表上述惰性基， W_1 代表式(X)所表示之基團， x 與 y 各獨立地代表1至100且 z 代表0至100，其條件為 $x + y + z = 100$ 。

在式(VI)與(VII)所形成之本發明樹脂(a)中，式(VI)重複單位之含量為至少10莫耳%，但不大於45莫耳%，較佳係至少15莫耳%，但不大於40莫耳%。

在式(VI)及(VII)之重複單位與丙烯酸第三丁酯所形成的樹脂中，式(VI)重複單位的含量為至少0莫耳%，但不大於20莫耳%，較佳係至少5莫耳%，但不大於20莫耳%；而且丙烯酸第三丁酯的含量為至少5莫耳%，但不大於25莫耳%，較佳係至少10莫耳%，但不大於20莫耳%。

本發明中，最好設定可加入樹脂(a)中之樹脂(A')之 $x : y : z$ 比例以滿足下面所描述之條件。

在 $z = 0$ 的例子中，

$$0.05 < x/(x+y) < 0.50, \text{ 較佳係 } 0.1 < x/(x+y) < 0.45$$

在 $z > 0$ 的例子中，

- (1) $0.05 < x/(x+y+z) < 0.35$
- (2) $0.005 < z/(x+y+z) < 0.25$
- (3) $x \geq z$ ，及

五、發明說明 (17)

$$(4) \quad 0.5 < x/(x+z) < 0.95,$$

更佳係，

$$(1) \quad 0.1 < x/(x+y+z) < 0.25$$

$$(2) \quad 0.01 < z/(x+y+z) < 0.15$$

$$(3) \quad x \geq z,$$

$$(4) \quad 0.5 < x/(x+y) < 0.85。$$

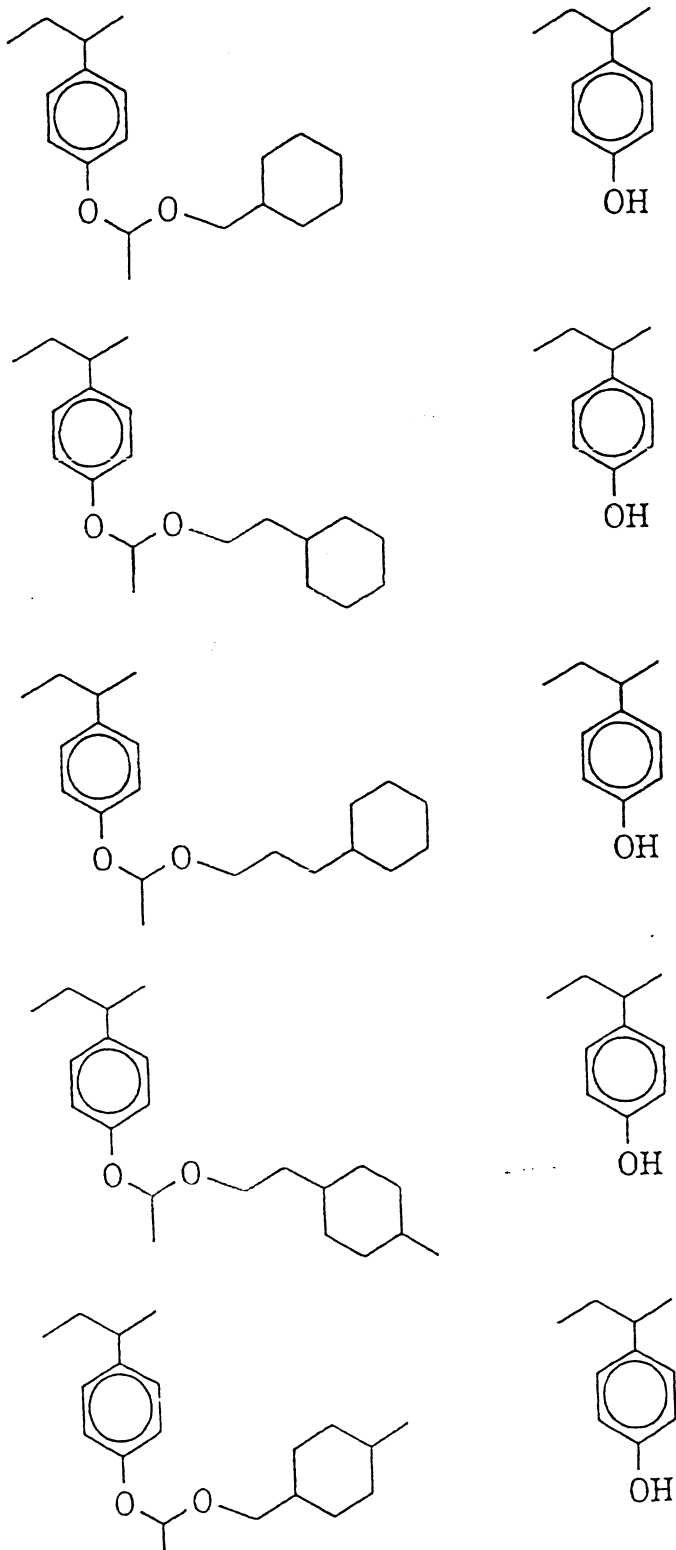
當滿足上述條件時，可改善本發明樹脂之長方形輪廓，降低顯影缺點。

可將各式(VI)、(VII)及(VIII)之重複單位及另一種可聚合單體單獨或以其兩或多種之混合物形式摻入樹脂中。

另一種適合的可聚合單體可與本發明正性光阻組合物中所含的樹脂(a)共聚合以將鹼性可溶基團如酚的羥基或羧基導入該樹脂中，因此保持其在鹼性顯影劑中良好的顯影能力。

接下來，舉例說明此種本發明樹脂(a)的特定結構，但本發明不限於此。

五、發明說明 (18)

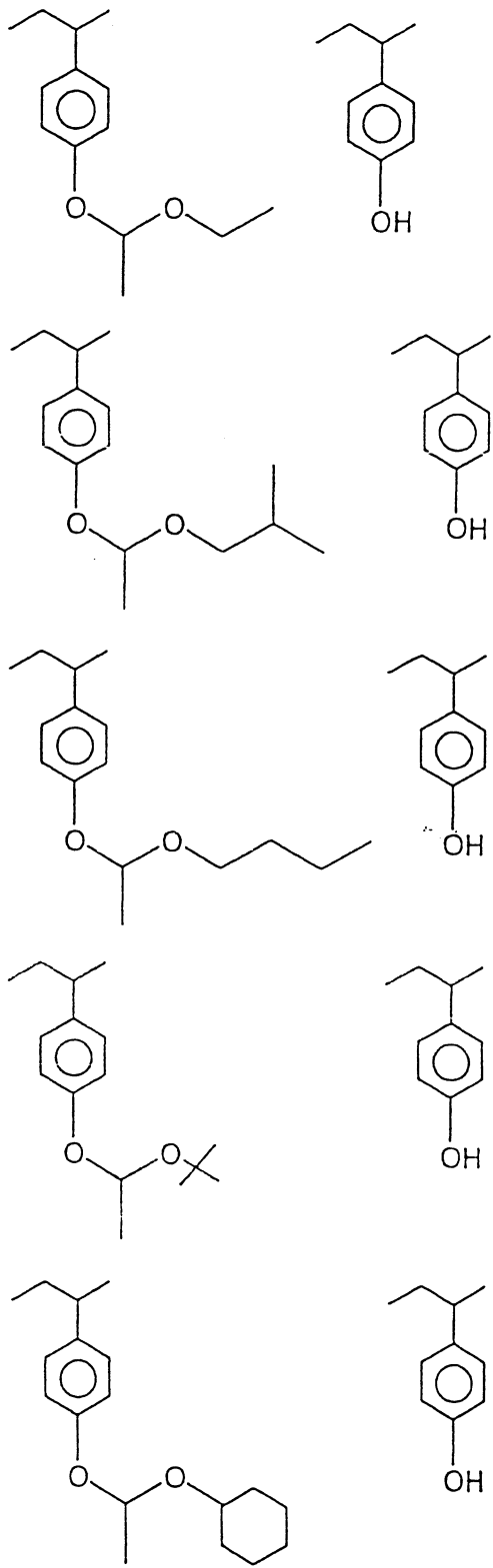


裝

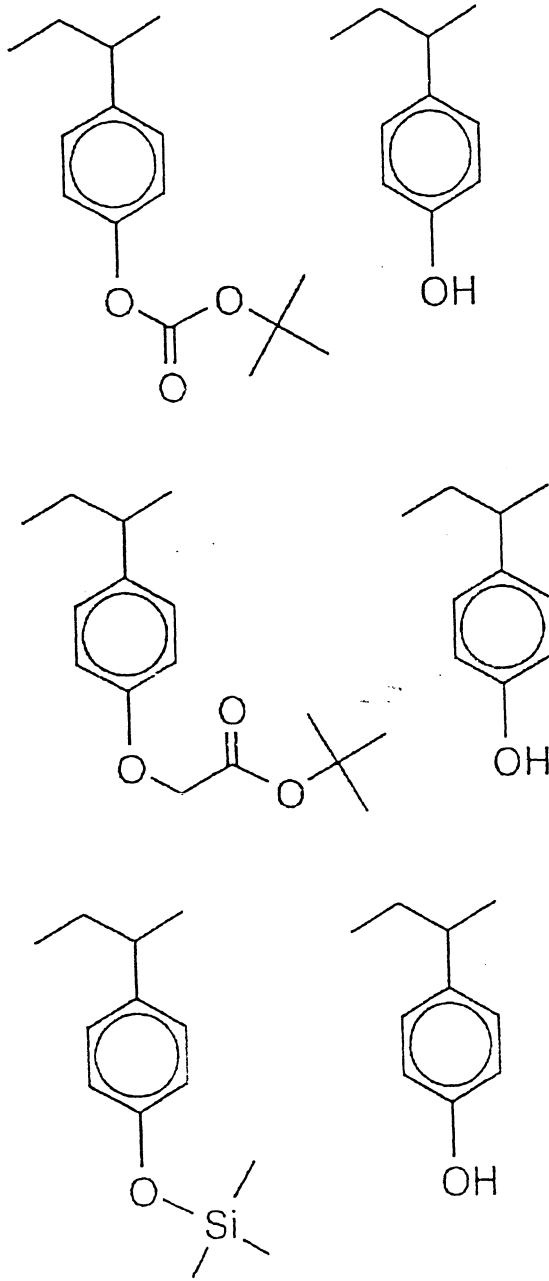
訂

線

五、發明說明 (19)

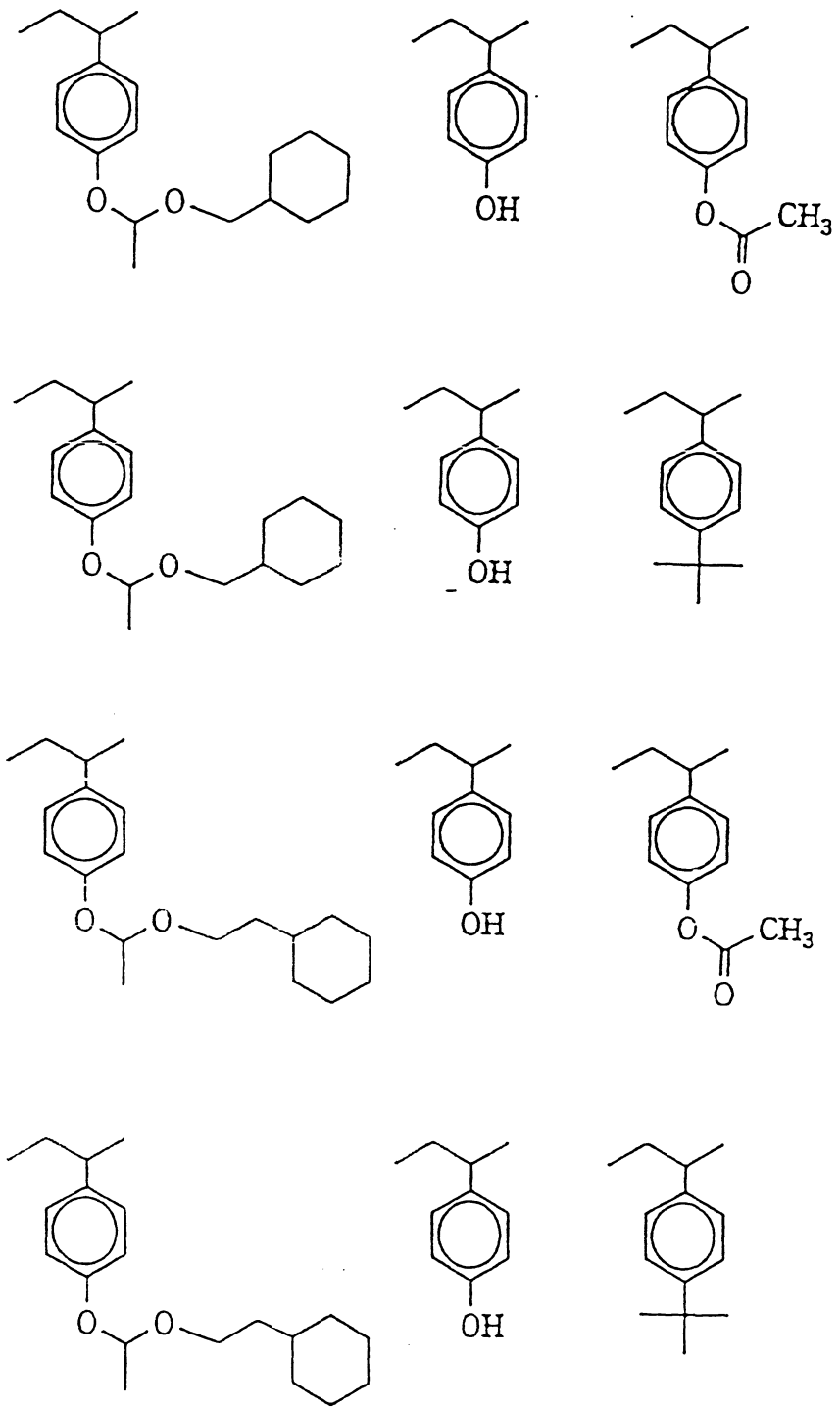


五、發明說明 (20)



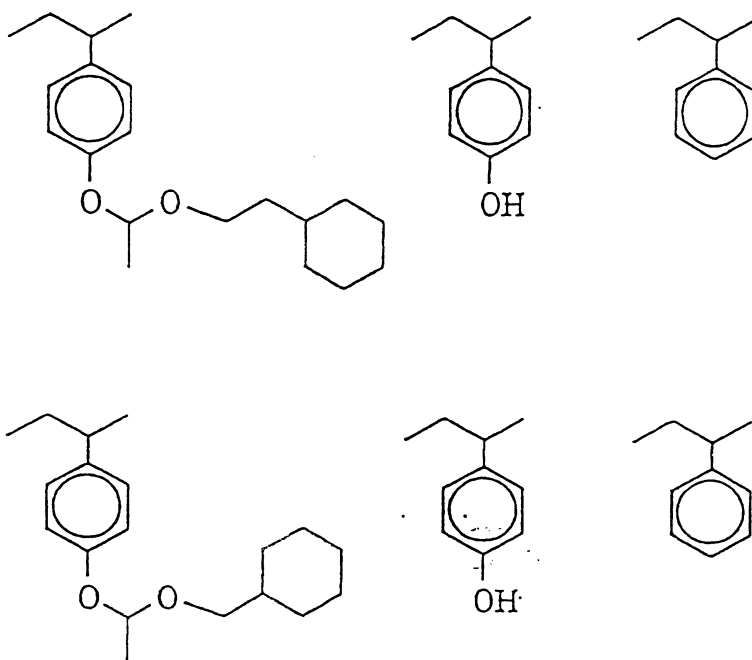
裝
訂
線

五、發明說明 (21)

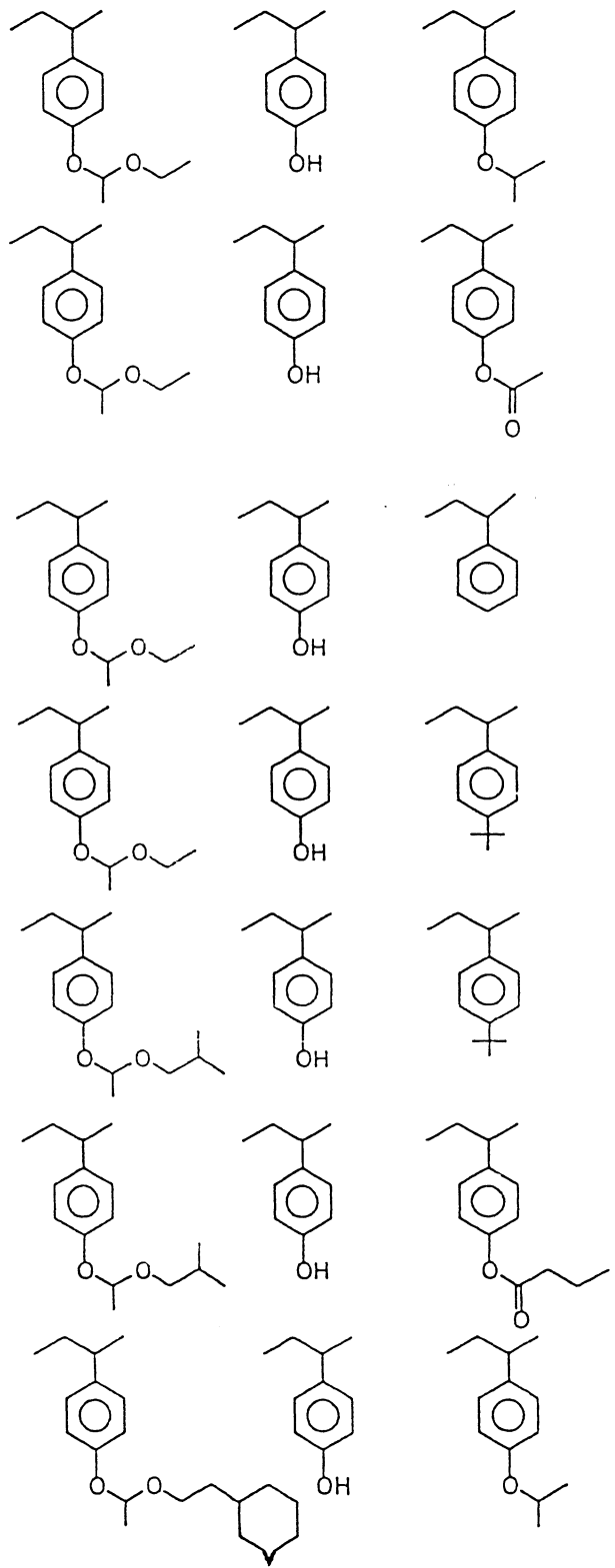


裝
訂
線

五、發明說明 (22)



五、發明說明 (23)



裝
訂
線

五、發明說明 (24)

樹脂(a)的重量平均分子量(M_w :在聚苯乙烯項)為2,000或更大,較佳係3,000至200,000,更佳係5,000至70,000。分子量分散度(M_w/M_n)最好為1.0至4.0,較佳係1.0至3.5,特別是1.0至3.0。分散度愈小,耐熱性及影像的形成愈好(圖案輪廓、散焦曝光寬容度等)。

正性光阻組合物中的樹脂(a)含量(除了塗覆溶劑)最好是50至99重量%,較佳係75至98重量%。(b)式(1)及(2)所表示可於活化射線(活化輻射)或輻射照射時產生酸的化合物(其可被稱為"光酸產生劑")。

在式(1)中, R_1 與 R_2 各獨立地代表各具有1至16個碳原子之經取代或未經取代的烷基、烯基、炔基、環烷、環烯基、芳基、雜芳基或氰基。

或者, R_1 與 R_2 可經由經取代或未經取代伸烷基鏈(具有2至8個碳原子之伸烷基)、伸烯基鏈或伸炔基鏈,或包含經取代或未經取代伸苯基、伸呋喃基、伸噻吩基、-O-、-S-、-N-或-CO-之連接基與另一種式(1)所示化合物之 R_1 或 R_2 結合。

換言之,式(1)化合物涵蓋具有兩或三個經由連接基結合之磺酸了結構的化合物。

R_3 代表具有1至16個碳原子之經取代或未經取代烷基、環烷基或芳基。

作為 R_1 、 R_2 或 R_3 之經取代或未經取代 C_{1-16} 烷基的實例包括甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第三丁基、第三戊基、正己基、正辛基、異丁基、正癸基、十一

五、發明說明(25)

碳基、十二碳基及十六碳基、三氟甲基、全氟丙基、全氟丁基、全氟第三丁基、全氟辛基、全氟十一碳基及1,1-雙三氟甲乙基。

作為 R_1 或 R_2 之經取代或未經取代烯基的實例包括烯丙基、甲代烯丙基、乙烯基、甲基烯丙基、1-丁烯基、3-丁烯基、2-丁烯基、1,3-戊二烯、5-己烯基、2-側氧基-3-戊烯基、十五烯基及7-辛烯基。

作為 R_1 或 R_2 之經取代或未經取代炔基的實例包括乙炔基、丙炔基、2-丁炔基、4-己炔基、2-辛炔基、苯基乙炔基及環己基乙炔基。

作為 R_1 、 R_2 或 R_3 之經取代或未經取代環烷基的實例包括經取代或未經取代 C_{3-8} 環烷基如環丙基、環戊基及環己基。

作為 R_1 或 R_2 之經取代或未經取代環烯基的實例包括環丁烯基、環己烯基、環戊二烯基及雙環[4.2.4]十二碳-3,7-二烯-5-基。

作為 R_1 、 R_2 或 R_3 之經取代或未經取代芳基的實例包括經取代或未經取代 C_{6-14} 芳基如苯基、甲苯基、甲氧苯基及萘基。

經取代基團之取代基實例包括烷基、環烷基、烷氧基、鹵素原子(氟原子、氯原子、碘原子)、氰基、羥基、羧基、硝基、芳氧基、烷硫基、芳烷基及下面所描述之式(1A)所表示的基團。

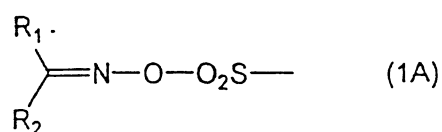
這些烷基及環烷基的意義與上述相同。

烷氧基的實例包括 C_{1-4} 烷氧基如甲氧基、乙氧基、羥乙氧

五、發明說明 (26)

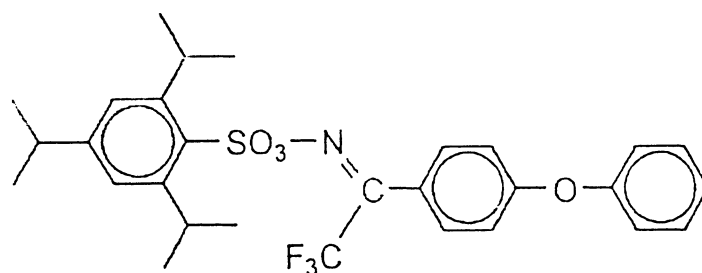
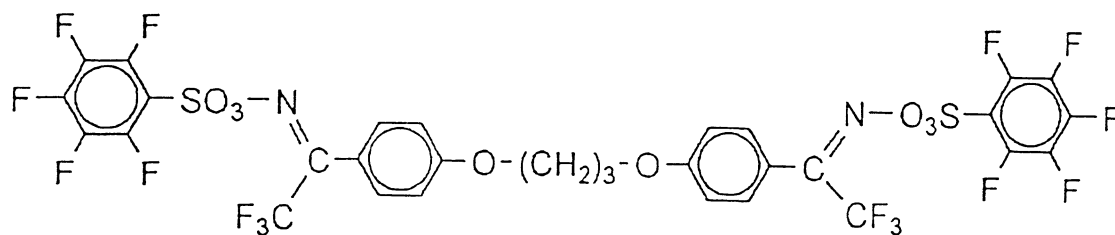
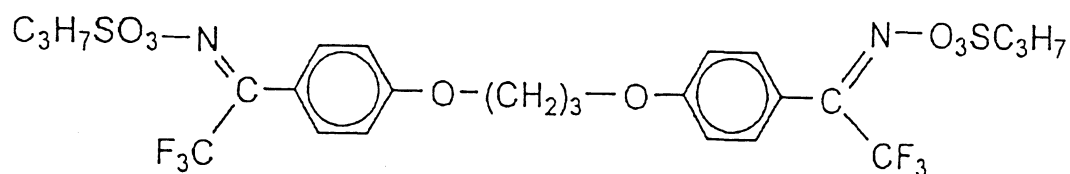
基、丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基及第三丁氧基。

芳烷基的實例包括苯甲基、萘甲基、呋喃基及噻吩基。

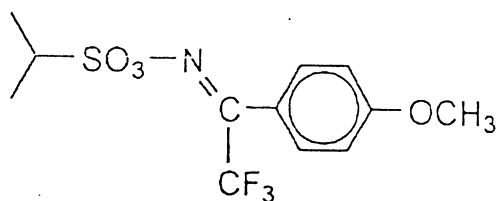
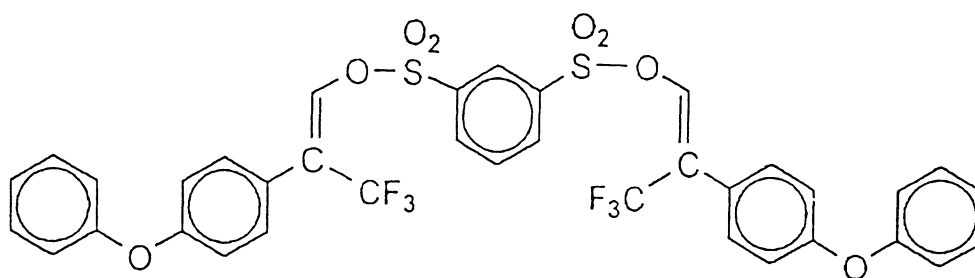
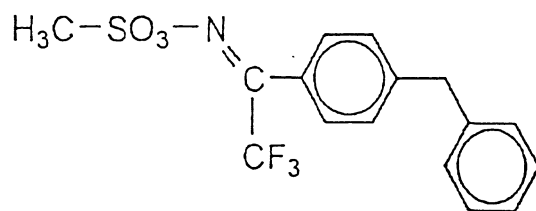
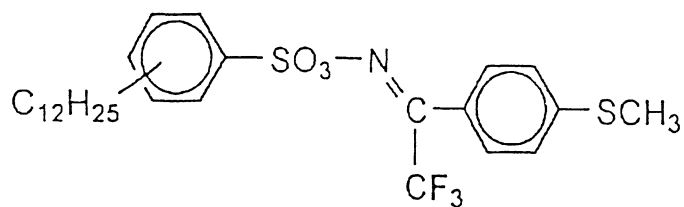
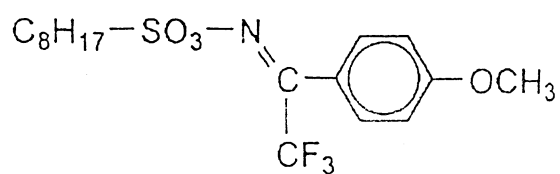
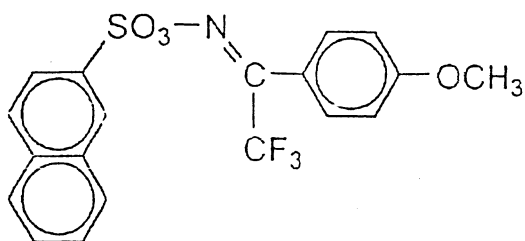


上式中， R_1 與 R_2 的意義係與式(1)中的這些相同。

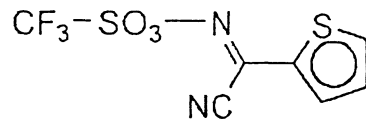
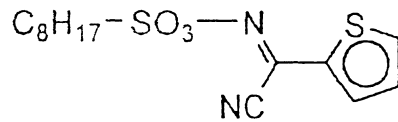
接下來，將描述式(1)所表示之化合物的特定實例，但本發明不限於此。



五、發明說明 (27)



五、發明說明 (28)



在上述式(2)中，作為 R_4 或 R_5 之經取代或未經取代烷基的實例包括 C_{1-4} 烷基如甲基、乙基、丙基、正丁基、第二丁基及第三丁基。

作為 R_4 或 R_5 之經取代或未經取代環烷基的實例包括 C_{3-8} 環烷基如環丙基、環戊基及環己基。

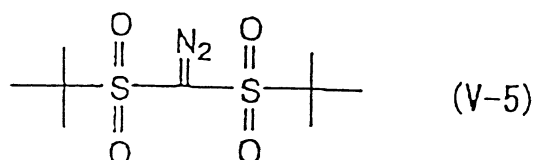
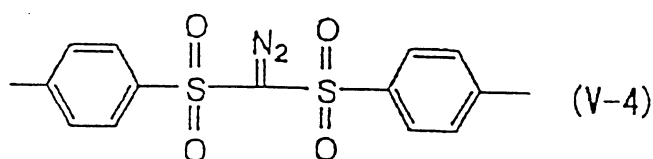
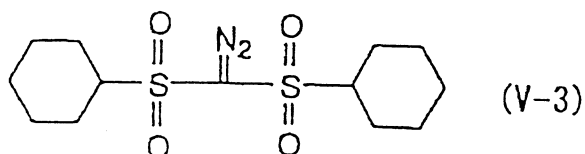
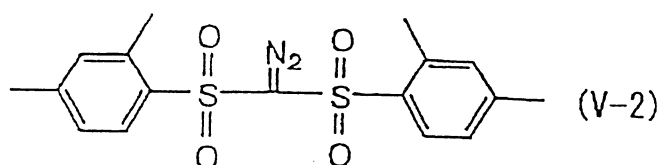
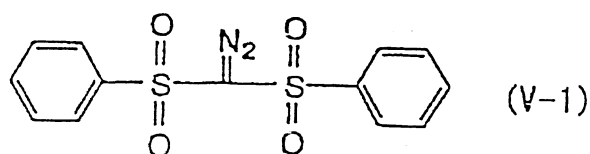
作為 R_4 或 R_5 之經取代或未經取代芳基的實例包括 C_{6-14} 芳基如苯基、甲苯基、甲氧苯基及萘基。

作為 R_4 或 R_5 之經取代或未經取代烷基、環烷基或芳基的取代基實例包括烷基、環烷基、烷氧基、鹵素原子(氟原子、氯原子、碘原子)、氰基、羥基、羧基及硝基。

這些烷基、環烷基及烷氧基的意義與上述相同。

接下來，將描述式(2)所表示之化合物的特定實例，但本發明不限於此。

五、發明說明 (29)



作為成分(b)之式(1)化合物係，例如可如S.R. Sandler & W. Karo，有機官能基製備，第3卷(Academic出版社)中所描述藉酮與羥基胺或其鹽反應獲得，或藉了化合物與目標酸鹵化物反應獲得，其中了化合物可藉"活性"亞甲基與亞硝酸或烷基二硝酸酯之亞硝化而合成得到。

式(2)化合物可藉雙磺醯基甲烷與甲苯磺醯基疊氮化物之重氮化而合成得到，該方法係由專利標號3,024,621所揭示。

五、發明說明 (30)

本發明中，可將藉活化射線或輻射的照射產生酸之式(1)化合物及藉活化射線或輻射的照射產生酸之式(2)化合物併入以作為成分(b)。

作為成分(b)，所加入式(1)化合物與式(2)化合物的莫耳比例(式(1)化合物/式(2)化合物)通常為90/10至15/85，較佳係80/20至20/80，更佳係70/30至40/60。

化合物(1)的添加量為0.5至7重量%，較佳係0.5至5重量%，更佳係1至4重量%，以組合物中的固體含量為基準。

化合物(2)的添加量為0.5至7重量%，較佳係0.5至5重量%，更佳係1至4重量%，以組合物中的固體含量為基準。

光酸產生劑(b)的添加量範圍通常係從1至40重量%，較佳係1至20重量%，更佳係1至10重量%，各以組合物中的固體含量為基準。

當光酸產生劑的添加量低於0.001重量%時，靈敏度低，然而添加量超過40重量%時，造成光阻吸收過多光，導致輪廓變差或程序限度(特別是，烘烤時)變窄。因此不偏好使用超出上述範圍的量。

本發明中，可使用另一種可藉活化射線或輻射的照射可分解並產生酸之化合物與式(1)及(2)化合物合併作為成分(b)。

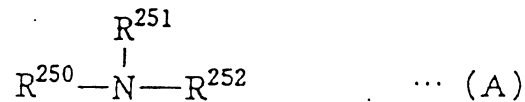
可將有機鹼性化合物用於本發明組合物中。以添加其為佳，因為其可改善儲存安定性並降低因PED所造成之線寬變動。

本發明中，最好使用鹼性比酚強之化合物作為有機鹼性

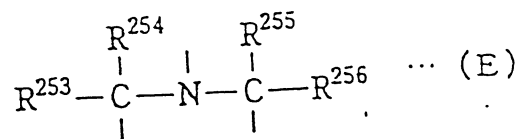
五、發明說明 (31)

化合物。當然，以含氮鹼性化合物為佳。

可以式(A)至(E)所表示之結構作為較佳化學環境。



其中 R^{250} 、 R^{251} 及 R^{252} 可為相同或不同，且各獨立地代表氮原子、 C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 胺烷基、 C_{1-6} 羥烷基或經取代或未經取代的 C_{6-20} 芳基，或 R^{251} 與 R^{252} 可彼此結合以形成一個環。



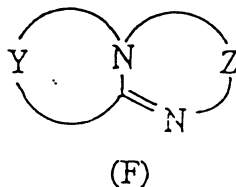
其中， R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及 R^{256} 可為相同或不同，且各獨立地代表 C_{1-6} 烷基。

更佳係以含氮環狀化合物(其可被稱為"環狀胺化合物")，或分子中具有至少兩個處於不同化學環境之氮原子的含氮鹼性化合物作為有機鹼性化合物。

該環狀胺化合物最好具有一多環結構。環狀胺化合物之

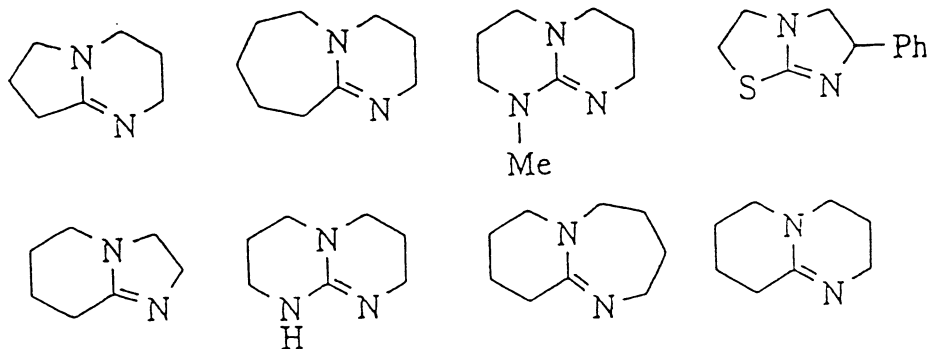
五、發明說明 (32)

較佳特定實例包括下式(F)所表示之化合物：



其中Y與Z各獨立地代表線性、經分枝或環狀伸烷基，其可包含雜原子或可具有取代基。

在上述式中，雜原子實例包括氮、硫及氧。伸烷基最好具有2至10個，更佳係2至5個碳原子。伸烷基之取代基實例包括鹵素原子及經鹵素取代之烷基以及C₁₋₆烷基、芳基及烯基。式(F)化合物之特定實例包括下列化合物。



當然，以1,8-二吡雙環[5.4.0]十一碳-7-烯及1,5-二吡雙環[4.3.0]壬-5-烯為特佳。

作為分子中具有至少兩個處於不同化環境之氮原子的含氮鹼性化合物此鹼性化合物之特佳實例為含有經取代或未經取代胺基及氮原子之環狀結構的化合物及含烷胺基之化

五、發明說明 (33)

合物。較佳特定實例包括經取代或未經取代之胍、經取代或未經取代之胺基吡啶、經取代或未經取代之胺烷基吡啶、經取代或未經取代之胺基吡咯啶、經取代或未經取代之吡啶、經取代或未經取代之吡啶啉、經取代或未經取代之吡啶、經取代或未經取代之嘧啶、經取代或未經取代之嘌呤、經取代或未經取代之咪啶啉、經取代或未經取代之吡啶、經取代或未經取代之六氫吡啶、經取代或未經取代之胺基嗎福啉、經取代或未經取代之胺烷基嗎福啉。這些化合物之較佳取代基包括胺基、胺烷基、烷基胺基、胺芳基、芳胺基、烷基、烷氧基、醯基、醯氧基、芳基、芳氧基、硝基、羥基及氰基。

有機鹼性化合物之特佳實例包括胍、1,1-二甲基胍、1,1,3,3-四甲基胍、2-胺基吡啶、3-胺基吡啶、4-胺基吡啶、2-二甲胺基吡啶、4-二甲胺基吡啶、2-二乙胺基吡啶、2-(胺甲基)吡啶、2-胺基-3-甲基吡啶、2-胺基-4-甲基吡啶、2-胺基-5-甲基吡啶、2-胺基-6-甲基吡啶、3-胺乙基吡啶、4-胺乙基吡啶、3-胺基吡咯啶、六氫吡啶、N-(2-胺乙基)六氫吡啶、N-(2-胺乙基)六氫吡啶、4-胺基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶、4-六氫吡啶基六氫吡啶、2-亞胺基六氫吡啶、1-(2-胺乙基)吡咯啶、吡啶、3-胺基-5-甲基吡啶、5-胺基-3-甲基-1-對-甲苯基吡啶、吡啶、2-(胺甲基)-5-甲基吡啶、嘧啶、2,4-二胺基嘧啶、4,6-二羥基嘧啶、2-吡啶啉、3-吡啶啉、N-胺基嗎福啉、N-(2-胺乙基)嗎福啉、三甲基咪啶、三苯基咪啶及甲基二苯基咪啶。但是，可用於

五、發明說明 (34)

本發明之有機鹼性化合物不限於此。

這些含氮鹼性化合物可單獨或合併使用。以100重量份數之正型光阻組合物(排除溶劑)為基準，含氮鹼性化合物之量通常為0.001至10重量%，較佳係0.01至5重量%。

用量低於0.001重量份數無法引起上述作用，然而用量超過10重量份數導致靈敏度降低或未照光區域的顯影能力變差。

在本發明經化學方式放大的光阻組合物中，若希望可摻入界面活性劑、染料、顏料、塑化劑、感光劑及一促進在顯影劑中之溶解度的化合物，其中該化合物包含至少2個酚的OH基。

本發明正性光阻組合物最好包含一界面活性劑。

界面活性劑之特定實例包括，如非離子界面活性劑，聚氧伸乙基烷基醚如聚氧伸乙基月桂基醚、聚氧伸乙基硬脂基醚、聚氧伸乙基鯨蠟基醚及聚氧伸乙基油基醚；聚氧伸乙基烷芳基醚如聚氧伸乙基辛基酚醚及聚氧伸乙基壬基酚醚；聚氧環氧乙烷/聚環氧丙烷嵌段共聚物；山梨糖醇酐脂肪酸酯如山梨糖醇酐單月桂酸酯、山梨糖醇酐單棕櫚酸酯、山梨糖醇酐單硬脂酸酯、山梨糖醇酐單油酸酯、山梨糖醇酐三油酸酯及山梨糖醇酐三硬脂酸酯；及聚氧伸乙基山梨糖醇酐脂肪酸酯如聚氧伸乙基山梨糖醇酐單月桂酸酯、聚氧伸乙基山梨糖醇酐單棕櫚酸酯、聚氧伸乙基山梨糖醇酐單硬脂酸酯、聚氧伸乙基山梨糖醇酐三油酸酯及聚氧伸乙基山梨糖醇酐三硬脂酸酯；如氟類界面活性劑，

五、發明說明 (35)

"FTOP EF301、EF303及EF352"(各為商標名；Shin-Akita Kasei股份有限公司的產品)；Megaface F171、F173、F176、F189及R08"(各為商標名；Dainippon 墨汁及化學品公司的產品)；"Florad FC430及FC431(商標名；Sumitomo 3M股份有限公司的產品)；及"Asahi Guard AG710"和"Surflon S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105及SC106"(各為商標名；Asahi玻璃股份有限公司的產品)；有機矽氧烷聚合物"KP341"(商標名；Shin-Etsu化學股份有限公司的產品)；丙烯酸型或甲基丙烯酸型(共)聚合物" Polyflow 編號75及編號95"(各為商標名；Kyoei-Sha 油脂股份有限公司的產品)。

在這些界面活性劑中，對於塗覆性質及降低顯影缺點，以氟類及矽類界面活性劑為佳。

界面活性劑的添加量相對於本發明整個組合物的固體含量通常為0.01重量%至2重量%，較佳係0.01重量%至1重量%。

上述界面活性劑可單獨或合併使用。

藉添加下面舉例說明之光譜敏化劑至本發明經化學方式放大的正性光阻組合物，因此敏化其至波長大於遠紫外光線之範圍，其中加至組合物中的光酸產生劑不會呈現吸收，可賦予組合物對i射線或g射線之靈敏度。

光譜敏化劑之較佳實例包括，但不限於二苯甲酮、p,p'-四甲基二胺基二苯甲酮、p,p'-四乙基乙胺基二苯甲酮、2-氯硫雜蒽酮、蒽酮、9-乙氧基蒽、蒽、芘、二萘嵌苯、吩

五、發明說明 (36)

噻嗪、苯甲基、Acridine 橘、苯并黃素、Setoflavine-T、9,10-二苯基蒽、9-芴酮、苯乙酮、菲、2-硝基芴酮、5-硝基芴、苯醌、2-氯-4-硝基苯胺、N-乙醯基-對-硝基苯胺、對-硝基苯胺、N-乙醯基-4-硝基-1-萘胺、苦醯胺、蒽醌、2-乙基-蒽醌、2-第三丁基蒽醌、1,2-苯并蒽醌、3-甲基-1,3-二吡-1,9-苯并蒽醌、二苯叉丙酮、1,2-萘醌、3,3'-羰基-雙(5,7-二甲氧基羰基香豆素)及暈苯。

促進在顯影劑中之溶解度的化合物實例包括多羥基化合物，其中該化合物包含至少兩個酚的羥基。較佳實例包括酚、間苯二酚、間苯三酚、phloroglucide、2,3,4-三羥基二苯甲酮、2,3,4,4'-四羥基二苯甲酮、 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -叁(4-羥基苯基)-1,3,5-三異丙基苯、叁(4-羥基苯基)甲烷、叁(4-羥基苯基)乙烷及1,1'-雙(4-羥基苯基)-環己烷。

將本發明經化學方式放大的正性光阻組合物溶於可溶解上述各成分之溶劑中之後，然後將其塗覆在一基板上。較佳的溶劑實例包括二氯乙烷、環己酮、環戊酮、2-庚酮、 γ -丁內酯、甲乙基酮、乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、2-甲氧乙基醋酸酯、乙二醇單乙基醚醋酸酯、丙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚醋酸酯、甲苯、醋酸乙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、N-甲基吡咯烷酮及四氫呋喃。這些溶劑可單獨或合併使用。

藉旋轉器、塗覆機或類似適當方法將本發明經化學方式

五、發明說明 (37)

放大的正性光阻組合物塗覆在一精確積體電路裝置之製造所用的基板上(如塗有矽/二氧化矽)，透過特定光罩照光之，然後藉烘烤使之顯影，因此可形成令人滿意的光阻圖案。

可使用下列鹼水溶液作為本發明經化學方式放大的正性光阻組合物的顯影劑。鹼之實例包括無機鹼如氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、磷酸鈉、偏矽酸鈉及氨水；一級胺如乙基胺及正丙基胺；二級胺如二乙基胺及二正丁基胺；三級胺如三乙基胺及甲基二乙基胺；醇胺如二甲基乙醇胺及三乙醇胺；四級銨鹽如四甲基氫氧化銨、三甲基(2-羥基乙基)氫氧化銨、四乙基氫氧化銨、三丁甲基氫氧化銨、四乙醇氫氧化銨、甲基酸乙醇-氫氧化銨、苯甲基甲基二乙醇氫氧化銨、苯甲基二甲基乙醇氫氧化銨、苯甲基三乙醇-氫氧化銨、四丙基氫氧化銨及四丁基氫氧化銨；和環狀胺如吡咯及吡啶。

實例

藉實例進一步詳細描述本發明於後，但是應牢記本發明不限於此或受此所限。

合成實例1[實例之合成]

本發明數樹脂可利用乙醯基醚之縮醛化或利用醇與烷基乙烯基醚之縮醛交換合成得到。

為獲得有效且安定的合成，最好使用如下面所描述之共沸脫氫作用。只藉實例方式，而非以限制方式提供這些合成方法。

五、發明說明 (38)

(1) (樹脂1之合成)

在燒瓶中將"VP8000"(商標名, Nippon Soda股份有限公司的產品, 1800克)溶於丙二醇單甲基醚醋酸酯(PGMEA) (8200克)中, 接著在低壓下共沸蒸餾之以除去水及PGMEA。

確定水含量足夠低之後, 將對-甲苯磺酸吡錠(9.0克)溶於環己烷乙醇(576.2克)中所獲得之溶液加至反應混合物中。在此混合物中加入第三丁基乙烯基醚(450.2克)並在室溫下攪拌其5小時。

加入水(3.6公升)及醋酸乙酯(7.2公升)以分離反應混合物。以水、醋酸乙酯清洗後, 在低壓下將水及共沸PGMEA蒸掉, 因此可獲得具有取代基之鹼性可溶樹脂(樹脂1) (30% PGMEA溶液)的本發明相關樹脂。

利用聚苯乙烯標準品進行GPC分析顯露所得聚合物的Mw為11000且Mw/Mn為1.10。

(2) (樹脂2之合成)

在燒瓶中將"VP15000"(商標名, Nippon Soda公司的產品, 100克)溶於丙二醇單乙基醚醋酸酯(PGMEA) (400克)中, 接著在低壓下共沸蒸餾之以除去水及PGMEA。

確定水含量足夠低之後, 加入乙基乙烯基醚(25.0克)及對-甲苯磺酸(0.02克)。然後此混合物在室溫下攪拌1小時。

將三乙基胺(0.03克)加入反應混合物中以終止反應。加入水(400毫升)及醋酸乙酯(800毫升)以分離反應混合物。以水、醋酸乙酯清洗後, 在低壓下將水及共沸PGMEA蒸掉,

五、發明說明 (39)

因此可獲得具有取代基之鹼性可溶樹脂(樹脂2)(30% PGMEA溶液)的本發明相關樹脂。

利用聚苯乙烯標準品進行GPC分析顯露所得聚合物的Mw為18000且Mw/Mn為1.12。

(3)(樹脂3之合成)

將聚(對-羥基苯乙烯)(16.2克)及氯化異丙基溶於100毫升丙酮中。將三乙基胺(1.8克)加入所得溶液中，接著在50至55℃下攪拌5小時。將反應混合物移至1000毫升水中並藉傾析除去上層。將所得黏稠樹脂物質溶於75毫升丙酮中，並將溶液移至500毫升水中。在低壓下乾燥因此所沈澱之彈力樹脂，因此可獲得15.4克聚(對-羥基苯乙烯/對-異丙氧基苯乙烯)之白色粉末。

¹N-NMR的結果，發現所得聚合物中對-羥基苯乙烯結構單位相對於對-異丙氧基苯乙烯結構單位之比例為90：10。利用聚苯乙烯標準品進行GPC分析顯露所得聚合物的重量平均分子量Mw為15500，而且分子量分散度Mw/Mn為1.12。

將15.0克聚(對-羥基苯乙烯/對-異丙氧基苯乙烯)及3.0克乙基乙烯基醚溶於150毫升醋酸乙酯中。將催化量之對-甲苯磺酸加入所得溶液中。在室溫下攪拌混合物6小時使反應可進行。

反應完成後，以三乙基胺中和因此合成得到的產物，然後濃縮之。將所得黏稠油狀殘留物溶於100毫升丙酮中，然後將其移至3000毫升水中使其沈澱。

五、發明說明 (40)

過濾因此所沈澱之聚合物，以水清洗之並在低壓下乾燥之，因此獲得16.2克聚(對-1-乙氧基乙氧基苯乙烯/對-羥基苯乙烯/對-異丙氧基苯乙烯)之白色粉末。

¹N-NMR的結果，發現對-1-乙氧基乙氧基苯乙烯結構單位：對-羥基苯乙烯結構單位：對-異丙氧基苯乙烯結構單位之比例為30：60：10。利用聚苯乙烯標準品進行GPC分析顯露所得聚合物的Mw為18000，而且Mw/Mn為1.12。

(4) (樹脂4之合成)

[合成實例4-1：乙烷基醚之合成]

將乙基乙烷基醚混入環己基乙醇。然後將醋酸汞加入所得混合物中，接著在室溫下攪拌12小時。以醋酸乙酯及水萃取反應混合物。以水清洗之後，在低壓下蒸餾萃取液，因此獲得環己基乙基乙烷基醚(X-1)之目標產物。

[合成實例4-2]

將39.6克(0.225莫耳)對-第三丁氧基苯乙烯單體及4克(0.025克)t-BU苯乙烯單體溶於100毫升四氫呋喃中，其中t-BU苯乙烯單體已依照技術本質上已知方式進行脫氫及蒸餾純化。在氮氣流及攪拌下，在80℃下每隔2.5小時加入0.033克偶氮基雙異丁腈(AIBN)三次。最後一次添加後，另外持續攪拌5小時，因此執行聚合反應。在反應混合物質中加入1200毫升己烷以沈澱白色樹脂。乾燥所得樹脂，然後將其溶於150毫升四氫呋喃。

在所得溶液中加入4N氫氯酸。藉迴流加熱6小時，水解混合物。然後水解物再度沈澱在5公升超純水中。藉過濾收集

五、發明說明 (41)

所得樹脂，以水清洗之，然後乾燥之。將樹脂溶於200毫升四氫呋喃中。隨激烈攪拌，將所得溶液逐滴加入5公升超純水中以引起再沈澱。重複此再沈澱操作3次。在真空乾燥器中120℃下乾燥因此所獲得之樹脂12小時，因此獲得聚(對-羥基苯乙烯/第三丁基苯乙烯)之鹼性可溶樹脂R-2。

發現所得樹脂的重量平均分子量為9600。

[合成實例4-3]

在燒瓶中將合成實例4-2所獲得之鹼性可溶樹脂R-2(20克)溶於80毫升丙二醇單甲基醚醋酸酯(PGMEA)中。在低壓下共沸蒸餾所得溶液以除去水及PGMEA。

確定水含量足夠低之後，將5.0克合成實例4-1所獲得之乙烯基醚X-1及35毫升對-甲苯磺酸加入殘留物中。在室溫下攪拌混合物1小時，接著添加三乙基胺以終止反應。

將醋酸乙酯加入反應混合物中。以水清洗混合物，然後在低壓下蒸餾之以除去醋酸乙酯、水及共沸PGMEA，獲得具有取代基之鹼性可溶樹脂(樹脂4)的本發明相關樹脂。

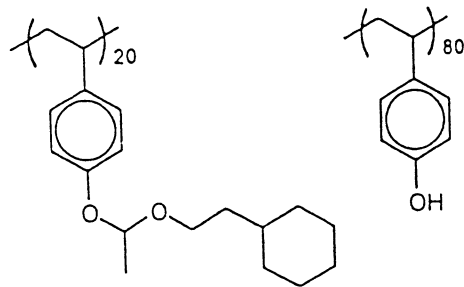
發現所得樹脂的重量平均分子量為11000。

(5) (樹脂5之合成)

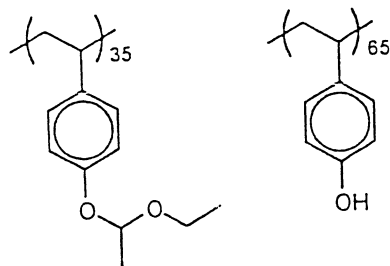
使用60:40(莫耳%)之對-羥基苯乙烯/第三丁基苯乙烯共聚物樹脂(Triquest公司的產物)，其重量平均分子量為8500。

各上述樹脂1至5之結構係表示於下。這些樹脂之重複單位的比例係以莫耳比例表示。

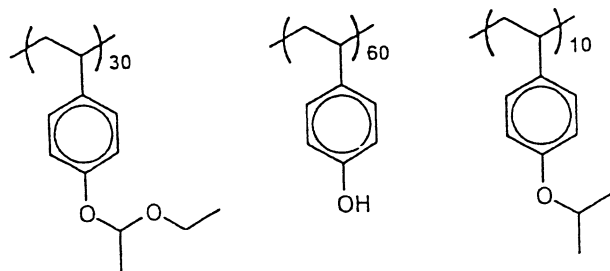
五、發明說明 (42)



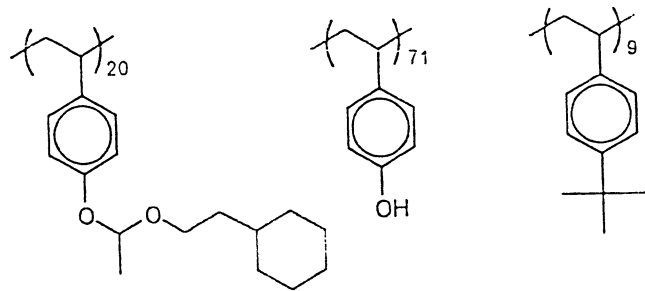
樹脂 1



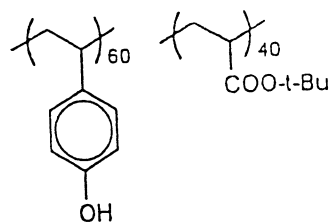
樹脂 2



樹脂 3



樹脂 4



樹脂 5

五、發明說明 (43)

合成實例2[光酸產生劑之合成實例]

(1) (PAG 1之合成)

使用日本特許公開申請案第2000-314956號中實例86所描述之化合物作為PAG 1。

(2) (PAG 2之合成)

使用國際專利公告案第2000-517067號中實例9所描述之化合物作為PAG 2。

(3) 雙(環己基磺醯基)重氮甲烷(PAG 3)

[3-1] 將22.5克(0.35莫耳)疊氮化鈉溶於少量水中之後，以130毫升90%水合乙醇稀釋所得溶液。在10至25℃下，將具有60克(0.32莫耳)對-甲苯磺醯基氯化物溶於其中之乙醇溶液逐滴加入溶液中。他們在室溫下反應2.5小時。以水清洗低壓下濃縮此反應混合物所獲得之油狀物數次，然後以無水硫酸鎂乾燥之。然後去除乾燥劑，因此獲得50.7克對-甲苯磺醯基疊氮化物之無色油。

[3-2] 然後，在室溫下將12.0克(0.21莫耳)之氫氧化鉀乙醇溶液逐滴加入20.2克(0.17莫耳)環己基硫醇。他們在30 ± 5℃下攪拌中反應30分鐘。在反應混合物中，倒入18.2克(2.14莫耳)二氯甲烷，然後他們在50℃下反應6小時。以55毫升乙醇稀釋反應混合物，接著加入400毫克鎢酸鈉。在45至50℃下，將50克(0.44莫耳)30%過氧化氫逐滴加入混合物中，然後他們在相同溫度下攪拌中反應4小時。反應完成後，將200毫升水倒入沈澱結晶中。藉過濾收集因此所沈澱的晶體，以水清洗之並乾燥之。因此所獲得之粗晶體(22克)

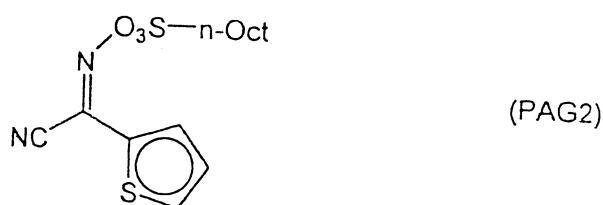
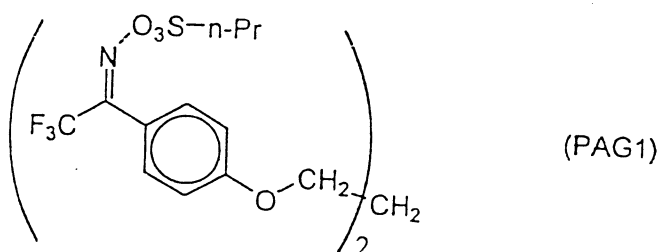
五、發明說明 (44)

自乙醇再結晶，因此獲得15.5克雙(環己基磺醯基)甲烷之白色針狀結晶。

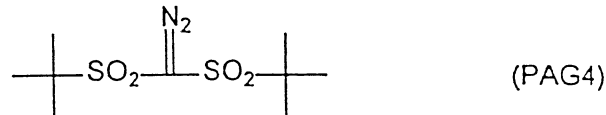
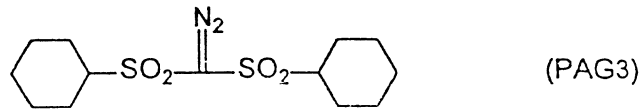
[3-3] 將1.7克氫氧化鈉溶於70毫升60%水合乙醇。在所得溶液中，加入12.1克(0.04莫耳)(2)中所獲得之雙-環己基磺醯基甲烷。在5至10℃下，將8.2克(0.04莫耳)[3-1]中所獲得之對-甲苯磺醯基疊氮化物的乙醇溶液逐滴加入混合物中，然後他們在室溫下攪拌中反應7小時。讓反應混合物在室溫下靜置之後，藉過濾收集因此所沈澱之結晶，以乙醇清洗之，然後乾燥之。然後所得粗晶體(11克)自乙腈再結晶，因此獲得8.0克雙(環己基磺醯基)重氮甲烷(PAG 3)之淡黃色結晶。

依類似方式，獲得各種化合物。

PAG 1至PAG 4(PAG 4相當於V-5)的結構係表示於下。



五、發明說明 (45)



實例1至16和對照實例1至4

在各實例1至16及對照實例1至4中，將表1中所示成分以表1中所示重量比例溶於PGMEA溶劑中以獲得12%總重量比例之溶液，然後經0.1微米微過濾器過濾，因此製得一種正性光阻。

利用旋轉塗覆器(商標名為"Mark 8"; Tokyo電子故份有限公司的產品)將因此所獲得光阻溶液塗覆在矽晶圓，其上形成100毫微米厚之有機BARC (商標名為DUV42; Nissan化學工業的產品)層並在90℃下乾燥90秒，因此形成0.5微米厚之光阻膜。

透過穿透度為6%之網點相位移光罩，利用"FPA-3000EX5"(商標名; Cannon公司的產品)使因此所獲得之光阻膜接受KrF準分子雷射光(波長: 248毫微米，NA=0.63，δ; 0.5)之圖案照射。照光後，在110℃下加熱此光阻膜90秒，以2.38% TMAH水溶液顯影之，清洗之，然後旋轉乾燥之，因此獲得光阻圖案。

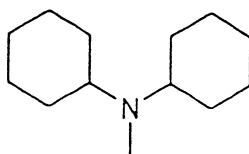
(聚焦深度之評估方法)

在光罩尺寸為1.1微米且佔空比例為1:1之條件下，同時

五、發明說明 (47)

8	樹脂2/樹脂4 60/40 96.8	PAG-1 2.0	PAG-3 1.0	0.70	0.00
9	樹脂3 94.8	PAG-1 4.0	PAG-3 1.0	0.60	-0.02
10	樹脂4 95.8	PAG-1 2.0	PAG-3 2.0	0.70	0.04
11	樹脂4 97.8	PAG-1 1.0	PAG-4 1.0	0.60	0.05
12	樹脂4 97.3	PAG-2 1.0	PAG-4 1.5	0.50	0.04
13	樹脂4 95.8	PAG-1/PAG-2 70/30 2.0	PAG-3 2.0	0.70	0.01
14	樹脂4 96.2	PAG-1 1.0	PAG-3/PAG-4 60/40 2.6	0.60	0.05
15	樹脂5 95.8	PAG-1 3.0	PAG-3 1.0	0.50	0.00
16	樹脂5 94.8	PAG-2 1.0	PAG-3 4.0	0.50	0.03
對照 實例 1	樹脂2 96.8	PAG-1 2.0		0.30	0.05
對照 實例 2	樹脂2 96.8	PAG-1 3.0		0.40	0.02
對照 實例 3	樹脂2 96.8	PAG-2 3.0		0.20	0.03
對照 實例 4	樹脂2 96.8		PAG-3 3.0	0.50	0.14

注意到係將0.2重量份數下面所描述的化合物加入任依實例及對照實例的光阻組合物中。



五、發明說明 (48)

從表1明顯可見，本發明組合物在聚焦深度及PED安定性方面係優於這些對照實例。

此申請案係基於2001年3月16日申請之日本專利申請案JP 2001-76747，該案之全文內容如同其所陳述般以引用方式併入本文中。

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱： 正性光阻組合物)

本案係關於一種正性光阻組合物，其包含下列成分：(a)一種可因酸的作用而分解，因此在鹼性顯影劑中具有較高溶解度的樹脂；及(b)一種可以式(1)代表並可藉活化射線或輻射的照射產生酸之化合物，以及一種可以式(2)代表並可藉活化射線或輻射的照射產生酸之化合物。

英文發明摘要(發明之名稱： POSITIVE PHOTORESIST COMPOSITION)

A positive photoresist composition comprising the components of: (a) a resin which decomposes by the action of an acid, thereby having an increased solubility in an alkali developer; and (b) a compound which is represented by the formula (1) and generates an acid by exposure to active rays or radiation, and a compound which is represented by the formula (2) and generates an acid by exposure to active rays or radiation.

五、發明說明 (46)

將寬容度設在-10%圖案尺寸，藉由末端測量機(商標名為"SEM S-8840"；Hitachi股份有限公司的產品)以可獲得0.18微米之接觸孔尺寸的照光能量確認聚焦程度。

(PED安定性之評估方法)

在光罩尺寸為1.1微米且佔空比例為1：1之條件下，以可獲得0.18微米之接觸孔尺寸的能量進行照光處理後，以末端測量機(商標名為"SEM S-8840"；Hitachi股份有限公司的產品)分析經PEB適當處理過之晶圓上的接觸尺寸與相同照光處理後經PEB處理過2小時之晶圓上的接觸尺寸間之差異。

這些結果係表示於表1中。

表1

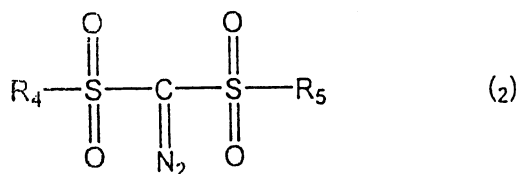
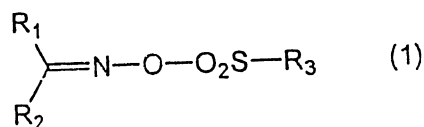
實例	樹脂 重量份數	光酸產生劑A (磺酸肪) 重量份數	光酸產生劑B (重氮磺) 重量份數	聚焦深度 (微米)	PED安定 性 Δ CD (2hr-0hr)/ CD0h
1	樹脂1 96.8	PAG-1 1.5	PAG-4 1.5	0.60	0.02
2	樹脂2 96.8	PAG-1 2.0	PAG-3 1.0	0.70	0.00
3	樹脂2 96.8	PAG-1 2.0	PAG-4 1.0	0.60	-0.01
4	樹脂2 96.8	PAG-2 1.0	PAG-3 2.0	0.60	0.04
5	樹脂2 95.8	PAG-1 2.0	PAG-3/PAG-4 40/60 2.0	0.70	0.03
6	樹脂2 96.3	PAG-1/PAG-2 50/50 2.0	PAG-3/PAG-4 1.5	0.60	0.00
7	樹脂2/樹脂3 50/50 96.8	PAG-1 2.0	PAG-3 1.0	0.70	-0.03

六、申請專利範圍

1. 一種正性光阻組合物，其包含下列成分：

(a) 一種可因酸的作用而分解，因此在鹼性顯影劑中具有較高溶解度的樹脂；及

(b) 至少一種可以下式(1)表示並可藉活化射線或輻射的照射產生酸之化合物，及至少一種可以下式(2)表示並可藉活化射線或輻射的照射產生酸之化合物：



其中R₁與R₂各獨立地代表各具有1至16個碳原子且可具有至少一個取代基之烷基、烯基、炔基、環烷基或環烯基、各可具有至少一個取代基之芳基或雜芳基、或氰基，

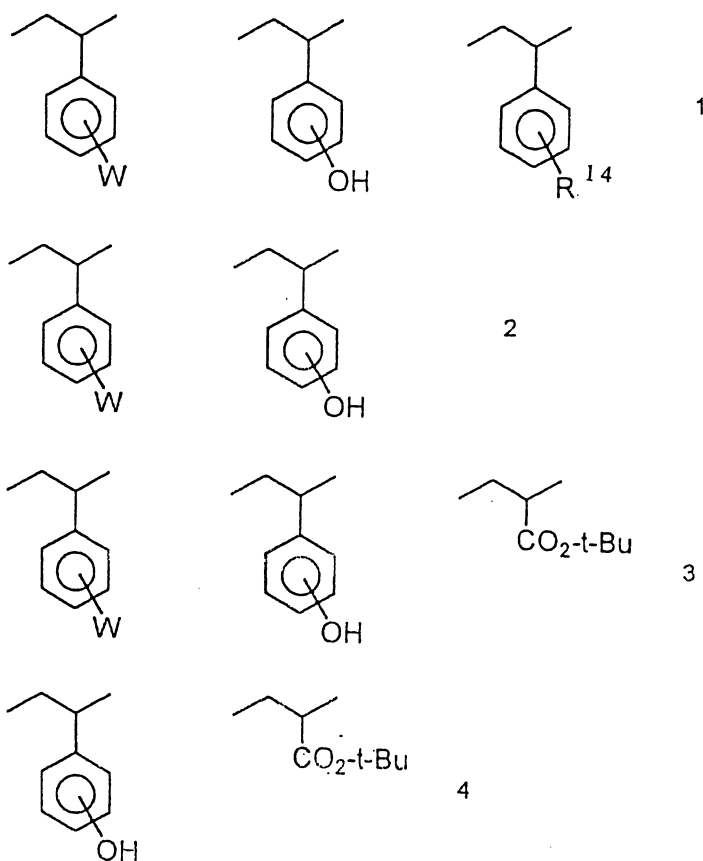
R₁與R₂中至少一個可與另一種式(1)所示化合物之R₁與R₂中至少一個相連結，其中該連結係經由各具有2至8個碳原子且可具有至少一個取代基之伸烷基鏈、伸烯基鏈或伸炔基鏈、包含各具有至少一個取代基之伸苯基、伸呋喃基或伸噻吩基的連接鏈，或者含有-O-、-S-、-N-或-CO-之連接基，

R₃代表各具有1至16個碳原子且可具有至少一個取代基之烷基或環烷基，或可具有至少一個取代基之芳基，而且

六、申請專利範圍

R_4 與 R_5 各獨立地代表各可具有至少一個取代基之烷基、環烷基或芳基。

2. 根據申請專利範圍第1項之正性光阻組合物，其中成分(a)包含一個受縮醛與第三烷基中至少一個所保護的酸基。
3. 根據申請專利範圍第1項之正性光阻組合物，其中成分(a)包含一種含有兩或三個重複單位之聚合物，其中該重複單位係選自由下列四種式1至4組合所表示之兩或三個重複單位組成的四族：

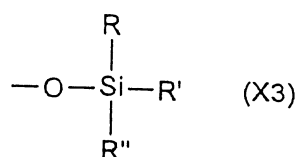
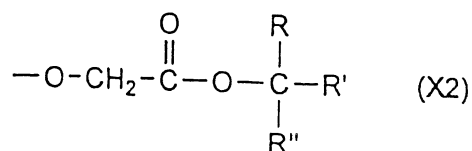
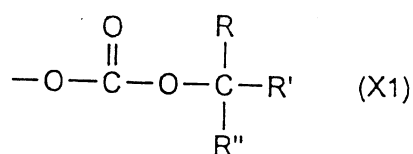
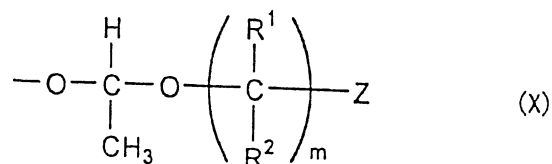


其中W代表一酸可分解基團且 R^{14} 代表一惰性基。

4. 根據申請專利範圍第3項之正性光阻組合物，其中該酸可

六、申請專利範圍

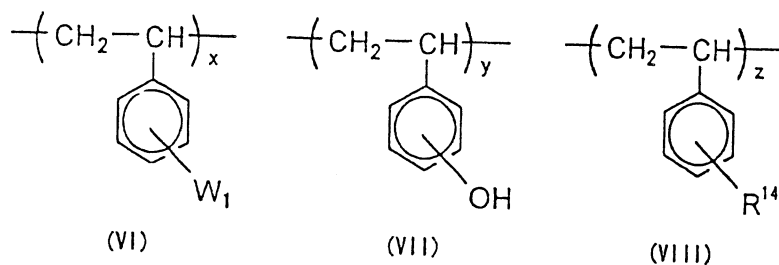
分解基團是下式(X)、(X1)、(X2)與(X3)所示酸可分解基團中之一：



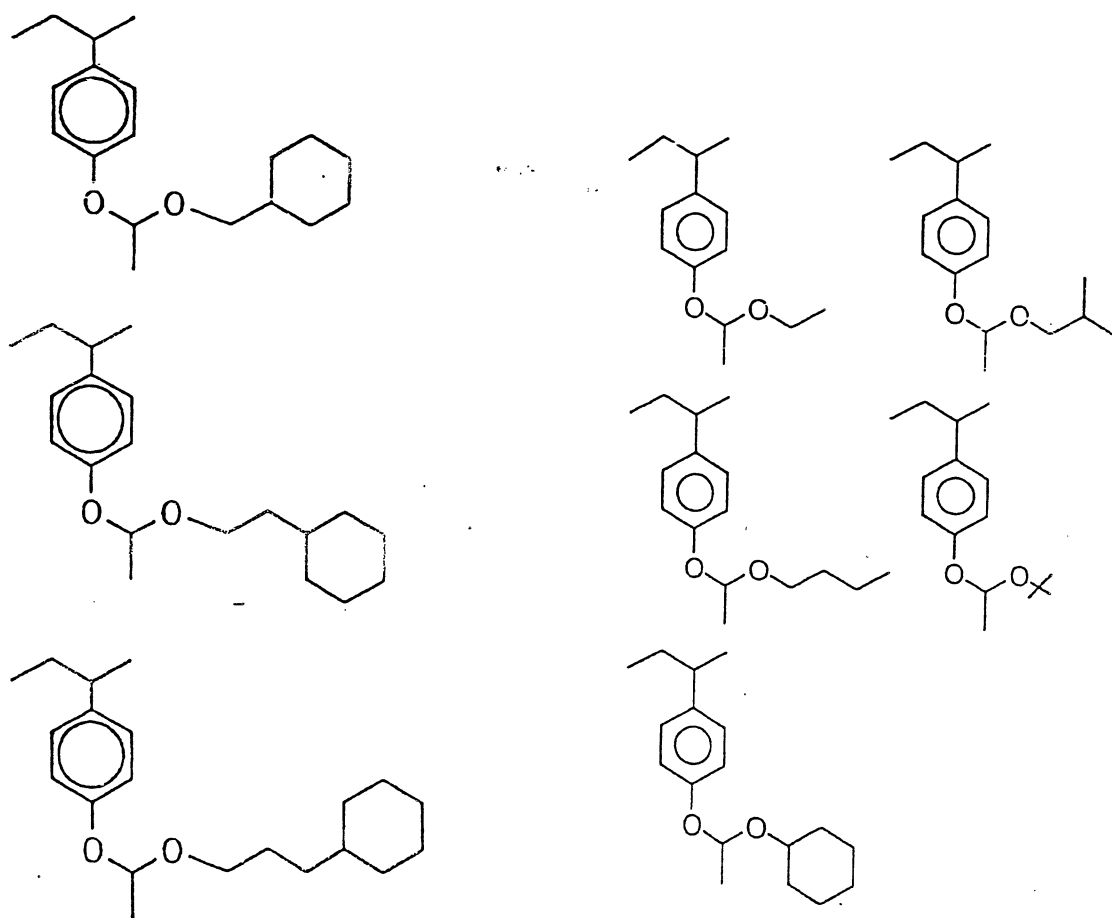
其中式(X)中的 R^1 與 R^2 可為相同或不同，且各獨立地代表一氫原子或一可具有取代基之烷基或環烷基；式(X)中的Z代表可具有取代基之 C_{1-10} 烷基或環烷基；m代表一個1至20的整數；式(X1)、(X2)與(X3)中的R、R'及R''可為相同或不同，且各獨立地代表一可具有取代基之 C_{1-12} 烷基，；且式(X1)、(X2)與(X3)中的R'與R''可彼此結合形成一個3-至12-員環。

5. 根據申請專利範圍第1項之正性光阻組合物，其中該成分(a)包含至少一個選自下式(VI)、(VII)及(VIII)所示基團之基團：

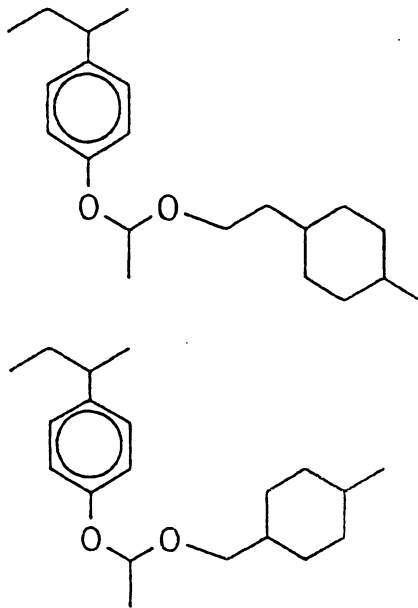
六、申請專利範圍



其中 R^{14} 代表一惰性基； x 與 y 各獨立地代表一個 1 至 100 的整數且 z 代表一個 0 至 100 的整數，前提為 x 、 y 與 z 的總和為 100；且 W_1 代表一選自下式所示基團之基團：

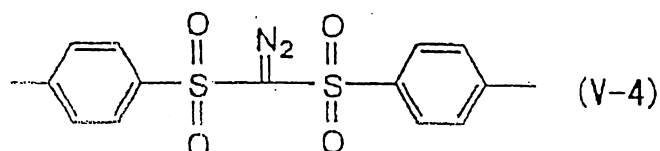
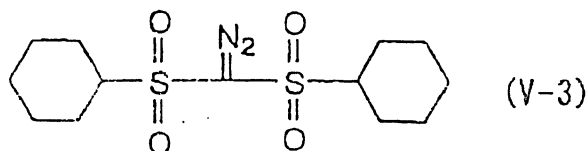
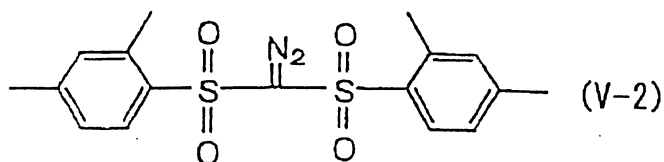
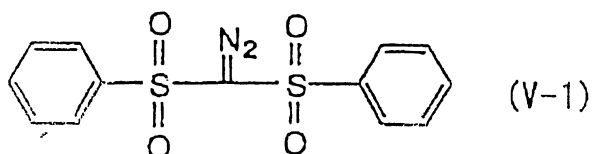


六、申請專利範圍



6. 根據申請專利範圍第5項之正性光阻組合物，其中該成分(a)包含兩個式(VI)與(VII)所表示之基團，而且以至少一個基團的總含量為基準，式(VI)所表示之基團的含量為10莫耳%至45莫耳%。
7. 根據申請專利範圍第5項之正性光阻組合物，其中該成分(a)包含兩個式(VI)與(VII)所表示之基團及丙烯酸第三丁酯，而且以至少一個基團的總含量為基準，式(VI)所表示之基團的含量為0莫耳%至20莫耳%，且丙烯酸第三丁酯之含量為5莫耳%至25莫耳%。
8. 根據申請專利範圍第1項之正性光阻組合物，其中該成分(a)以聚苯乙烯項表示之重量平均分子量為2,000或更大。
9. 根據申請專利範圍第1項之正性光阻組合物，其中該式(2)所表示之化合物是一種選自下式所示化合物之化合物：

六、申請專利範圍



10. 根據申請專利範圍第1項之正性光阻組合物，其中該式(1)所示化合物的含量相對於式(2)所示化合物的含量莫耳比例為90/10至15/85。
11. 根據申請專利範圍第1項之正性光阻組合物，其另外包含一有機鹼性化合物。
12. 根據申請專利範圍第1項之正性光阻組合物，其另外包含氟類界面活性劑與矽類界面活性劑中至少一種。