

公 告 本

申請日期	88. 9. 17
案 號	86113439
類 別	G03F 7/039

(以上各欄由本局填註)

A4
C4

439016

發明型專利說明書

一、發明 名稱	中 文	正光阻組成物
	英 文	POSITIVE RESIST COMPOSITION
二、發明人 創作	姓 名	1. 上谷保則 2. 森馬洋 3. 富岡淳
	國 籍	1. 日 本 2. 日 本 3. 日 本
三、申請人	住、居所	1. 大阪府豐中市曾根東町2-10-3-350 2. 奈良縣奈良市學園南2-4-3 3. 兵庫縣寶塚市壳布2-14-7-426
	姓 名 (名稱)	住友化學工業股份有限公司 (住友化學工業株式會社)
	國 籍	日 本
	住、居所 (事務所)	大阪府中央區北浜四丁目5番33號
	代 表 人 姓 名	香西昭夫

裝

訂

線

439016

88 12 27

(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

1996年9月20日特願平8-249801(主張優先權)
1996年10月1日特願平8-260921(主張優先權)
1996年10月29日特願平8-286424(主張優先權)
1996年11月27日特願平8-316100(主張優先權)
1996年11月27日特願平8-316099(主張優先權)

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明(1)

本發明之背景

本發明之領域

本發明乃有關對於例如紫外線輻射會感光而提供正圖案之正光阻組成物，其適合製造半導體。

相關技藝之說明

包含做為鹼可溶成分之可熔酚醛(novolak)樹脂及做為輻射敏感成分之醌二疊氮化合物之正光阻劑受到經過光罩(所謂之按照圖案的曝光)之曝光，鹼性顯像可得正像，其原理是醌二疊氮化合物經照射後分解而產生羧基，於是醌二疊氮化合物由鹼不溶轉變成鹼可溶。此種可溶(可熔)酚醛樹脂/醌二疊氮型正光阻劑因一般皆可得良好的解析度，故往往是用來製造積體電路。

近來積體電路要大容量，線路須更微細，於是線幅縮小至1微米以下。因此所需的正感光膠不僅有良好解析度，亦須有良好的聚焦深度。增加輻射敏感的成分量可改善解析度。但輻射敏感成分用量增加會使光阻劑之輻射吸收量增大，且聚焦偏差時往往會引起薄膜厚度減小。因此不易同時改善解析度及聚焦深度。

正光阻劑亦要求能製出有良好的輪廓(圖案構型)。亦即就更微細的圖案而言，圖案頂面的圓形，和圖案之頂及底間之斜率所遭遇的問題是在曝光中所用的光罩不能精確地轉錄到光阻劑所形成的圖案上。因此，目前急需一種能改善此等缺點並提供良好的輪廓之正光阻組成物。

提高光阻劑之透明度即可容易地改善輪廓，具體而言

五、發明說明(2)

其方法是減少輻射敏感成分之用量。但輻射敏感成分量減少通常是會減損解析度。加強可溶酚醛樹脂之疏水性亦可改善輪廓。但若可溶(可熔)酚醛樹脂疏水性提高,通常亦會減損光阻劑之感光性。總之,不易求得可改善輪廓又不會減損感光性及解析度之技術。

本發明之目的乃提供具有改善解析度,聚焦深度及其良好平衡性之正光阻組成物。

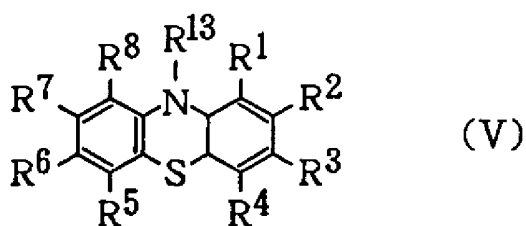
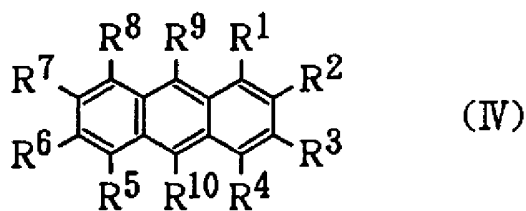
本發明之另一目的是提供具有良好輪廓但不會減損感光性及解析度之正光阻組成物,亦即本組成物之感光性,解析度及輪廓之平衡性極佳。

本案發明者經廣泛探討,發現含做為鹼可溶成分之可熔酚醛樹脂及做為感光成分之醌二疊氮化合物之正光阻組成物中添加某特殊化合物即可實現前述目的。本案發明者亦發現在含做為鹼可溶成分之可熔酚醛樹脂及做為感光成分之醌二疊氮化合物之本正光阻組成物中加入酸產生劑即可顯著地改善輪廓而不減損感光性及解析度。據此而完成本發明。

本發明乃提供非化學增強型之正光阻組成物,其中包含鹼可溶之可熔酚醛樹脂,醌二疊氮型增感劑及至少一種下列化合物(a)及(b):

- (a)受到鹼性顯像液作用會分解而產生酸之酸產生劑,及
(b)下列式(IV)或(V)所示之化合物:

五、發明說明 (3)



式中 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 及 R^8 各自獨立，係氫，鹵原子，羥基，烷基，烷氧基，芳基或硝基；

R^9 及 R^{10} 各自獨立，係氫，鹵原子，烷基，芳基，硝基， $-(CH_2)_n-OR^{11}$ 或 $-(CH_2)_nCOOR^{12}$ ，其中 R^{11} 係氫，烷基，芳基或烷酯，而 R^{12} 係氫，烷基或芳基；

n 為 0 至 3 之數，

R^{13} 為氫，鹵原子，烷基，烷氧基或芳基。

本發明之正光阻組成物包含鹼可溶可熔酚醛樹脂，醃二疊氣型增感劑，是一種非化學增強型正光阻組成物。因此，本發明之正光阻組成物並非化學增強型正光阻劑，不需含有受到酸之作用變成可溶之化合物，例如是鹼可溶樹脂，其中有至少一部分的官能基（如羥基）被受到酸之作用而移除之一種基所保護著。

通常做為普通的正光阻劑之鹼可溶成分的鹼可溶可熔酚醛樹脂可做為本發明正樹脂組成物中之鹼可溶可熔酚醛樹脂。用於本發明之鹼可溶可熔酚醛樹脂可由酚化物

五、發明說明(4)

和醛在酸觸媒存在下進行縮合而得。用來製造可溶酚醛樹脂之酚化物有苯酚，鄰-，間-，或對-甲酚，2,3-，2,5-，3,4-或3,5-二甲苯酚，2,3,5-三甲苯酚，2-，3-或4-第三丁基苯酚，2-第三丁基-4或-5-甲苯酚，2-，4-或5-甲基間苯二酚，2-，3-或4-甲氧苯酚，2,3-，2,5-或3,5-二甲氧苯酚，2-甲氧間苯二酚，4-第三丁基苯鄰二酚，2-，3-或4-乙苯酚，2,3,5-三乙苯酚，2-萘酚，1,3-，1,5-或1,7-二羥萘，及由二甲苯酚和羥苯醛縮合而得之多羥三苯甲烷化物。此等酚化物可單獨或兩種或以上混合使用。

用來製造可溶酚醛樹脂之醛有例如甲醛，乙醛，丙醛，正丁醛，正戊醛，第三戊醛，正己醛，丙烯醛及丁烯醛之脂族醛；例如環己醛，環戊醛，糠醛及呋喃丙烯醛之脂環醛；例如苯醛，鄰-，間-或對-甲苯醛，對-乙苯醛，2,4-，2,5-，3,4-或3,5-二甲苯醛，鄰-，間-或對-羥苯醛，鄰-，間-或對-茴香醛及香草醛之芳族醛；及例如苯乙醛及肉桂醛之芳脂族醛。此等醛可單獨或兩種或以上混合使用。在此等醛中，較佳為甲醛，因為其為工業產品。

用於酚化物和醛之縮合所需的酸觸媒包含無機酸，如氫氯酸，硫酸，過氯酸及磷酸之無機酸；如甲酸，醋酸，草酸，三氯乙酸及對-甲苯磺酸之有機酸；及例如醋酸鋅，氯化鋅及醋酸鎂之兩價金屬鹽。此等酸觸媒亦可單獨使用或兩種或以上混合使用。縮合反應可依常法例

五、發明說明 (5)

如在 60 至 120°C 之溫度進行 2 至 30 小時。

縮合所得之可溶可熔樹脂較佳為再經例如分餾之處理，使得“膠體滲透層析”(GPC)圖中分子量不大於 1000 部分之面積對於未反應之酚化物除外之全部面積的比率不大於 25%，尤佳為不大於 20%。在此之 GPC 圖乃利用 254×10^{-9} 米之紫外線偵測器畫出，而分子量則是由已知分子量之聚苯乙烯換算而得。

亦有效的是在可溶可熔酚醛樹脂中加入分子量不大於 1000 之鹼可溶酚化物，於是樹脂中之高分子量成分可增多。分子量不大於 1000 之鹼可溶酚化物較佳為分子中具有至少兩酚羥基之化合物，例如記載於下列專利中之化合物：日本專利 2-275,955 號（即美國專利 5,456,995 號及 5,456,996 號）及日本專利 2-2560 號。較佳為鹼可溶酚化物佔可溶可熔酚醛樹脂及鹼可溶酚化物全重量的 3 至 40%。

用於本發明之醌二疊氮型增感劑可為通常用為正光阻組成物之增感劑，通常乃具酚羥基化合物之鄰-醌二疊氮磷酸酯。此增感劑較佳乃具至少三個酚羥基之多羥基化合物的 1,2-苯醌二疊氮-5 或 -4-磷酸酯或 1,2-苯醌二疊氮-4-磷酸酯。此等醌可由具酚羥基之化合物和鄰-醌二疊氮磷酸鹽鹵在例如三乙胺等之鹼存在下反應而得。鄰-醌二疊氮磷酸鹽鹵特佳為 1,2-苯醌二疊氮-5-磷酸鹽鹵。此等醌二疊氮型增感劑可單獨或兩種或以上混合使用。較佳為增感劑用量佔可溶可熔酚醛樹脂及任意配用之前述

五、發明說明(6)

鹼可溶酚化物全重量的10至100%，尤佳為10至50%。

本發明之正光阻組成物包含至少一種下列化合物(a)及(b)：

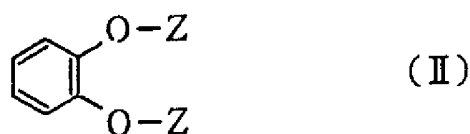
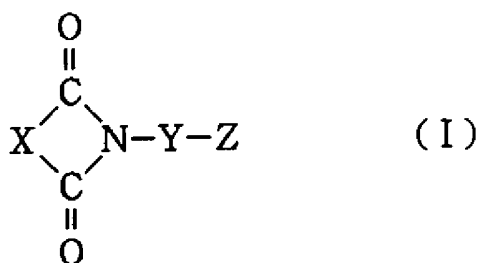
(a)酸產生劑，及

(b)化合物(IV)或(V)，

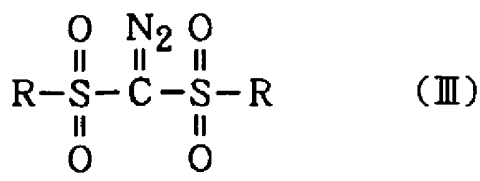
以及鹼可溶可熔酚醛樹脂及醌二疊氣型增感劑。

酸產生劑乃受到鹼性顯像劑之作用會分解而產生酸之化合物。在包含鹼可溶之可熔酚醛樹脂及醌二疊氣型增感劑之正光阻組成物中加入酸產生劑可得改善之輪廓而不會減損光阻劑之感光性及解析度。酸產生有例如羧酸酯或磺酸酯之酯化物，例如羧醯胺或磺醯胺之醯胺化物，以及具重氮甲烷二磺醯主鏈之化合物。較佳之醯胺化物為叔醯胺。較佳之酯化物及醯胺化物為具環形結構之化合物，如具二羧醯亞胺主鏈及苯核者。較佳為酸產生劑分解後所得之產物是鹼可溶的。

適用於本發明之酸產生劑的具體例包含下列之化合物(I)、(II)或(III)：



五、發明說明 (7)



式中 X 係兩價烴基，

Y 係直接鍵或氧原子，

Z 係

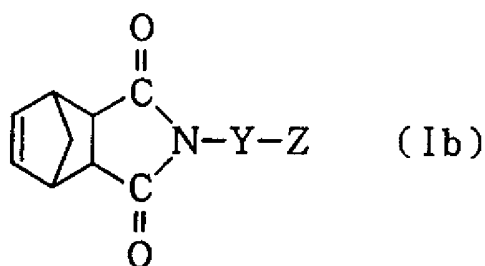
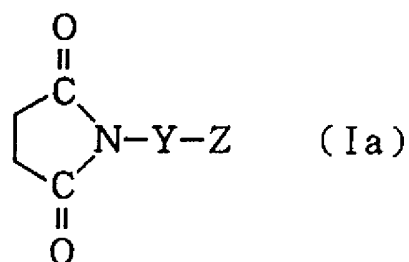


R 係任意被烷氧基，鹵原子或硝基取代之烷基，脂環烴基，任意被烷基，烷氧基，鹵原子或硝基取代之芳基，任意被烷基，烷氧基，鹵原子或硝基取代之芳烷基，或樟腦基。

式 (I) 中 (X) 所代表之兩價烴基例如烷撐，烯撐，脂環烴之兩價基及芳撐。烷撐例如直鏈或分枝 C₁₋₆ 烷撐。烷撐之具體例有乙撐，丙撐及三甲撐。烯撐包含例如 C₂₋₄ 直鏈或分枝之烯撐，其具體例有乙烯撐。脂環烴之兩價基有例如 1,2-環己撐之單環基，及例如 5-原冰片烯-2,3-二基之交連多環基。芳撐例如苯撐及萘撐，而此等苯基及萘基可具有例如烷基為取代基。苯撐通常為 1,2-苯撐，而萘撐通常為 1,2-，2,3-或 1,8-萘撐。

較佳的化合物 (I) 之例子有化合物 (Ia) 或 (Ib)：

五、發明說明(8)



式中 Y 及 Z 如前述。

在式 (I), (Ia), (Ib) 及 (II) 中之 Z 中之 R 及在式 (III) 中之 R 係烷基, 脂環烴基, 芳基, 芳烷基或樟腦基。

R 所代表的烷基可含 C_{1-10} , 未被取代或被取代, 若含 C_3 或以上, 則可呈直鏈或分枝結構。烷基之取代基有烷氧基 (較佳為具 C_{1-4}), 例如氟, 氯及溴之鹵原子, 以及硝基。脂環烴基係指衍生自具脂環之烴的單價基, 及可為單環或交連之多環基, 其具體例有環己基及環己甲基之單環基, 及如金剛烷基之多環基 (金剛烷基乃衍生自金剛烷之單價基, 尤指 1-金剛烷基)。芳基例如苯基, 萘基或蒽基, 而此等苯基, 萘基及蒽基各未被取代或被下列基取代: 烷基 (較佳含 C_{1-4}), 烷氧基 (較佳含 C_{1-4}), 鹵原子如氟, 氯及溴, 和硝基。芳烷基例如苄基或苯乙基。在此等芳烷基中之芳環亦可具有一個取代基, 如烷基, 烷氧基, 鹵原子及硝基。樟腦基乃衍生

五、發明說明(9)

自樟腦之單價基；較佳為10-樟腦基，其乃例如由10-樟腦磺酸中移除磺酸基所得之基。

前述某些類型之酸產生劑亦可用於所謂之化學增強型正光阻組成物，其中酸產生劑受到用於圖案曝曬之輻射線的作用而分解。但因本發明之正光阻組成物並非化學增強型正光阻劑，故用於本發明之酸產生劑不需要對於圖案照射用之輻射有感光性，而是受到用於圖案曝光之鹼性顯像劑作用會分解而產生酸之化合物。本發明之酸產生劑用量可多到仍可當做溶解促進劑之用。酸產生劑用量通常佔光阻組成物全部固體重量的0.5至20%，若此量太少，本發明之效果發揮不出來，而若此量太多，則非曝光之部分容易溶於鹼性顯像劑中，因此輪廓變差。

化合物(I)至(III)可依已知方法製得；其中某些可購得，直接使用不必做任何處理。例如式中Y係直接鍵之化合物(I)可由例如琥珀醯亞胺之對應二羧醯胺和磺醯氯或磺醯氯Cl-Z(式中Z如前述)在鹼性條件下進行縮合而得。此外，式中Y係氧原子之化合物(I)可由例如N-羥琥珀醯亞胺及N-羥-5-原冰片烯-2,3-二羧醯亞胺之對應N-羥二羧醯亞胺和前述之磺醯氯或磺醯氯在鹼性條件下進行縮合而得。酯化物(II)可由苯鄰二酚和前述之磺醯氯或磺醯氯在鹼性條件下進行縮合而得。此外，化合物(III)可由化合物R-SH和二氯甲烷在氧化劑存在下先反應成 $RSO_2CH_2SO_2R$ ，然後用對-甲苯磺醯氯等進行重氯化而得。市售之化合物(III)亦可直接使用而不必做任何處理。

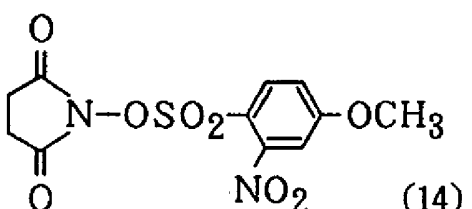
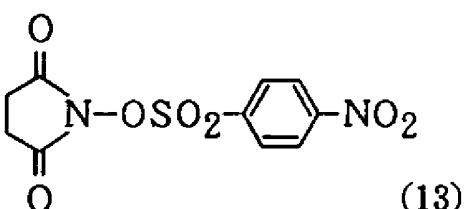
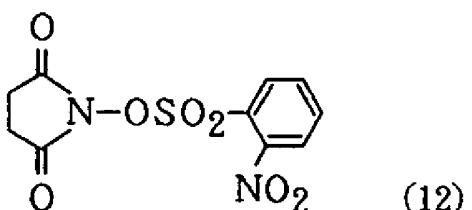
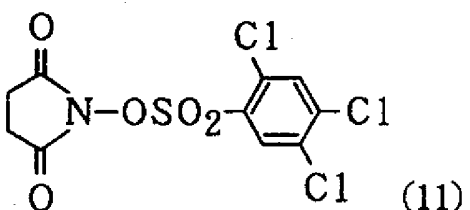
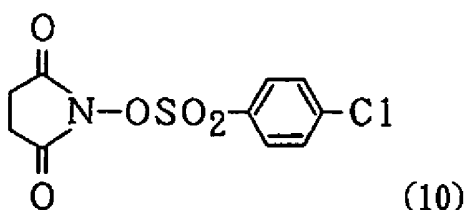
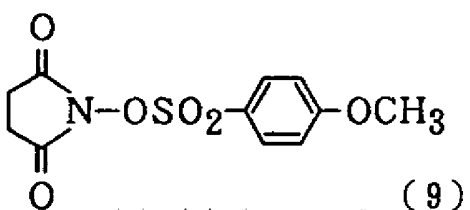
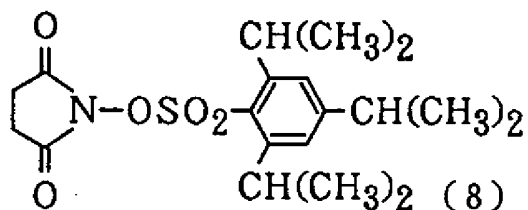
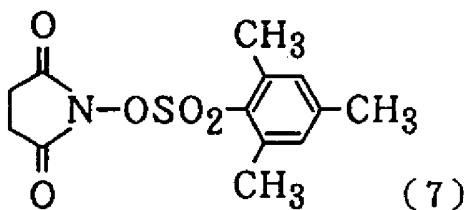
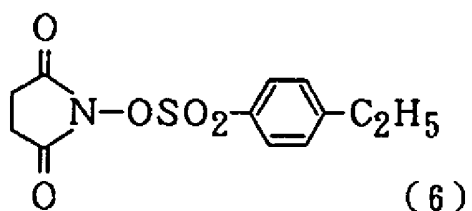
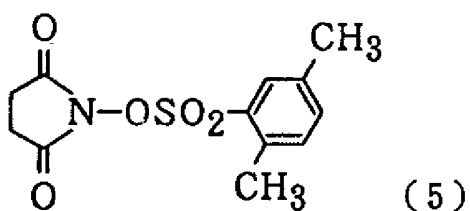
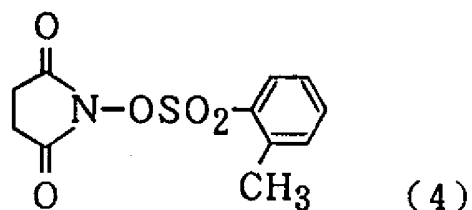
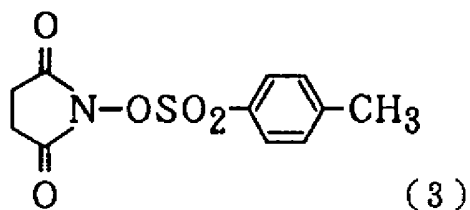
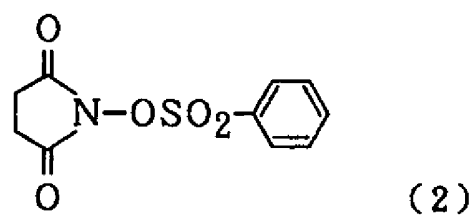
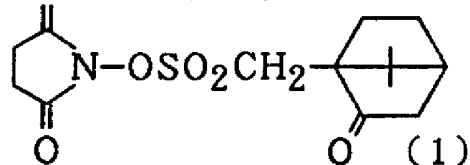
化合物(Ia)之具體例包含下列化合物：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (10)

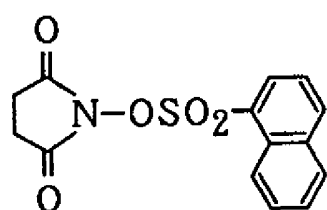


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

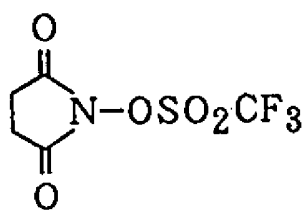
裝

訂

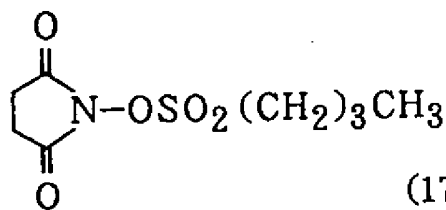
五、發明說明 (11)



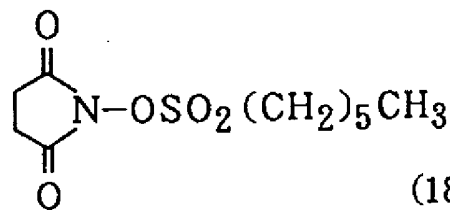
(15)



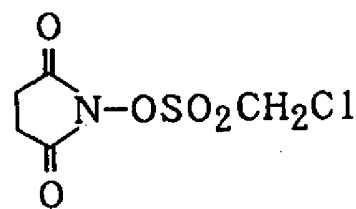
(16)



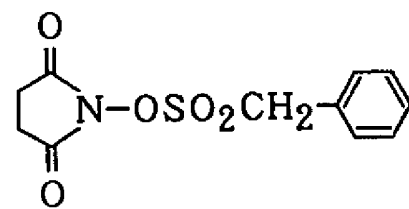
(17)



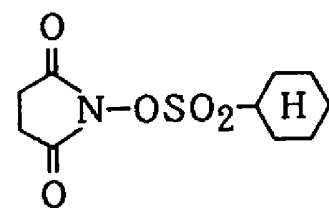
(18)



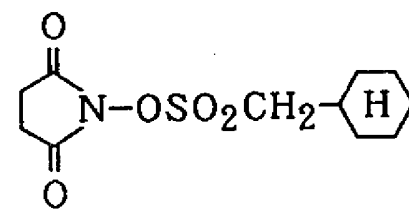
(19)



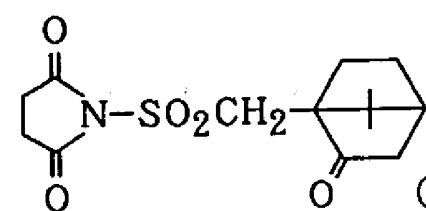
(20)



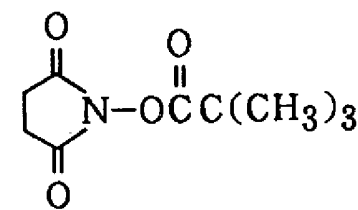
(21)



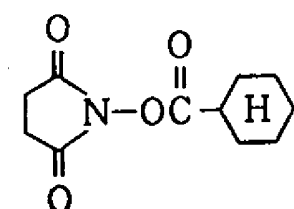
(22)



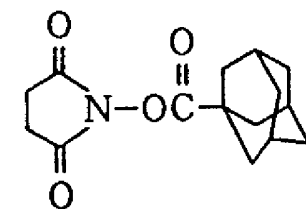
(23)



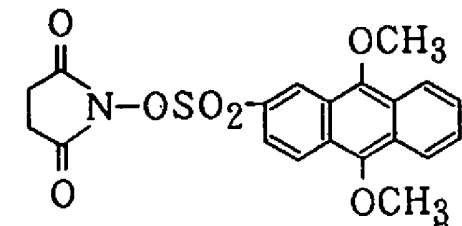
(24)



(25)



(26)



(27)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

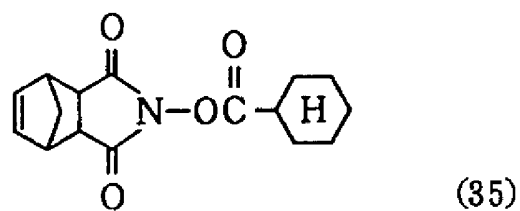
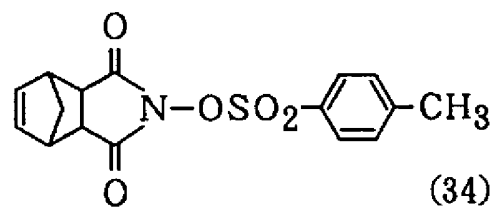
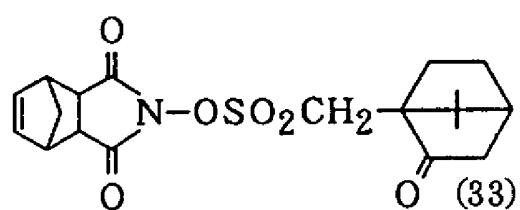
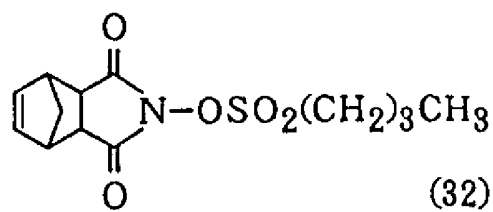
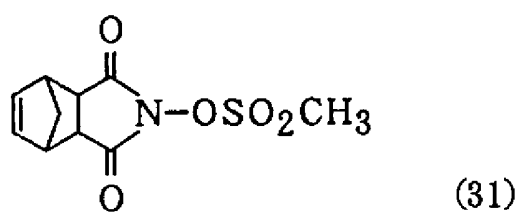
裝

訂

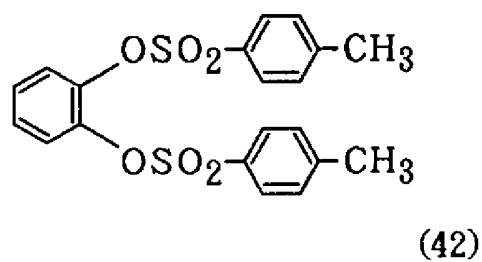
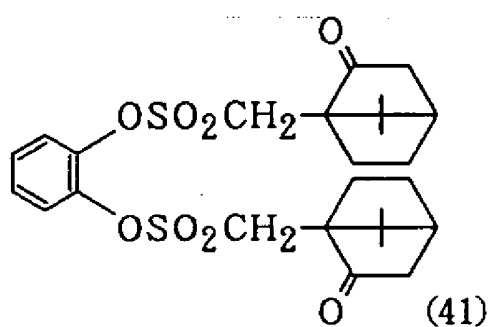
表

五、發明說明 (12)

化合物 (Ib) 之具體例有：

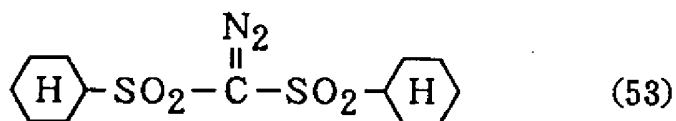
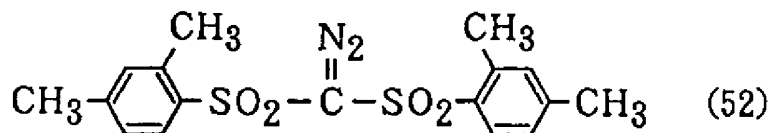
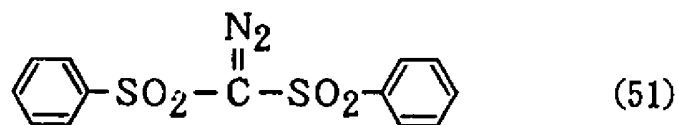


酯化物 (II) 之具體例有：



重氮甲烷二磺醯化合物 (III) 之具體例有：

五、發明說明 (13)



在包含鹼可溶之可熔酚醛樹脂及醌二疊氮型增感劑之正光阻組成物中加入化合物(IV)或(V)，則提供極佳的解析度而不減損聚焦深度。較佳為化合物(IV)或(V)之用量佔光阻組成物全部固體重量的0.01至5%。

在前述的式(IV)及(V)中，鹵原子包含氟，氯及溴；烷基例如C₁₋₆；烷氧基如C₁₋₆烷氧基；烷醯包含C₂₋₆烷醯（此碳原子數包含羰基部分之碳原子）；芳基指苯基，萘基及蒽基。芳基中之苯環，萘環及蒽環可被一或多個下列取代基取代：烷基，烷氧基，羥基，羧基，鹵原子及硝基。

在前述的化合物(IV)或(V)中，較佳為蒽化物(IV)。特佳為未被取代之蒽及至少在2及／或9位置有一取代基之蒽，其在此其他位置尚可有另個取代基。在2及／或9位置有一取代基之蒽有：

9-蒽甲醇，

醋酸9-蒽甲酯，

五、發明說明(14)

9-蒎羧酸，
2-甲蒎，
2-乙蒎，
2-第三丁蒎，
2-甲基-9,10-二甲氧蒎，
2-甲基-9,10-二乙氧蒎，
2-乙基-9,10-二甲氧蒎，
2-乙基-9,10-二乙氧蒎，
2-第三丁基-9,10-二甲氧蒎，
2-第三丁基-9,10-二乙氧蒎，
2,3-二甲基-9,10-二甲氧蒎，
4-(9-蒎羧氧)苯酸，
4-(9-蒎羧氧)-3-羥苯酸，
1,4,9,10-蒎四酚，
9-蒎羧酸-4,9,10-三羥-1-蒎酯等。

本發明之正光阻組成物可包含(a)酸產生劑或／及(b)式IV或V所代表之化合物。

在本發明之正光阻組成物中之前述成分通常可溶於溶劑中以製備光阻溶液。所得的溶液可塗在例如矽晶片之基材上。能溶解前述成分，又具合適之乾燥速率，且在溶劑蒸發後可提供均勻平滑之塗膜的溶劑可用來製備光阻溶液。通常用於此技術領域之溶劑可用來製備光阻溶液。適用的溶劑有例如醋酸乙基溶纖劑，醋酸甲基溶纖劑，醋酸丙二醇單甲醚及醋酸丙二醇單乙醚之二醇醚酯

五、發明說明 (15)

；例如乙基溶纖劑，甲基纖維劑，丙二醇單甲醚及丙二醇單乙醚之二醇醚；例如乳酸乙酯，醋酸丁酯，醋酸戊酯及丙酮酸乙酯之酯；例如2-庚酮及環己酮之酮；例如 γ -丁內酯之環酯。此等溶劑可單獨或兩種或以上混合使用。

本發明之光阻組成物可含有少量常用於此技術領域之添加劑，例如可溶可熔酚醛樹脂以外之樹脂，染料，界面活性劑等。

光阻溶液塗在基材上所形成之光阻膜用光源經光罩照射圖案後，以鹼性顯像劑顯像。在此所用的鹼性顯像劑可為此領域所用之各種鹼性水溶液，通常是採用氫氧化四甲銨。

茲以非限制範圍之實施例做更詳細的說明。若無特別註明，則例中所有的份數均以重量計。分子量係以膠體滲透層析(GPC)測得(以聚苯乙烯換算)。

例 1 至 24 及 對照例 1

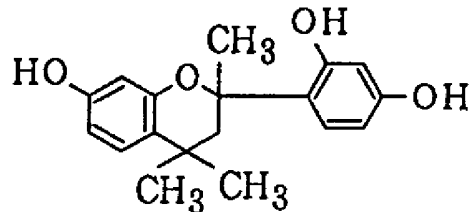
(a) 可溶可熔酚醛樹脂 A 之製備

依常法在回流的條件及草酸觸媒存在下，使莫耳比 40/60/80 之間 - 甲酚 / 對 - 甲酚 / 甲醛反應，然後分餾而得可溶可熔酚醛樹脂(以下稱之為可溶可熔酚醛樹脂 A)。可溶可熔酚醛樹脂 A 之平均分子量為 8,000。其中分子量不大於 6,000 之部分及分子量不大於 1,000 之部分的膠體滲透層析(GPC)圖形面積各佔全部 GPC 圖形面積(未反應之甲酚面積除外)的 34% 及 15%。

五、發明說明 (16)

(b) 醌二疊氣型增感劑 C 之製備

使結構式如下之 2,4,4-三甲基-2',4',7'-三羥黃烷



及 1,2-萘醌二疊氣-5-磺醯氯依 1:2.4 之莫耳比反應而得縮合物 (以下稱之為增感劑 C)。

(c) 酸產生劑

採用下列化合物，其編號乃前面舉例之編號。

- (1) N-(10-樟腦磺醯氯)琥珀醯亞胺
- (3) N-(對-甲苯磺醯氯)琥珀醯亞胺
- (4) N-(鄰-甲苯磺醯氯)琥珀醯亞胺
- (10) N-(對-氯-甲苯磺醯氯)琥珀醯亞胺
- (15) N-(1-萘磺醯氯)琥珀醯亞胺
- (16) N-(三氟甲基磺醯氯)琥珀醯亞胺
- (17) N-(正丁基磺醯氯)琥珀醯亞胺
- (18) N-(正己基磺醯氯)琥珀醯亞胺
- (19) N-(氯甲基磺醯氯)琥珀醯亞胺
- (21) N-(環己基磺醯氯)琥珀醯亞胺
- (22) N-(環己基甲基磺醯氯)琥珀醯亞胺
- (23) N-(10-樟腦磺醯)琥珀醯亞胺
- (24) N-(第三戊醯氯)琥珀醯亞胺
- (25) N-(環己基羧氯)琥珀醯亞胺

五、發明說明(17)

(26) N-(1-金剛烷癩氧)琥珀醯亞胺

(27) N-(9,10-二甲氧-2-萸磺醯氧)琥珀醯亞胺

(31) N-(甲基磺醯氧)-5-原冰片烯-2,3-二羧醯亞胺

(32) N-(正丁基磺醯氧)-5-原冰片烯-2,3-二羧醯亞胺

(33) N-(10-樟腦磺醯氧)-5-原冰片烯-2,3-二羧醯亞胺

(41) 1,2-苯撐雙(10-樟腦磺酸酯)

(52) 雙(2,4-二甲苯磺醯)重氮甲烷

(53) 雙(環己基磺醯)重氮甲烷

(d) 光阻溶液之製備及評估

混合 10 份可溶可熔酚醛樹脂 A, 3.5 份增感劑, 5 份做為添加劑之 4,4'-(2-羥苯叉)雙-2,6-二甲苯酚及 45 份做為溶劑之 2-庚酮。在所得溶液中加入表 1 所示之酸產生劑。然後經 0.2 微米之氟樹脂濾器過濾, 可得光阻溶液。表 1 中所列之酸產生劑之用量百分率係對未添加前光阻溶液中全部固體重量而言。

在六甲基二矽胺烷(HMDS)處理過之矽晶片上旋轉塗佈前面所得之光阻溶液, 故乾燥後薄膜厚度變成 1.06 微米。在 90°C 的直接熱板上進行預烘烤。使如此所得之表面具光阻膜之晶片利用 i-線梯度儀(日本 Nikon 公司製造之: NSR 2005i9C", NA=0.57, $\sigma = 0.60$)逐漸變化照射量而經光罩曝光成線及空間之圖案。然後在熱板上於 110°C 做曝光後之烘烤 60 秒, 接著利用 2.38% 重量的氫氧化四甲銨水溶液進行漿拌式顯像 60 轉。以掃描式電子顯微鏡觀察顯像後之圖案, 依下法評估有效的光敏度, 解析度

五、發明說明 (18)

及輪廓，結果並記於表 1 中。

有效光敏度：在 0.50 微米截面之線和空間圖案比為 1：1 時的曝光量。

解析度：在有效光敏度之曝光量下解析出來的線及空間圖案中之最小線幅。

輪廓：在有效光敏度之 0.50 微米線和空間圖案中線頂寬度 (T) 對線底寬度 (B) 之比值 (T/B)。若 T/B 為 1，則輪廓呈直角，為較佳之圖案。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 (19)

表 1

例 號	酸 產 生 劑	有 效 光 敏 度	解 析 度	輪 廓
例 1	(1) / 5%	255 msec	0.375 μ m	0.92
例 2	(1) / 2%	265 msec	0.40 μ m	0.88
例 3	(1) / 10%	240 msec	0.40 μ m	0.95
例 4	(3) / 5%	250 msec	0.375 μ m	0.93
例 5	(4) / 5%	260 msec	0.375 μ m	0.92
例 6	(10) / 5%	265 msec	0.375 μ m	0.92
例 7	(15) / 5%	255 msec	0.375 μ m	0.92
例 8	(16) / 5%	280 msec	0.375 μ m	0.90
例 9	(17) / 5%	250 msec	0.375 μ m	0.92
例 10	(18) / 5%	255 msec	0.375 μ m	0.93
例 11	(19) / 5%	255 msec	0.375 μ m	0.92
例 12	(21) / 5%	255 msec	0.375 μ m	0.92
例 13	(22) / 5%	260 msec	0.375 μ m	0.93
例 14	(23) / 5%	245 msec	0.40 μ m	0.88
例 15	(24) / 5%	240 msec	0.40 μ m	0.90
例 16	(25) / 5%	240 msec	0.40 μ m	0.92
例 17	(26) / 5%	240 msec	0.40 μ m	0.92
例 18	(27) / 5%	260 msec	0.375 μ m	0.94
例 19	(31) / 5%	250 msec	0.375 μ m	0.92
例 20	(32) / 5%	255 msec	0.375 μ m	0.93
例 21	(33) / 5%	255 msec	0.375 μ m	0.93
例 22	(41) / 5%	280 msec	0.375 μ m	0.93
例 23	(52) / 5%	280 msec	0.375 μ m	0.92
例 24	(53) / 5%	270 msec	0.40 μ m	0.92
對 照 例 1	無	280 msec	0.40 μ m	0.78

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

頁

五、發明說明(20)

例 25 至 36

在此等例中除酸產生劑外，另在正光阻組成物中加入通式(IV)或(V)(以下以增感劑稱之)所示之下列化合物：

- A：9-蒎甲醇
- B：醋酸9-蒎甲酯，
- C：9-蒎羧酸，
- D：蒎
- E：2-乙基-9,10-二甲氧蒎
- F：4-(9-蒎羧氧)苯酸
- G：2-甲基-9,10-二甲氧蒎
- H：2-第三丁基-9,10-二甲氧蒎
- I：2-乙基-9,10-二乙氧蒎
- J：2-第三丁基蒎
- K：吩噻嗪

混合10份可溶可熔酚醛樹脂A，3.5份增感劑C，5份做為添加劑之4,4'-(2-羥苯叉)雙-2,6-二甲苯酚及45份做為溶劑之2-庚酮。在此溶液中加入表2所列之酸產生劑及前述化合物，然後經0.2微米氟樹脂濾器過濾，而得光阻溶液。酸產生劑及增感劑之用量百分率係對未添加前光阻溶液全部固體重量而言。仿照例1利用此光阻溶液形成光阻膜及形成圖案並評估。

結果列於表2中。

五、發明說明 (21)

表 2

例號	酸產生劑	增感劑	有效光敏度	解析度	輪廓
例 25	(1) /5%	A/0.5%	265 msec	0.35 μm	0.92
例 26	(1) /5%	A/1.5%	280 msec	0.33 μm	0.90
例 27	(1) /5%	B/1.5%	280 msec	0.32 μm	0.90
例 28	(1) /5%	C/1.5%	255 msec	0.35 μm	0.93
例 29	(1) /5%	D/1.5%	265 msec	0.34 μm	0.92
例 30	(1) /5%	E/1.5%	280 msec	0.32 μm	0.93
例 31	(1) /5%	F/1.5%	230 msec	0.34 μm	0.94
例 32	(1) /5%	G/1.5%	280 msec	0.32 μm	0.92
例 33	(1) /5%	H/1.5%	260 msec	0.32 μm	0.93
例 34	(1) /5%	I/1.5%	260 msec	0.32 μm	0.93
例 35	(1) /5%	J/1.5%	250 msec	0.34 μm	0.94
例 36	(1) /5%	K/1.5%	280 msec	0.33 μm	0.93

例 37至 56及對照例 2 至 3

(a)可溶可熔酚醛樹脂 B 之製備

按照例 1 至 24可溶可熔酚醛樹脂 A 之製法，但間-甲酚 / 對-甲酚 / 甲醛之莫耳比改變成 60/40/80，可得可溶樹脂 B

(b)醌二疊氮型增感劑 D 之製法

五、發明說明 (22)

使 2,4,4-三甲基-2',4',7'-三羥黃烷及 1,2-萘醌二疊氮-5-磺醯氯依 1:2.6 之莫耳比反應可得縮合物 (以下稱之為增感劑 D)。

(c) 增感劑

除例 1 至 24 之增感劑 A-K 外，尚有用下列增感劑 L-S：

L：4-(9-萘羧氧)-3-羥苯酸，

M：9-萘羧酸 4,9,10-三羥-1-萘酯

N：1,4,9,10-萘四醇

O：2-第三丁基-9,10-二乙氧萘

P：2-甲基-9,10-二乙氧萘

Q：2,3-二甲基-9,10-二甲氧萘

R：2-甲萘

S：2-乙萘

(d) 光阻溶液之製法及評估

在 45 份 2-庚酮中混入表 3 所列的可溶可熔酚醛樹脂 A 及 B，3 份增感劑 D，4 份做為添加劑之 4,4'-(2-羥苯叉)雙-2,6-二甲苯酚及表 3 所列的增感劑。在對照例中不用增感劑。經 0.2 微米氟樹脂濾器過濾，可得光阻溶液。

在預先以六甲基二矽胺烷 (HMDS) 處理之矽晶片上旋轉塗佈前面所得之光阻溶液，使乾燥後薄膜厚度變成 0.85 微米。在 90°C 之直接熱板上預烘烤 60 秒。使如此所得已覆有光阻膜之矽晶片利用 i-線梯度儀 (Nikon 公司製之 "NSR 2005i9C", NA = 0.57, $\sigma = 0.60$) 逐漸變化照射量而經線及空間之圖案照射。然後在 110°C 之熱板進後照射的烘

五、發明說明(23)

烤60秒，接著利用2.38%重量的氫氧化四甲銨進行漿拌式顯像60秒。以掃描式電子顯微鏡觀顯像後的圖案，並評估有效光敏度，解析光敏度及聚焦深度，結果列於表3中。有效光敏度及解析度之評估方法同例1至24，而聚焦深度之評估方法則如下述。聚焦深度：可解析0.40微米的線及空間圖案而不需減低薄膜厚時之焦距範圍大小。

表3

例號	可溶可熔 酚醛樹脂 A及B(份數)	增感劑 (份數)	有效光 敏度 (msec)	解析度 (微米)	聚焦深 度 (微米)
例					
37	A/5, B/5	A/0.3	300	0.34	1.4
38	A/6, B/4	A/0.3	250	0.35	1.2
39	A/6, B/4	B/0.3	310	0.32	1.6
40	A/4, B/6	C/0.3	290	0.35	1.2
41	A/5, B/5	D/0.3	280	0.35	1.2
42	A/6, B/4	E/0.3	300	0.32	1.6
43	A/7, B/3	F/0.3	310	0.34	1.2
44	A/7, B/3	L/0.3	300	0.34	1.2
45	A/7, B/3	M/0.3	320	0.34	1.2
46	A/7, B/3	N/0.3	290	0.35	1.2
47	A/6, B/4	I/0.3	280	0.33	1.4
48	A/6, B/4	O/0.3	270	0.34	1.4
49	A/6, B/4	H/0.3	280	0.33	1.4
50	A/6, B/4	G/0.3	300	0.33	1.4
51	A/6, B/4	P/0.3	300	0.33	1.4
52	A/6, B/4	Q/0.3	300	0.34	1.4
53	A/6, B/4	R/0.3	250	0.35	1.2
54	A/6, B/4	S/0.3	260	0.35	1.2
55	A/6, B/4	J/0.3	260	0.35	1.2
56	A/7, B/3	K/0.3	310	0.35	1.2
對照					
例1	A/5, B/5	無	260	0.4	0.6
2	A/6, B/4	無	310	0.375	0.8

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (24)

如前所述，在包含鹼可溶之可熔酚醛樹脂及醌二疊氮型增感劑之正光阻組成物中加入酸產生劑，則可獲得改良的輪廓而不減損光阻劑之光敏性及解析度。因此，按照本發明可顯著地改善輪廓而不會減損各種有利的性質如光敏性及解析度。在某些場合更可改善此等性質。

如前所述，在包含鹼可溶之可熔酚醛樹脂及醌二疊氮型增感劑中加入化合物(IV)或(V)，則更能提供極佳的解析度而不減損聚焦深度。因此，按照本發明可提供光敏性，解析度，輪廓及聚焦深度等各種性質平衡極佳之正光阻組成物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

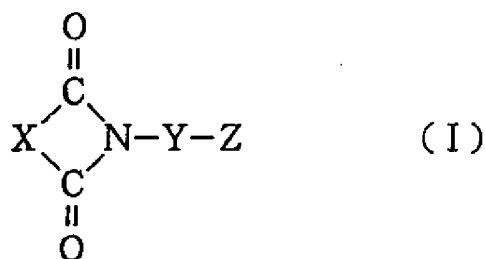
訂

四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

正光阻組成物

一種非化學增強型之正光阻組成物，其包含鹼可溶之酚醛樹脂、醌二疊氮型增感劑及至少一種下列化合物 (a) 及 (b)：

(a) 如下式 (I) 所示之酸產生劑：



式中 X 係兩價烴基，

Y 係直接鍵或氧原子，

Z 係



R 係任意被烷氧基，鹵原子或硝基取代之烷基；脂環烴殘基；任意被烷基、烷氧基、鹵原子或硝基取代之芳基；任意被烷基、烷氧基、鹵原子或硝基取代之芳烷基；或樟腦基；

(b) 萘、

9-萘甲醇、

四、中文發明摘要（發明之名稱：

醋酸 9-蒎甲酯、
9-蒎羧酸、
2-蒎、
2-乙蒎、
2-第三丁蒎、
2-甲基-9,10-二甲氧蒎、
2-甲基-9,10-二乙氧蒎、
2-乙基-9,10-二甲氧蒎、
2-乙基-9,10-二乙氧蒎、
2-第三丁基-9,10-二甲氧蒎
2-第三丁基-9,10-二乙氧蒎、
2,3-二甲基-9,10-二甲氧蒎、
4-(9-蒎羧氧)苯酸、
4-(9-蒎羧氧)-3-羥苯酸、
1,4,9,10-蒎四酚、
9-蒎羧酸-4,9,10-三羥-1-蒎酯、或
啡噻吡。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

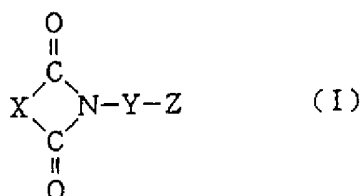
訂

線

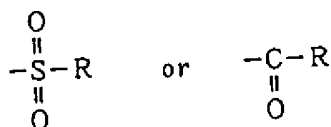
四、英文發明摘要 (發明之名稱: POSITIVE RESIST COMPOSITION)

A non-chemically enhanced type positive resist composition comprising an alkali-soluble novolak resin, a quinonediazide type sensitizer and at least one of the following compound (a) and (b):

(a) an acid-generator represented by the following formula (I):



wherein X represents a divalent hydrocarbon group, Y represents a direct bond or an oxygen atom, Z represents



R represents an alkyl which may be optionally substituted by alkoxy, halogen or nitro, alicyclic hydrocarbon residue, aryl which may be optionally substituted by alkyl, alkoxy, halogen or nitro, aralkyl which may be optionally substituted by alkyl, alkoxy, halogen or nitro, or camphor group;

(b) anthracene.

9-anthracenemethanol.

9-anthracenemethanol acetate.

9-anthracenecarboxylic acid.

2-methylantracene.

2-ethylantracene.

2-t-butylantracene.

2-methyl-9,10-dimethoxyanthracene.

2-methyl-9,10-diethoxyanthracene.

2-ethyl-9,10-dimethoxyanthracene.

2-ethyl-9,10-diethoxyanthracene.

2-t-butyl-9,10-dimethoxyanthracene.

2-t-butyl-9,10-diethoxyanthracene.

2,3-dimethyl-9,10-dimethoxyanthracene.

4-(9-anthrylcarbonyloxy) benzoic acid.

4-(9-anthrylcarbonyloxy)-3-hydroxy benzoic acid.

1,4,9,10-anthracenetetrol.

4,9,10-trihydroxy-1-anthryl 9-anthracene carboxylate, or

phenothiazine.

公告本

六、申請專利範圍

修正
年 月 日
89. 11. 10 補充

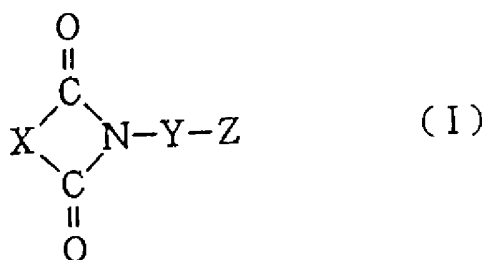
439016 第 86113439 號「正光阻組成物」專利案

(89 年 11 月 10 日修正)

六、申請專利範圍：

1. 一種非化學增強型之正光阻組成物，其包括鹼可溶性酚醛樹脂、醌二疊氮型增感劑(該醌二疊氮型增感劑之量為佔鹼可溶性酚醛樹脂和一視需要選用的鹼可溶性酚化合物之總量的 10 至 100 重量%)及至少一種下列化合物(a)及(b)：

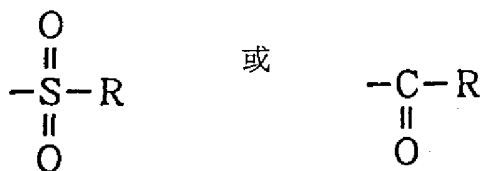
(a) 下式(I)所示之酸產生劑：



式中 X 係 1 至 6 個碳原子的伸烷基、2 至 4 個碳原子的伸烯基、1,2-伸環己基、5-原冰片烯-2,3-二基、伸苯基或伸萘基，它們可具有取代基，

Y 係直接鍵或氧原子，

Z 係

R 係視需要可經烷氧基、鹵素或硝基所取代的 C_1-C_{10}

基；或環己基；環己基甲基，或金剛烷基；或視需要可經
烷基、烷氧基、鹵素或硝基所取代的苯基、萘基或萘基；

六、申請專利範圍

或視需要可經烷基、烷氧基、鹵素或硝基所取代的苄基或乙氧苄基；或樟腦基；

(a)的量佔組成物的總固體量之 0.5 至 20 重量%，及

(b)萘、

9-萘甲醇、

醋酸 9-萘甲酯、

9-萘羧酸、

2-甲萘、

2-乙萘、

2-第三丁萘、

2-甲基-9,10-二甲氧萘、

2-甲基-9,10-二乙氧萘、

2-乙基-9,10-二甲氧萘、

2-乙基-9,10-二乙氧萘、

2-第三丁基-9,10-二甲氧萘

2-第三丁基-9,10-二乙氧萘、

2,3-二甲基-9,10-二甲氧萘、

4-(9-萘羧氧)苯酸、

4-(9-萘羧氧)-3-羥苯酸、

1,4,9,10-萘四酚、

9-萘羧酸-4,9,10-三羥-1-萘酯、或

啡噻吡，

(b)的量佔組成物的總固體量之 0.01 至 5 重量%。

六、申請專利範圍

439016

- 2.如申請專利範圍第 1 項之正光阻組成物，其包括如申請專利範圍第 1 項中所定義之(a)和(b)。
- 3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之正光阻組成物，其中化合物(b)為未經取代之蔥或至少在第 2 及 / 或 9 位置具一個取代基之蔥。
- 4.如申請專利範圍第 3 項之正光阻組成物，其中化合物(b)為 9-蔥甲醇。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

世

訂

線

439016

88 12 27

(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

1996年9月20日特願平8-249801(主張優先權)
1996年10月1日特願平8-260921(主張優先權)
1996年10月29日特願平8-286424(主張優先權)
1996年11月27日特願平8-316100(主張優先權)
1996年11月27日特願平8-316099(主張優先權)

有關微生物已寄存於： 寄存日期： 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

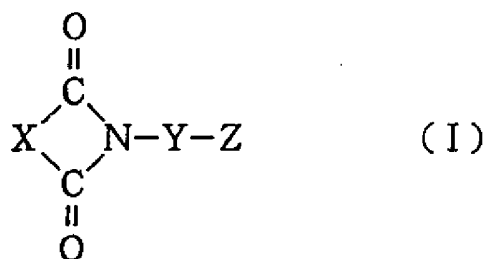
線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

正光阻組成物

一種非化學增強型之正光阻組成物，其包含鹼可溶之酚醛樹脂、醌二疊氮型增感劑及至少一種下列化合物 (a) 及 (b)：

(a) 如下式 (I) 所示之酸產生劑：



式中 X 係兩價烴基，

Y 係直接鍵或氧原子，

Z 係



R 係任意被烷氧基，鹵原子或硝基取代之烷基；脂環烴殘基；任意被烷基、烷氧基、鹵原子或硝基取代之芳基；任意被烷基、烷氧基、鹵原子或硝基取代之芳烷基；或樟腦基；

(b) 萘、

9-萘甲醇、

四、中文發明摘要（發明之名稱：

醋酸 9-蒎甲酯、
9-蒎羧酸、
2-蒎、
2-乙蒎、
2-第三丁蒎、
2-甲基-9,10-二甲氧蒎、
2-甲基-9,10-二乙氧蒎、
2-乙基-9,10-二甲氧蒎、
2-乙基-9,10-二乙氧蒎、
2-第三丁基-9,10-二甲氧蒎
2-第三丁基-9,10-二乙氧蒎、
2,3-二甲基-9,10-二甲氧蒎、
4-(9-蒎羧氧)苯酸、
4-(9-蒎羧氧)-3-羥苯酸、
1,4,9,10-蒎四酚、
9-蒎羧酸-4,9,10-三羥-1-蒎酯、或
啡噻吡。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

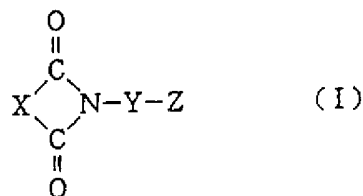
訂

線

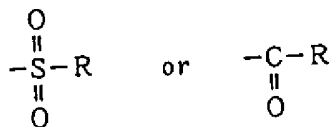
四、英文發明摘要 (發明之名稱: POSITIVE RESIST COMPOSITION)

A non-chemically enhanced type positive resist composition comprising an alkali-soluble novolak resin, a quinonediazide type sensitizer and at least one of the following compound (a) and (b):

(a) an acid-generator represented by the following formula (I):



wherein X represents a divalent hydrocarbon group, Y represents a direct bond or an oxygen atom, Z represents



R represents an alkyl which may be optionally substituted by alkoxy, halogen or nitro, alicyclic hydrocarbon residue, aryl which may be optionally substituted by alkyl, alkoxy, halogen or nitro, aralkyl which may be optionally substituted by alkyl, alkoxy, halogen or nitro, or camphor group;

(b) anthracene.

9-anthracenemethanol.

9-anthracenemethanol acetate.

9-anthracenecarboxylic acid.

2-methylantracene.

2-ethylantracene.

2-t-butylantracene.

2-methyl-9,10-dimethoxyanthracene.

2-methyl-9,10-diethoxyanthracene.

2-ethyl-9,10-dimethoxyanthracene.

2-ethyl-9,10-diethoxyanthracene.

2-t-butyl-9,10-dimethoxyanthracene.

2-t-butyl-9,10-diethoxyanthracene.

2,3-dimethyl-9,10-dimethoxyanthracene.

4-(9-anthrylcarbonyloxy) benzoic acid.

4-(9-anthrylcarbonyloxy)-3-hydroxy benzoic acid.

1,4,9,10-anthracenetetrol.

4,9,10-trihydroxy-1-anthryl 9-anthracene carboxylate, or

phenothiazine.

公告本

六、申請專利範圍

修正
年 月 日
89. 11. 10 補充

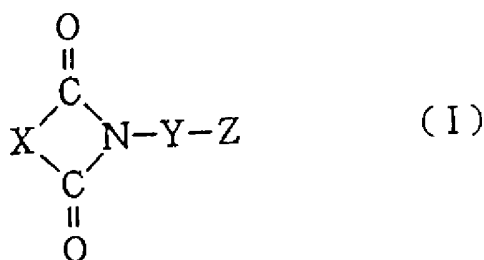
439016 第 86113439 號「正光阻組成物」專利案

(89 年 11 月 10 日修正)

六申請專利範圍：

1. 一種非化學增強型之正光阻組成物，其包括鹼可溶性酚醛樹脂、醌二疊氮型增感劑(該醌二疊氮型增感劑之量為佔鹼可溶性酚醛樹脂和一視需要選用的鹼可溶性酚化合物之總量的 10 至 100 重量%)及至少一種下列化合物(a)及(b)：

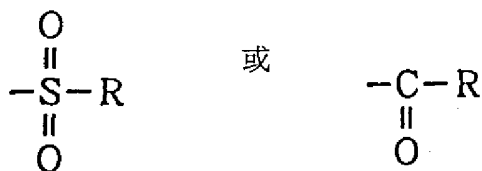
(a) 下式(I)所示之酸產生劑：



式中 X 係 1 至 6 個碳原子的伸烷基、2 至 4 個碳原子的伸烯基、1,2-伸環己基、5-原冰片烯-2,3-二基、伸苯基或伸萘基，它們可具有取代基，

Y 係直接鍵或氧原子，

Z 係

R 係視需要可經烷氧基、鹵素或硝基所取代的 C_1-C_{10}

基；或環己基；環己基甲基，或金剛烷基；或視需要可經
烷基、烷氧基、鹵素或硝基所取代的苯基、萘基或萘基；