

發明專利說明書 200428151

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93114500

※申請日期：93 年 05 月 21 日

※IPC分類：G03F 7/039

壹、發明名稱：

(中) 化學增強型正型光阻組成物及光阻圖型之形成方法

(外) 化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物およびレジストパターンの形成方法
Chemical amplification type positive photoresist composition and
resist pattern forming method using the same

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 東京應化工業股份有限公司

(英) TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.

代表人：(中) 1. 内田春彦

(英)

地 址：(中) 日本國神奈川県川崎市中原区中丸子一五〇番地

(英)

國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共 4 人)

1. 姓 名：(中) 秀坂慎一

(英) HIDEAKA, SHINICHI

地 址：(中) 日本國神奈川県川崎市中原区中丸子一五〇番地 東京應化工業股
份有限公司內

(英) 日本国神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株
式会社内

2. 姓 名：(中) 栗原政樹

(英) KURIHARA, MASAKI

地 址：(中) 日本國神奈川県川崎市中原区中丸子一五〇番地 東京應化工業股
份有限公司內

(英) 日本国神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株
式会社内

3. 姓 名：(中) 中川裕介

地 址：(英) NAKAGAWA, YUSUKE
(中) 日本國神奈川縣川崎市中原區中丸子一五〇番地 東京應化工業股
份有限公司內
(英) 日本国神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京應化工業株
式会社內

4. 姓 名：(中) 館俊聰
(英) TACHI, TOSHIKI
地 址：(中) 日本國神奈川縣川崎市中原區中丸子一五〇番地 東京應化工業股
份有限公司內
(英) 日本国神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京應化工業株
式会社內

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2003/05/28 ; 2003-151083 ☒ 有主張優先權

地 址：(英) NAKAGAWA, YUSUKE
(中) 日本國神奈川縣川崎市中原區中丸子一五〇番地 東京應化工業股
份有限公司內
(英) 日本国神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京應化工業株
式会社內

4. 姓 名：(中) 館俊聰
(英) TACHI, TOSHIKI
地 址：(中) 日本國神奈川縣川崎市中原區中丸子一五〇番地 東京應化工業股
份有限公司內
(英) 日本国神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京應化工業株
式会社內

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2003/05/28 ; 2003-151083 ☒ 有主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於化學增強型正型光阻組成物及光阻圖型之形成方法。

【先前技術】

目前為止使用玻璃基板的液晶顯示元件之製造領域的光阻材料，因適合於 g 線、h 線及 i 線曝光，比較廉價，可形成靈敏度、解析度佳、形狀優之光阻圖型，以酚醛清漆樹脂用作鹼可溶性樹脂，以含醌二疊氮基之化合物用作感光性成分的正型光阻組成物多受利用，並見報告（下述專利文獻 1 至 4）。

關於化學增強型光阻組成物，下述專利文獻 5 記載，其特徵為：含有具酸成分及羥基之線狀高分子，光酸產生劑（Photo Acid Generator：PAG）及特定之至少有二烯醇醚基之化合物，該線狀高分子與特定化合物經熱交聯之組成物。

下述專利文獻 6 記載，其特徵為：含有具酸基之線狀高分子、PAG、特定之至少有二烯醇醚基之化合物，該線狀高分子與特定化合物經熱交聯之組成物。

專利文獻 1 日本專利特開 2000-131835 號公報

專利文獻 2 特開 2001-75272 號公報

專利文獻 3 特開 2001-181055 號公報

專利文獻 4 特開 2001-112120 號公報

(2)

專利文獻 5 特開平 6-148889 號公報

專利文獻 6 特開平 6-230574 號公報

現在，對於新世代液晶顯示器（LCD），有於一片玻璃基板上，同時形成驅動器、DAC（數位類比轉換器）、影像處理器、視訊控制器、隨機存取記憶體（RAM）等積體電路部份及液晶顯示部份，所謂「系統 LCD」之高機能 LCD 的技術開發正活躍進行（Semiconductor FPD World 2001.9, pp.50-67）。

以下本說明書中，如此之於一基板上形成積體電路及液晶顯示部份之基板，方便上稱作系統 LCD。

於如此之系統 LCD，取代非晶質矽的尤以於 600℃ 以下之低溫程序形成之低溫多晶矽，因比非晶質矽電阻小而遷移率高故適用，而受到期待。

因此，適合於使用低溫多晶矽之系統 LCD 的製造之光阻組成物，其開發受到期待，而目前為止尚未見有系統 LCD 用光阻材料之相關報告。

有關化學增強型光阻組成物之上述專利文獻 5、6 中，亦無關於系統 LCD 之記載。

為製造低溫多晶矽所成之 TFT，於玻璃基板上以低溫程序形成多晶矽膜後，於該低溫多晶矽膜以雜質（P、B 等）植入的所謂「佈植步驟」中，須以非常高濃度之雜質植入。

該佈植步驟係於玻璃基板上形成低溫多晶矽膜之低溫多晶矽玻璃基板上已形成光阻圖型之狀態，在高真空條件

(3)

下進行，而因雜質之植入的發熱作用，基板上之光阻圖型一經加熱，有光阻圖型起形狀變化，而光阻圖型中某成分氣化，使處理室內的真空度下降之問題。

解決該問題之手段，於佈植步驟前進行稱作「後烘烤」之加熱處理步驟雖有效，但因該後烘烤係於接近佈植時受加熱之溫度的溫度條件，例如 200℃ 以上之高溫進行，該加熱處理中圖型形狀不變的高耐熱性光阻圖型之形成有其必要。

因此，為系統 LCD 的製造之實用化，其所用之光阻組成物須係耐熱性良好。

又，於液晶元件之製造領域，光阻材料的靈敏度下降導致產量大幅下降而不佳。

根據本發明可得，於一基板上形成積體電路及液晶顯示部份之系統 LCD 製造所要求的高耐熱性，可無靈敏度之下降而達成之光阻組成物，以及使用該光阻組成物的光阻圖型之形成方法。

【發明內容】

於習知的以酚醛清漆樹脂用作鹼可溶性樹脂，以含醌二疊氮基之化合物用作感光性成分的正型光阻組成物，為達高耐熱性，一般係採用，使用高分子量之鹼可溶性樹脂（酚醛清漆樹脂）的方法，而為得高靈敏度化一般係採用，使用低分子量之鹼可溶性樹脂（酚醛清漆樹脂）的方法。

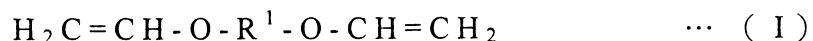
(4)

如此，以習知方法高耐熱性及高靈敏度難以兩全；不導致靈敏度下降即可達高耐熱性的系統 LCD 用光阻組成物，其開發受到期待。

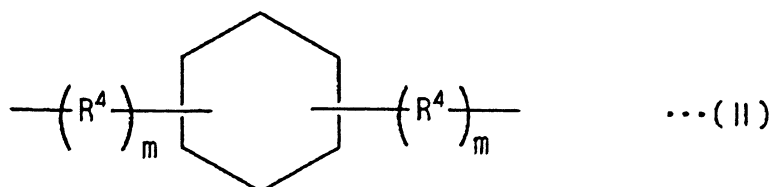
本發明之課題在提供，於一基板上形成積體電路及液晶顯示部份之系統 LCD 之製造所要求之高耐熱性，可無靈敏度之下降而達成之光阻組成物，及使用該光阻組成物的光阻圖型之形成方法。

本發明人精心探討結果發現，利用以下解決手段上述課題即可解決，而完成本發明。

亦即，本發明之化學增強型正型光阻組成物係，於一基板上形成積體電路及液晶顯示部份的基板製造用之化學增強型正型光阻組成物，其特徵為：含有（A1）鹼可溶性酚醛清漆樹脂與（B）下述一般式（I）之化合物的反應產物，其具有於酸之存在下於鹼性水溶液之溶解度增大之性質之（A）鹼難溶性或不溶性酚醛清漆樹脂，（C）以放射線照射產生酸成分之化合物，以及有機溶劑。



〔式中 R^1 示可有取代基之碳原子數 1 至 10 之亞烷基，或一般式（II）



(5)

(式中 R^4 示可有取代基之碳原子數 1 至 10 之亞烷基， m 表 0 或 1。) 之基的任一。]

本發明之光阻圖型之形成方法，其特徵為：包含

(1) 以本發明之化學增強型正型光阻組成物塗敷於基板上，形成塗膜之步驟，

(2) 作形成上述塗膜之基板的加熱處理 (預烘烤)，於基板上形成光阻被膜之步驟，

(3) 對於上述光阻被膜，使用描繪有 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下之光阻圖型形成用光罩圖型，及超過 $2.0\ \mu\text{m}$ 的光阻圖型形成用光罩圖型二者之光罩，進行選擇性曝光之步驟，

(4) 對於上述選擇性曝光後之光阻被膜，施以加熱處理 (曝光後烘烤) 之步驟，以及

(5) 對於上述加熱處理後之光阻被膜，用鹼水溶液施以顯像處理，於上述基板上同時形成圖型尺寸 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下之積體電路用光阻圖型，及超過 $2.0\ \mu\text{m}$ 之液晶顯示部份用之光阻圖型的步驟。

【實施方式】

以下說明本發明之合適實施例，但本發明不限於以下各實施例，例如，亦可將實施例之構成要素互相適當組合。

[系統 LCD 用化學增強型正型光阻組成物]

• A 成分

(6)

本發明中，(A)鹼難溶性或不溶性之酚醛清漆樹脂係，(A1)鹼可溶性酚醛清漆樹脂與(B)上述一般式(I)之化合物的反應產物，其具有於酸之存在下於鹼性水溶液之溶解度增大之性質。

上述(A1)成分，若係用在光阻組成物之鹼可溶性酚醛清漆樹脂即無特殊限制可以使用。

該鹼可溶性酚醛清漆樹脂有，例如酚、甲酚、二甲酚、三甲酚、兒茶酚、間苯二酚、氫醌等之至少一種芳香族羥基化合物，與甲醛、聚甲醛、丙醛、柳醛等之至少一種醛類於酸性觸媒之存在下的縮合物等。

酸觸媒有草酸、對甲苯磺酸、乙酸等，而因廉價、易於取得，以用草酸為佳。

其中，芳香族羥基化合物，以用酚、二甲酚（任一異構物皆可）、甲酚（鄰-、間-、對-之任一皆可）之任一或一以上為佳。

醛類以用福馬林，及體積大之醛合成者因耐熱性提升、高靈敏度化而較佳。體積大之醛有柳醛、丙醛、巴豆醛等。此時福馬林與體積大之醛之比率因耐熱性提升效果優，以 1/0.1 至 0.6（莫耳比），尤以 1/2.0 至 0.5（莫耳比）為佳。

上述(A1)成分經凝膠滲透層析(GPC)之聚乙烯換算質量平均分子量(Mw，以下簡稱質量平均分子量)以在 1000 至 50000，更佳者為 1000 至 20000 左右於靈敏度特性較佳。小於上述範圍則有解析度下降之虞，超過上述

(7)

範圍則塗敷性惡化。

(A1) 成分可用一種或二種以上之材料。

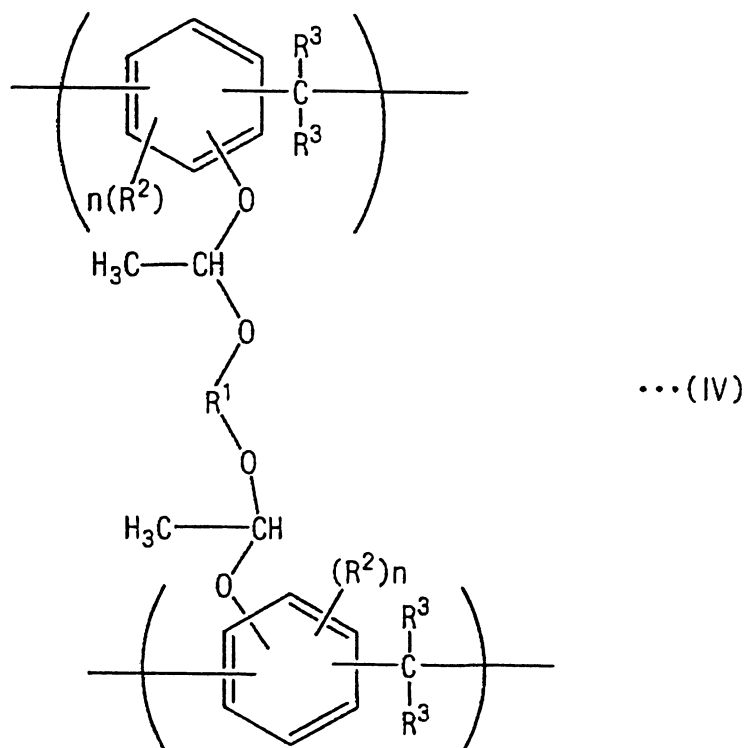
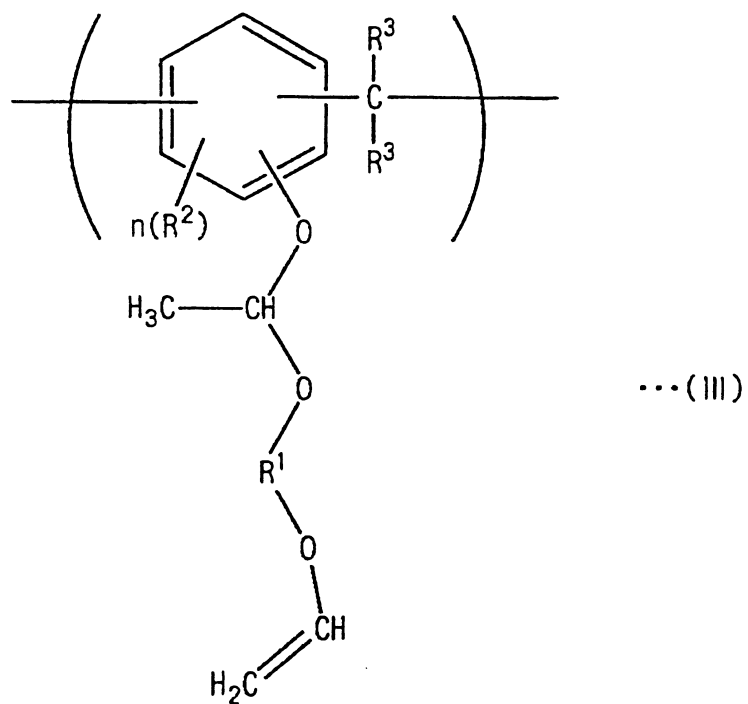
至於 (B) 成分，上述一般式 (I) 中， R^1 係可有取代基，碳原子數 1 至 10 之分枝鏈狀、直鏈狀之亞烷基，或上述一般式 (II) 所表者。而，此等亞烷基亦可於主鏈含氧鍵（醚鍵）。一般式 (II) 中， R^4 亦係可有取代基，碳原子數 1 至 10 之分枝鏈狀、直鏈狀亞烷基，該亞烷基亦可於主鏈含氧鍵（醚鍵）。 R^1 係以 $-C_4H_8-$ 、 $-C_2H_4OC_2H_4-$ 、 $-C_2H_4OC_2H_4OC_2H_4-$ 及一般式 (II) 所表者為佳，其中以一般式 (II) 所表者為佳， R^4 之碳原子數係 1 且 m 係 1 者尤佳。(B) 成分可用一種或混合二種以上使用。

(A1) 成分與 (B) 成分反應時，通常得具備 (B) 成分單一末端之乙烯基結合於 (A1) 成分之例如側鏈的酚式羥基之構造單元的反應產物。該構造單元之具體例有，下述一般式 (III) 之構造單元 (a1)。

(A1) 成分與 (B) 成分反應可得有 (B) 成分二末端之乙烯基各結合於 (A1) 成分中之，例如側鏈之二酚式羥基之部份存在之反應產物。該構造單元之具體例有，下述一般式 (IV) 之分子間交聯部份 (a2)。

通常係得，有僅 (B) 成分之單一末端所結合之構成單元（例如 (a1)）及二末端所結合之部份（例如，(a2)）二者存在之反應產物。

(8)



R^1 示可有取代基之碳原子數 1 至 10 之亞烷基，或上述一般式 (II) (式中 R^4 示可有取代基之碳原子數 1 至 10 之亞烷基， m 表 0 或 1。) 的基之任一， R^2 、 R^3 係於

(9)

上述有關酚醛清漆樹脂之記載中說明的，來自酚類、醛類、酮類等之基。例如， R^2 及 R^3 各自獨立，示氫原子、碳原子數 1 至 3 之烷基，或芳基， n 示 1 至 3 之整數。

本發明中 (A) 成分 (鹼難溶性或不溶性酚醛清漆樹脂) 可由，較佳者為實質上無酸觸媒之存在下，使上述 (A1) 成分與上述 (B) 成分反應而得。

上述 (B) 成分因事先與 (A1) 鹼可溶性酚醛清漆樹脂側鏈之羥基結合，成為光阻塗敷液 (組成物) 之歷時變化受抑，靈敏度之歷時變化少的光阻材料。而將該光阻材料塗敷於基板上並加熱，則 (A1) 成分的側鏈之未反應酚式羥基，與上述構造單元 (a1) 之末端乙烯基反應，進而形成交聯構造。以此，光阻被膜即於用在光阻圖型之形成時的鹼顯像液等鹼性水溶液成為難溶或不溶。

具有該交聯構造之 (A) 成分，經因曝光產生自 (C) 成分之酸的作用，該交聯構造裂解，(A) 成分於鹼水溶性溶液之溶解度增大。

使 (A1) 成分與 (B) 成分反應之際，若有酸成分存在於反應系中則於光阻調製後之保存安定性不佳。因之與 (B) 成分反應前，以嚴格執行含於 (A1) 成分之酸成分的去除為佳。酸成分係例如，用於酚醛清漆樹脂 (A1) 之合成的酸觸媒，存在於反應溶劑中之游離酸等有機酸，可用氣體層析等分析。

去除酸成分之方法，有習知方法，可採用例如，離子交換樹脂之使用，純水清洗，以鹼中和等方法。

(10)

而與（B）成分反應前，酚醛清漆樹脂（A1）中酸成分之濃度以使之在 0.1 ppm 以下，尤以 0.01 ppm 以下為佳。

（A1）成分與（B）成分之反應中，因不用酸觸媒反應亦可進行，酸觸媒之使用並非必要，而基於化學增強型正型光阻組成物之保存安定性，以不使用為佳。因此，以酸觸媒在反應液中實質上不存在為較佳，零則更佳。

（A1）與（B）成分反應得之（A）成分的質量平均分子量係 10000 至 70000，尤以 20000 至 50000 於耐熱性等更佳。

（B）成分係，相對於（A1）成分以 1 至 15 質量%之比率使用，4 至 8 質量%更佳。不及 1 質量%則光阻圖型未曝光部之膜減量變大，光阻圖型之對比有下降之傾向，超過 15 質量%則於顯像液（鹼水溶液）之溶解度有明顯下降之傾向，靈敏度差，有發生圖型無法成像等問題之虞。

• （C）成分

（C）成分無特殊限制，可用習知化學增強型正型光阻組成物之材料，已知的光酸產生劑例如碘基重氮甲烷系酸產生劑、鎘鹽系酸產生劑、胍磺酸鹽系酸產生劑等。

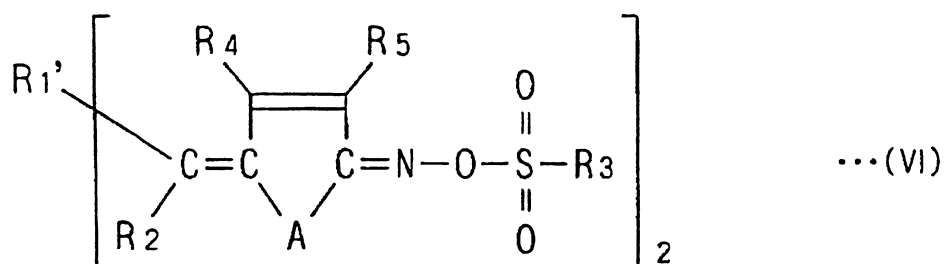
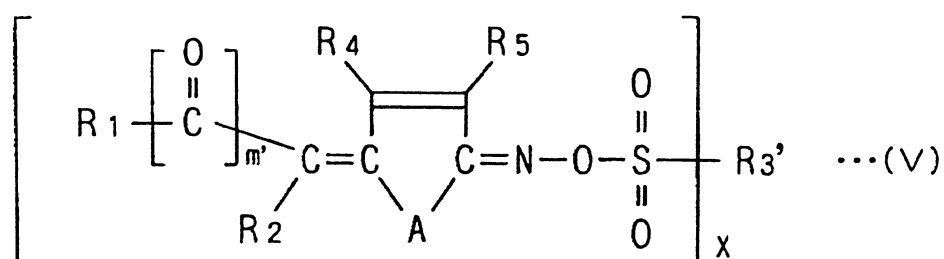
尤以於 LCD 之製造，會有 g 線、h 線、i 線並存之紫外線的使用，（C）成分則以於受如此之紫外線照射時酸產生效率高之化合物為佳。又，為提升解析度，以利用波

(11)

長短之 i 線為佳，而系統 LCD 之製造中，因有主要使用 i 線之傾向，(C) 成分即以對於 i 線曝光之酸產生效率高的化合物為佳。

(C) 成分以使用例如以下之化合物，因對於 i 線曝光之酸產生效率高故較佳。

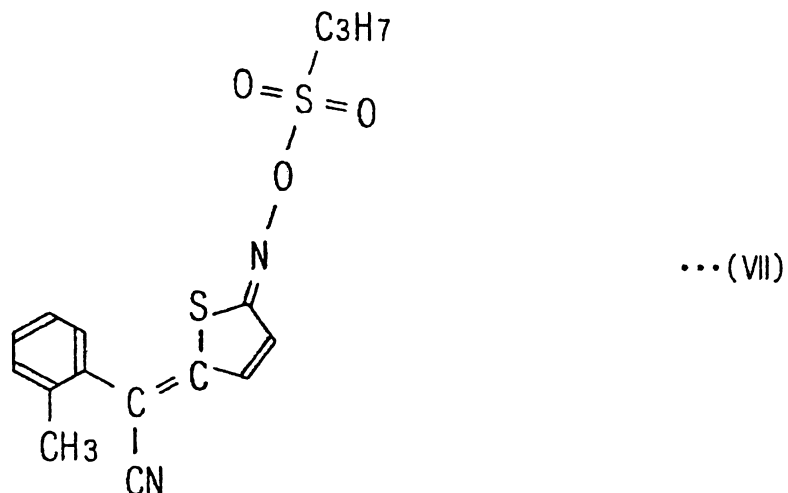
下述一般式 (V)、(VI) 所表者。



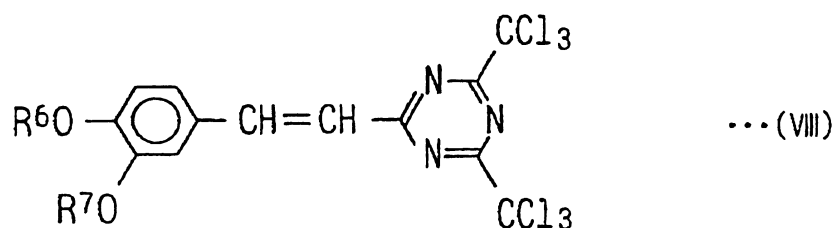
(式中 m' 示 0 或 1； X 示 1 或 2； R_1 示可有一或以上之 C_1 - C_{12} 烷基取代之苯基、雜環芳基等，或 m' 係 0 時更佳 C_2 - C_6 烷氧羰基、苯氧羰基、CN 等； R_1' 示 C_2 - C_{12} 亞烷基等； R_2 示可有一或以上之 C_1 - C_{12} 烷基取代之苯基、雜環芳基等，或 C_2 - C_6 烷氧羰基、苯氧羰基、CN 等； R_3 示 C_1 - C_{18} 烷基等； R_3' 在 $X=1$ 時示 C_1 - C_{18} 烷基等， $X=2$ 時示 C_2 - C_{12} 亞烷基、伸苯基等； R_4 、 R_5 獨立示氫原子、鹵素、 C_1 - C_6 烷基等； A 示 S、O、 NR_6 等； R_6 示氫原子、苯基

(12)

等。) 之化合物 (USP 6004724) 。 具體例有下述式 (VII) 之含硫醚 (thiolene) 之肟磺酸酯等。



並有，下述式 (VIII)



(式中 R^6 、 R^7 各示碳原子數 1 至 3 之烷基。) 之雙 (三氯甲基) 三吡化合物，或，該化合物 (VIII) 與下述式 (IX) 。



(式中 Z 示 4-烷氧苯基等。) 之雙 (三氯甲基) 三吡化合物組合者 (特開平 6-289614 號公報、特開平 7-134412

(13)

號公報)。

三吡化合物 (Ⅷ) 之具體例有 2-[2-(3,4-二甲氧苯基) 乙烯基] -4,6-雙(三氯甲基) -1,3,5-三吡、2-[2-(3-甲氧-4-乙氧苯基) 乙烯基] -4,6-雙(三氯甲基) -1,3,5-三吡、2-[2-(3-甲氧-4-丙氧苯基) 乙烯基] -4,6-雙(三氯甲基) -1,3,5-三吡、2-[2-(3-乙氧-4-甲氧丙基) 乙烯基] -4,6-雙(三氯甲基) -1,3,5-三吡、2-[2-(3,4-二乙氧苯基) 乙烯基] -4,6-雙(三氯甲基) -1,3,5-三吡、2-[2-(3-乙氧-4-丙氧苯基) 乙烯基] -4,6-雙(三氯甲基) -1,3,5-三吡、2-[2-(3-丙氧-4-甲氧苯基) 乙烯基] -4,6-雙(三氯甲基) -1,3,5-三吡、2-[2-(3-丙氧-4-乙氧苯基) 乙烯基] -4,6-雙(三氯甲基) -1,3,5-三吡、2-[2-(3,4-二丙氧苯基) 乙烯基] -4,6-雙(三氯甲基) -1,3,5-三吡等。此等三吡化合物可單獨使用，亦可組合二種以上使用。

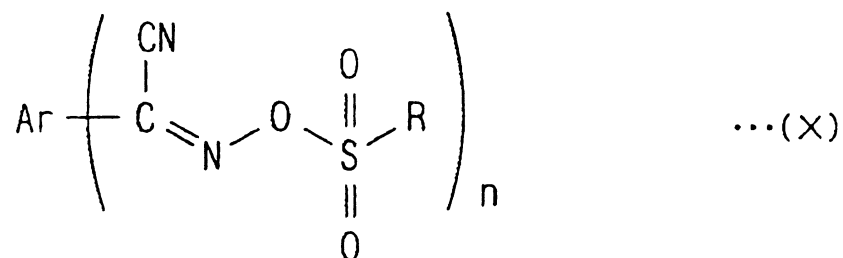
與上述三吡化合物 (Ⅷ) 隨所欲組合使用之上述三吡化合物 (Ⅸ) 有例如 2-(4-甲氧苯基) -4,6-雙(三氯甲基) -1,3,5-三吡、2-(4-乙氧苯基) -4,6-雙(三氯甲基) -1,3,5-三吡、2-(4-丙氧苯基) -4,6-雙(三氯甲基) -1,3,5-三吡、2-(4-丁氧苯基) -4,6-雙(三氯甲基) -1,3,5-三吡、2-(4-甲氧萘基) -4,6-雙(三氯甲基) -1,3,5-三吡、2-(4-乙氧萘基) -4,6-雙(三氯甲基) -1,3,5-三吡、2-(4-丙氧萘基) -4,6-雙(三氯甲基) -1,3,5-三吡、2-(4-丁氧萘基) -4,6-雙(三氯甲基) -

(14)

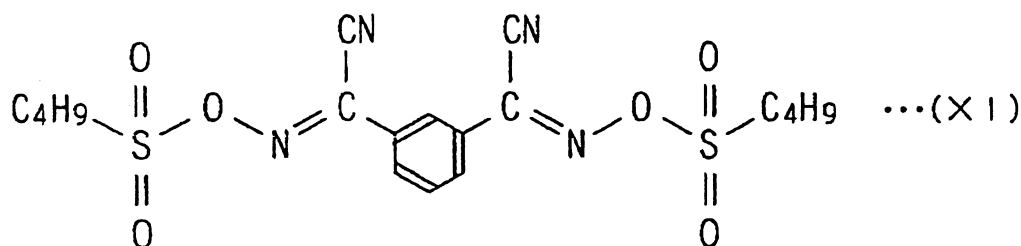
1,3,5-三吡啶、2-(4-甲氧基-6-羧基)-4,6-雙(三氯甲基)-
 1,3,5-三吡啶、2-(4-甲氧基-6-羥基)-4,6-雙(三氯甲基)-
 1,3,5-三吡啶、2-[2-(2-呋喃基)乙烯基]-4,6-雙(三氯
 甲基)-1,3,5-三吡啶、2-[2-(5-甲-2-呋喃基)乙烯基]-
 4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡啶、2-[2-(5-乙-2-呋喃基
)乙烯基]-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡啶、2-[2-(5-
 丙-2-呋喃基)乙烯基]-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡
 啶、2-[2-(3,5-二甲氧基)乙烯基]-4,6-雙(三氯甲基)
 -1,3,5-三吡啶、2-[2-(3-甲氧基-5-乙氧基)乙烯基]-
 4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡啶、2-[2-(3-甲氧基-5-丙氧
 基)乙烯基]-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡啶、2-[2-
 (3-乙氧基-5-甲氧基)乙烯基]-4,6-雙(三氯甲基)-
 1,3,5-三吡啶、2-[2-(3,5-二乙氧基)乙烯基]-4,6-雙
 (三氯甲基)-1,3,5-三吡啶、2-[2-(3-乙氧基-5-丙氧基)
 乙烯基]-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡啶、2-[2-(3-丙
 氧基-5-甲氧基)乙烯基]-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三
 吡啶、2-[2-(3-丙氧基-5-乙氧基)乙烯基]-4,6-雙(三氯
 甲基)-1,3,5-三吡啶、2-[2-(3,5-二丙氧基)乙烯基]-
 4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡啶、2-(3,4-亞甲二氧基
)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡啶、2-[2-(3,4-亞甲二
 氧基)乙烯基]-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡啶等。此
 等三吡啶化合物可用一種，亦可組合二種以上使用。

又，有下述式(X)

(15)



(式中 Ar 示取代或未取代之苯基、萘基；R 示 C₁ 至 C₉ 之烷基；n 示 2 或 3 之整數。) 之化合物。此等化合物可單獨使用，亦可組合二種以上使用。以上例示之化合物中，尤以使用上述式 (VII) 之化合物及下述式 (XI) 之化合物因對於 i 線之酸產生效率優故更佳。



本實施形態中，(C) 成分可以一種或混合二種以上使用。

(C) 成分之配合量係使之相對於 (A) 成分 100 質量份在 1 至 30 質量份，以 1 至 20 質量份為更佳。

° (D) 成分

本發明之化學增強型正型光阻組成物，為提高選擇性曝光後形成於光阻層之潛像的安定性，以配合 (D) 成分，鹼性化合物（較佳者為胺類）為佳。

該化合物若對於光阻組成物具相溶性即佳，無特殊限

(16)

制，有例如特開平 9-6001 號公報記載之化合物等。

其中以三級胺為佳，尤以三正戊胺、甲基二正辛基胺、三正癸胺、三苯甲基胺、N,N-二環己基甲胺等體積比較大之胺，不僅具有提高上述潛像安定性之效果，並抑制光阻組成物中隨時間的酸之產生，亦具有提升光阻溶液的保存安定性之效果而合適。

(D) 成分可以一種或混合二種以上使用。

(D) 成分以相對於樹脂固體成分 100 質量份，配合 0.01 至 5.0 質量份效果較佳，0.1 至 1.0 質量份更堆。

• 有機溶劑

有機溶劑若係用於化學增強型正型光阻組成物者，無特殊限制可以使用。

有例如，丙二醇一烷基醚乙酸酯（例如丙二醇一甲醚乙酸酯（PGMEA）等）、乳酸酯（例如乳酸乙酯等）等之酯系溶劑，丙酮、丁酮、環己酮、甲基異戊基酮、2-庚酮等酮類；乙二醇、丙二醇、二乙二醇，或此等之一甲醚、一乙醚、一丙醚、一丁醚或一苯醚等多元醇類及其衍生物；如二噁烷之環醚類等非酯系溶劑。

酯系溶劑因係有機羧酸與醇之反應產物，含游離酸有機羧酸。因而無上述（D）成分之配合的光阻組成物，或未配合後敘的保存安定劑之光阻組成物中，以選擇不含該等游離酸之非酯系溶劑為佳，酮類（酮系溶劑）尤佳。其中 2-庚酮於塗膜性、（C）成分之溶解性較為合適。

(17)

而酯系及非酯系溶劑皆隨時間經過分解副產出酸，於上述（D）成分之存在下，或後敘的保存安定劑之存在下，該分解反應受到抑制。其效果於酯系溶劑尤為顯著，該（D）成分於保存安定劑之存在下，反以酯系溶劑為佳，PGMEA 尤其合適。

而經上述分解副產之酸成分，於例如 2-庚酮者，確認有甲酸、乙酸、丙酸等之產生。

有機溶劑可以一種或混合二種以上使用。

有機溶劑之配合量無特殊限制，但若能使固體成分濃度為 20 至 50 質量%則於塗敷性較佳；25 至 45 質量%更佳。

本發明之化學增強型正型光阻組成物中，較佳者為另配合以必要時之如下保存安定劑。

該保存安定劑若有抑制溶劑之分解反應的作用即無特殊限制，有例如，特開昭 58-194834 號公報中記載之抗氧化劑。抗氧化劑已知有酚系化合物及胺系化合物，以酚系化合物為尤佳，其中 2,6-二（三級丁基）對甲酚及其衍生物，因於酯系溶劑、酮系溶劑之劣化有效，商業上可取得，並且廉價而保存安定效果優而較佳。尤以對於丙二醇一烷基醚乙酸酯、2-庚酮的劣化防止效果極其優異。

（D）成分之配合量係相對於樹脂固體成分 100 質量份 0.01 至 3 質量%，尤以 0.1 至 1.0 質量份之範圍為較佳。

又，本發明之化學增強型正型光阻組成物中，在無損

(18)

於本發明之目的之範圍內，必要時可含具相容性之添加物，例如用以改良光阻膜之性能的附加樹脂、塑化劑、安定劑、界面活性劑、使經顯像之圖像更為可見之著色劑、用以更加提升增感效果之增感劑、防暈光用之染料、密合性提升劑等之常用添加物。

〔光阻圖型之形成方法〕

本發明的光阻圖型之形成方法係使用該化學增強型正型光阻組成物之方法，以下說明系統 LCD 之製造中的光阻圖型之合適形成方法的一例。

首先溶解（A）成分、（C）成分及必要時所添加之各種成分於溶劑，以旋塗機等將之塗敷於基板形成塗膜。基板係以玻璃基板為佳。該基板可用 500mm×600mm 以上，尤以 550mm×650mm 以上之大型基板。

其次，將該形成塗膜之玻璃基板於例如 90 至 140℃ 作加熱處理（預烘烤）去除殘餘溶劑，形成光阻被膜。預烘烤方法係以進行於熱板與基板之間保有間隙之鄰近烘烤為佳。

其次，對於上述光阻被膜，使用描繪有積體電路用之光罩圖型及液晶顯示部份用之光阻圖型二者的光罩進行選擇性曝光。

在此所用之光源，為形成微細圖型係以 i 線（365nm）為佳。又，該曝光所採用之曝光程序係以，NA 在 0.3 以下，較佳者為 0.2 以下，更佳者為 0.15 以下之低 NA 條

(19)

件的曝光程序為佳。低 NA 條件下之曝光程序的採用，可使一次之曝光面積廣大，產量得以提升。

其次，對於選擇性曝光後之光阻被膜，施以加熱處理（曝光後烘烤：PEB）。PEB 方法有，於熱板與基板間保有間隙之鄰近烘烤，不留間隙之直接烘烤；因不於基板產生翹曲，藉 PEB 得擴散效果，以於進行鄰近烘烤後，進行直接烘烤之方法為佳。加熱溫度係 90 至 150℃，100 至 140℃ 尤佳。

對於上述 PEB 後之光阻被膜，用顯像液，例如 1 至 10 質量%之氫氧化四甲銨水溶液之類的水溶液施以顯像處理，溶解去除曝光部份，於基板上同時形成積體電路用之光阻圖型及液晶顯示部分用之光阻圖型。

其次，殘留在光阻圖型表面之顯像液以純水等淋洗液洗去，形成光阻圖型。

進行上述選擇性曝光之步驟中，上述光罩使用描繪有 2.0 μm 以下的光阻圖型形成用光罩圖型，及超過 2.0 μm 的光阻圖型形成用光罩圖型二者之光罩，即可於同時形成上述光阻圖型之步驟中，於上述基板上，同時形成圖型尺寸 2.0 μm 以下的積體電路用光阻圖型，及超過 2.0 μm 之液晶顯示器部份用之光阻圖型。

本發明之正型光阻組成物因線性優，於一基板上，可在同一曝光條件下形成較粗圖型及微細圖型。因此，可於高解析度得系統 LCD 之顯示部份，以至於更微細的積體電路部份之光阻圖型，適用於系統 LCD 之製造。

(20)

並可達到，習知醃二疊氮-酚醛清漆樹脂系光阻組成物所不能之高靈敏度、高解析度、優異 DOF 特性。除可得高耐熱性，防止未曝光部份之膜減量以外，亦適用於包含佈植步驟之 TFT 的製造。

以使用靈敏度優之上述正型光阻組成物的本發明之光阻圖型形成方法，可提升 LCD 製造中之產量。

利用本發明之光阻圖型形成方法，可形成高解析度之光阻圖型，尤其因可於基板上同時形成，例如圖型尺寸 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下之積體電路用的光阻圖型，及例如超過 $2.0\ \mu\text{m}$ 之液晶顯示部份用之光阻圖型，適用於系統 LCD 之製造。

實施例

以下舉實施例更詳細說明本發明，但本發明不限於以下實施例。

〔正型光阻組成物之評估方法〕

下述實施例或比較例之正型光阻組成物的下述諸物性（1）至（5）之評估方法如下。

（1）靈敏度評估：將正型光阻組成物以大型基板用光光阻塗敷裝置（裝置名稱：TR36000 東京應化工業（股）製），塗布於形成有 Ti 膜之玻璃基板（ $550\text{mm}\times 650\text{mm}$ ）上後，以 140°C 、90 秒之加熱條件，以保有約 1mm 之間隔的鄰近烘烤進行預烘烤，形成膜厚 $1.5\ \mu\text{m}$ 之光阻被

(21)

膜。

其次透過同時描繪有為 $1.5\ \mu\text{m}$ 線條及間隔寬度 (L&S) 之光阻圖型及 $3.0\ \mu\text{m}$ L&S 之光阻圖型之重現的光罩圖型之測試圖光罩 (標線片)，用 i 線曝光裝置 (裝置名稱：FX-702J，NIKON 公司製；NA=0.14)，以能忠實重現 $1.5\ \mu\text{m}$ L&S 之曝光量 (E_{op} 曝光量) 進行選擇性曝光。

其次，於 110°C 、90 秒之條件下，以保有 0.5mm 間隔之鄰近烘烤施行 PEB。

其次使用 23°C 、2.38 質量 % 之 TMAH 水溶液進行 60 秒之顯像處理後，以純水淋洗 30 秒，旋轉乾燥。

靈敏度評估之指標係用，能忠實重現 $1.5\ \mu\text{m}$ 之 L&S 之光阻圖型之曝光量 (E_{op} ，單位：mJ)。

(2) DOF 特性評估：於上述 E_{op} 曝光量下，使焦點適當上下滑動，以 μm 單位求出可得 $1.5\ \mu\text{m}$ L&S 之尺寸變化率在 $\pm 10\%$ 範圍內的焦點深度 (DOF) 之寬度。

(3) 耐熱性評估：於上述 E_{op} 曝光量下，將描繪有 $1.5\ \mu\text{m}$ L&S 之基板於設定在 140°C 之熱板上靜置 30 秒後，觀察剖面形狀。其結果係 $1.5\ \mu\text{m}$ L&S 之尺寸變化率在 $\pm 1\%$ 以內者以 A 表之，1 至 3% 或 -1 至 -3% 之範圍內者以 B 表之，超出 $\pm 3\%$ 者以 C 表之。

(4) 解析度評估：求出上述 E_{op} 曝光量下之極限解析度。

(5) 線性評估：上述 E_{op} 曝光量下得之 $3.0\ \mu\text{m}$ L&S

(22)

光阻圖型剖面形狀以 SEM (掃描式電子顯微鏡) 照片觀察，評估 $3.0\ \mu\text{m}$ L&S 光阻圖型之重現性。 $3.0\ \mu\text{m}$ L&S 之尺寸變化率在 $\pm 10\%$ 以內者以 A 表之，超出 $\pm 10\%$ 者以 B 表之。

以下實施例中，(A) 成分係使用以下者。

[合成例 1] (酚醛清漆樹脂 1 之合成)

使用間甲酯及甲醛依一般方法，合成 $M_w=8200$ ， $M_w/M_n=11.8$ 之酚醛清漆樹脂 1。

[合成例 2] (酚醛清漆樹脂 2 之合成)

使用間甲酚 / 對甲醛 = 4 / 6 (莫耳比) 之混合酚類，及甲醛 / 柳醛 = 1 / 0.3 (莫耳比) 之混合醛類，依一般方法合成 $M_w=5462$ ， $M_w/M_n=10$ 之酚醛清漆樹脂 2。

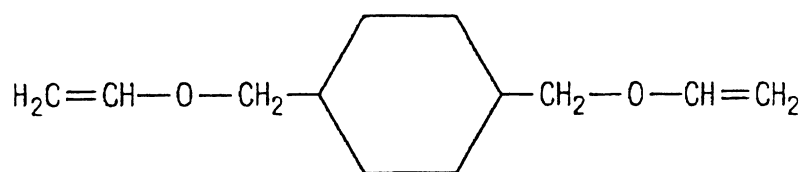
[合成例 3] ((A) 成分之合成 1)

甲基異丁基酮 (MIBK) 溶劑中以濃度可成 30 質量 % 之酚醛清漆樹脂 1 攪拌溶解，使內溫達 100 至 110℃ 後，將下述式 (XII) 之化合物 ((B) 成分)，以相對於樹脂固體成分 100 質量份僅相對於 8 質量份之量滴入。

反應 24 小時後，於室溫攪拌 12 小時以上，然後，進行由 MIBK 至 2-庚酮之溶劑取代。

所得 (A) 成分 (鹼難溶性酚醛清漆樹脂 1) 之質量平均分子量係 50000。

(23)



(XII)

〔合成例 4〕（（A）成分之合成 2）

上述酚醛清漆樹脂 1 改用酚醛清漆樹脂 2 以外，如同合成例 3 得（A）成分（鹼難溶性酚醛清漆樹脂 2）。質量平均分子量係 25000。

〔實施例 1〕

（A）成分〔如上述合成之鹼難溶性酚醛清漆樹脂 1〕：

100 質量份

（C）成分〔上述式（XI）之化合物〕：5 質量份

（D）成分〔三正辛胺〕：0.28 質量份

溶解上述各成分於 2-庚酮，調整成 35 質量%並添加 γ -丁內酯 0.5 質量份後，將之用孔徑 $0.2\ \mu\text{m}$ 之濾膜過濾，調製光阻組成物。就所得光阻組成物評估上述（1）至（5）之物性。其結果列於下述表 1。

〔實施例 2〕

實施例 1 中，（A）成分以於上述合成例中合作之鹼難溶性酚醛清漆樹脂 2 取代以外，如同實施例 1 調製光阻

(24)

組成物。

就所得光阻組成物評估上述（1）至（5）之物性。其結果列於下述表 1。

〔比較例 1〕

作為比較例，使用習知醌二疊氮酚醛清漆系光阻組成物（產品名稱“THMR-iP5700”；東京應化工業（股）製）。

就所得光阻組成物評估上述（1）至（5）之物性。其結果列於下述表 1。

表 1

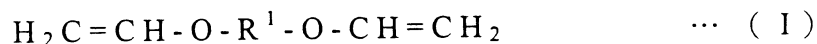
	靈 敏 度 (mJ)	DOF (μ m)	耐 熱 性	解 析 度 (μ m)	線 性
實 施 例 1	65	30	B	1.3	A
實 施 例 2	65	30	A	1.2	A
比 較 例 1	90	15	C	1.2	A

伍、中文發明摘要

發明之名稱：化學增強型正型光阻組成物及光阻圖型之形成方法

本發明之目的在提供，於一基板上形成積體電路及液晶顯示部份之系統 LCD 的製造所要求之高耐熱性，可不降低靈敏度而達成之光阻組成物。

係其特徵為：含有 (A1) 鹼可溶性酚醛清漆樹脂與 (B) 下述一般式 (I) 之化合物的反應產物，其具有於酸之存在下於鹼性水溶液的溶解度增大之性質的 (A) 鹼難溶性或不溶性酚醛清漆樹脂，及 (C) 經放射線照射產生酸成分之化合物，以及有機溶劑的系統 LCD 用化學增強型正型光阻組成物。

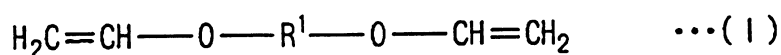


[式中 R^1 示可有取代基之碳原子數 1 至 10 的亞烷基，或以下述一般式 (II)

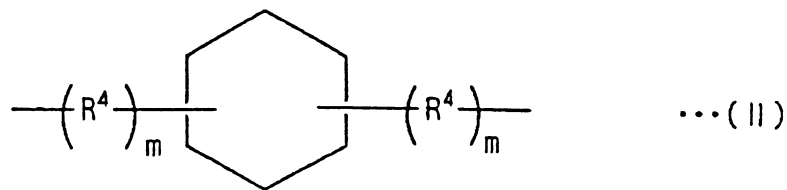
陸、英文發明摘要

發明之名稱：Chemical amplification type positive photoresist composition and resist pattern forming method using the same

A photoresist composition has satisfactory heat resistance which is required for production of a system LCD which is formed by an integrated circuit and a portion of a liquid crystal display on a substrate, without decreasing sensitivity. A chemical amplification type positive photoresist composition for production of a system LCD comprising a novolak resin (A) which is hardly soluble or is insoluble in an alkali and which increases in the solubility in an alkali aqueous solution in the presence of an acid, and which is a reaction product of an alkaline soluble novolak resin (A1) with a compound represented by General Formula (I), a compound generating an acid component by irradiation with radiation (C) and solvents



伍、中文發明摘要

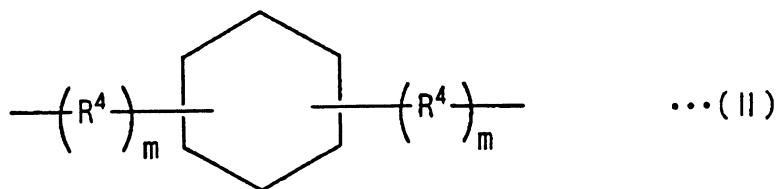


(式中 R^4 示可有取代基之碳原子數 1 至 10 的亞烷基， m 表 0 或 1。)
 的基之任一。]

陸、英文發明摘要

發明之名稱：

wherein R^1 represents an alkylene group having 1 to 10 carbons which may have a substituent, or a group represented by General Formula (II)



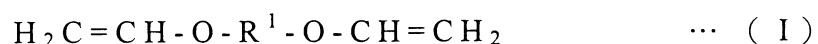
wherein R^4 represents an alkylene group having 1 to 10 carbons which may have a substituent, and m represents 0 or 1.

(1)

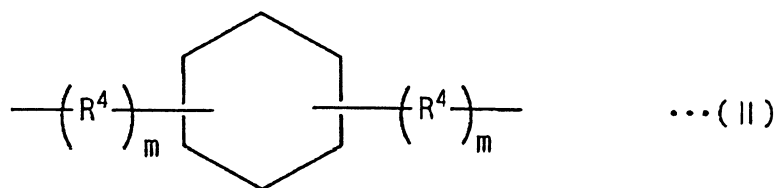
拾、申請專利範圍

1. 一種化學增強型正型光阻組成物，係於一基板上形成積體電路及液晶顯示部份的基板製造用之化學增強型正型光阻組成物，其特徵為：含

(A1) 鹼可溶性酚醛清漆樹脂與 (B) 下述一般式 (I) 之化合物之反應產物，其於酸之存在下具有於鹼水溶液之溶解度增大之性質的 (A) 鹼難溶性或不溶性酚醛清漆樹脂，及 (C) 以放射線照射產生酸成分之化合物，以及有機溶劑。



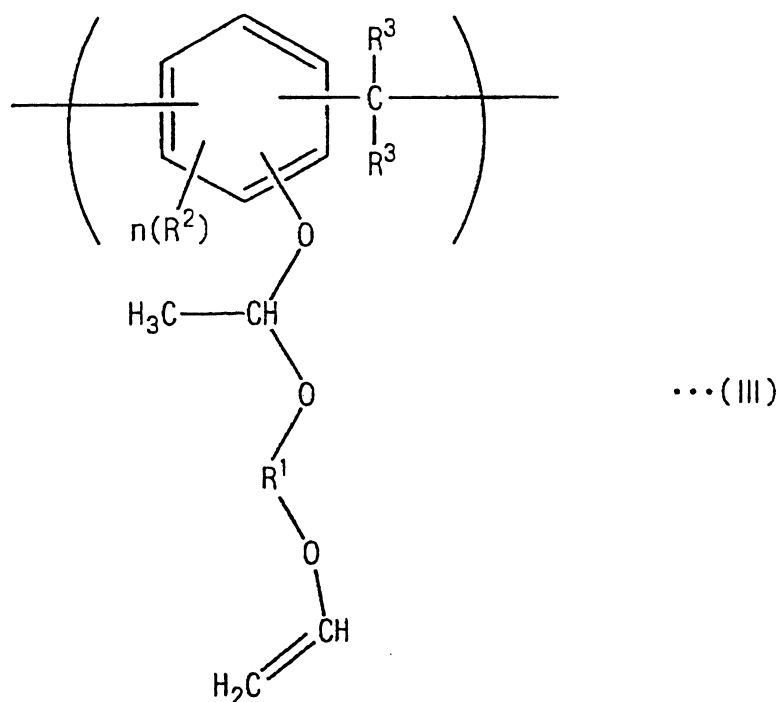
[式中 R^1 示可有取代基之碳原子數 1 至 10 之亞烷基，或下述一般式 (II)]



(式中 R^4 示可有取代基之碳原子數 1 至 10 之亞烷基， m 表 0 或 1) 之基的任一，亞烷基主鏈中亦可含氧鍵 (醚鍵)]。

2. 如申請專利範圍第 1 項之化學增強型正型光阻組成物，其中上述 (A) 成分具有下述一般式 (III)

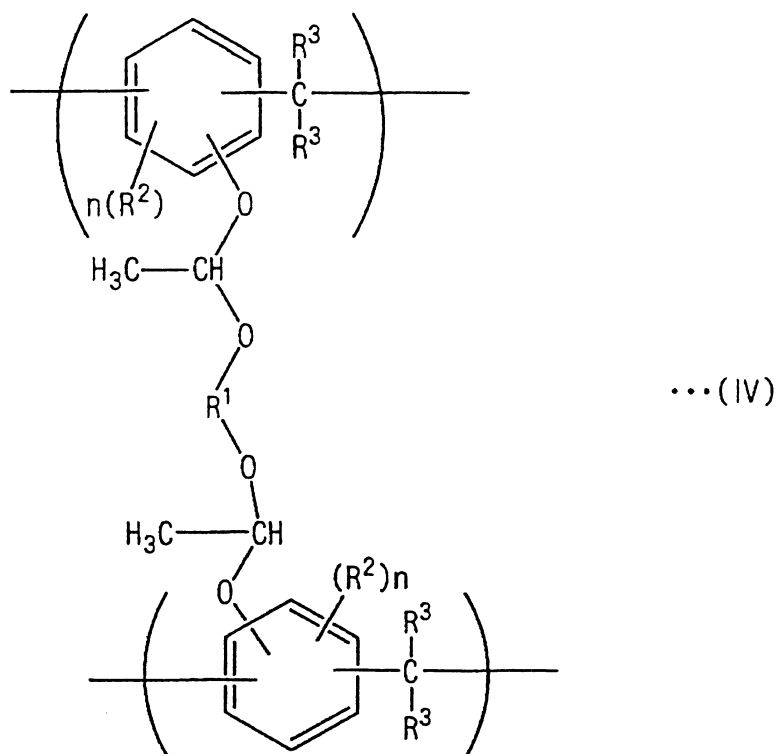
(2)



〔式中 R^1 示可有取代基之碳原子數 1 至 10 之亞烷基，或下述一般式 (II) (式中 R^4 示可有取代基之碳原子數 1 至 10 之亞烷基， m 表 0 或 1) 的基之任一，此等亞烷基亦可於主鏈中含氧鍵 (醚鍵)， R^2 及 R^3 各自獨立，示氫原子、碳原子數 1 至 3 之烷基，或芳基， n 示 1 至 3 之整數〕之構造單元 (a1)。

3. 如申請專利範圍第 2 項之化學增強型正型光阻組成物，其中上述 (A) 成分具有下述一般式 (IV)

(3)



(式中 R^1 示可有取代基之碳原子數 1 至 10 之亞烷基，或下述一般式 (II) (式中 R^4 示可有取代基之碳原子數 1 至 10 之亞烷基， m 表 0 或 1) 的基之任一， R^2 及 R^3 各自獨立，示氫原子、碳原子數 1 至 3 之烷基，或芳基， n 示 1 至 3 之整數，此等亞烷基亦可於主鏈中含有氧鍵 (醚鍵)) 之分子間交聯部份 (a2)。

4. 如申請專利範圍第 1 項之化學增強型正型光阻組成物，其中上述 (C) 成分係以 i 線 (365nm) 照射產生酸成分之化合物。

5. 如申請專利範圍第 1 項之化學增強型正型光阻組成物，其中更含 (D) 鹼性化合物。

6. 一種光阻圖型之形成方法，其特徵為：包含

(1) 以如申請專利範圍第 1 項之化學增強型正型光

(4)

阻組成物塗敷於基板上，形成塗膜之步驟，

(2) 作上述形成塗膜之基板的加熱處理（預烘烤），於基板上形成光阻被膜之步驟，

(3) 對於上述光阻被膜，使用描繪有 $2.0\ \mu\text{m}$ 之光阻圖型形成用光罩圖型，及超過 $2.0\ \mu\text{m}$ 之光阻圖型形成用光罩圖型二者之光罩進行選擇性曝光之步驟，

(4) 對於上述選擇性曝光後之光阻被膜，施以加熱處理（曝光後烘烤）之步驟，

(5) 對於上述加熱處理後之光阻被膜，施以使用鹼水溶液之顯像處理，於上述基板上同時形成，圖型尺寸 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下之積體電路用的光阻圖型，及超過 $2.0\ \mu\text{m}$ 之液晶顯示部份用的光阻圖型之步驟。

7.如申請專利範圍第6項之光阻圖型之形成方法，其中上述(3)進行選擇性曝光之步驟係使用i線光源，並依NA在0.3以下之低NA條件下的曝光程序進行。

柒、(一)、本案指定代表圖為：無
 (二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：式 IV

