



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201005441 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：098131968

(22)申請日：中華民國 92 (2003) 年 04 月 10 日

(51)Int. Cl.：

G03F7/023 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

C08K5/156 (2006.01)

C08K5/06 (2006.01)

C08L69/00 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2002/04/11

美國

10/120,952

(71)申請人：克來里恩國際公司 (瑞士) CLARIANT INTERNATIONAL LTD. (CH)

瑞士

(72)發明人：瓦那 史丹利 F WANAT, STANLEY F. (US)；奧伯蘭得 喬瑟夫 E

OBERLANDER, JOSEPH E. (US)；佩勒斯 羅勃特 R PLASS, ROBERT R. (US)；

麥肯茲 道格拉斯 MCKENZIE, DOUGLAS (US)；莊弘 ZHUANG, HONG (CN)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 27 頁

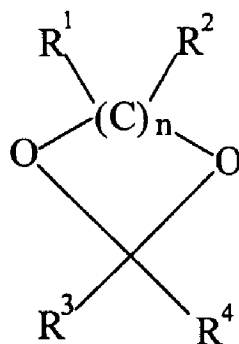
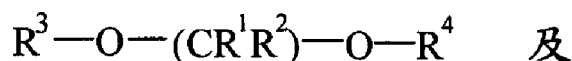
(54)名稱

含縮醛及縮酮作為溶劑之光阻組合物

PHOTORESIST COMPOSITIONS COMPRISING ACETALS AND KETALS AS SOLVENTS

(57)摘要

本發明揭示一種用於使光阻組合物顯像之方法，其包含下列步驟：a)塗佈任何一種前述的光阻組合物於適合的基材；b)烘烤基材至幾乎完全移除溶劑；c)以顯像方式輻射光阻膜；及 d)用適合的顯影劑移除經塗佈基材之以顯像方式曝光，或者，未曝光區。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201005441 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：098131968

(22)申請日：中華民國 92 (2003) 年 04 月 10 日

(51)Int. Cl.：

G03F7/023 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

C08K5/156 (2006.01)

C08K5/06 (2006.01)

C08L69/00 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2002/04/11

美國

10/120,952

(71)申請人：克來里恩國際公司 (瑞士) CLARIANT INTERNATIONAL LTD. (CH)

瑞士

(72)發明人：瓦那 史丹利 F WANAT, STANLEY F. (US)；奧伯蘭得 喬瑟夫 E

OBERLANDER, JOSEPH E. (US)；佩勒斯 羅勃特 R PLASS, ROBERT R. (US)；

麥肯茲 道格拉斯 MCKENZIE, DOUGLAS (US)；莊弘 ZHUANG, HONG (CN)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 27 頁

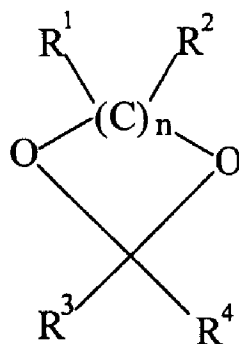
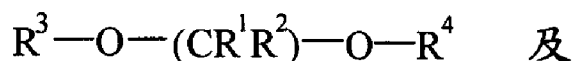
(54)名稱

含縮醛及縮酮作為溶劑之光阻組合物

PHOTORESIST COMPOSITIONS COMPRISING ACETALS AND KETALS AS SOLVENTS

(57)摘要

本發明揭示一種用於使光阻組合物顯像之方法，其包含下列步驟：a)塗佈任何一種前述的光阻組合物於適合的基材；b)烘烤基材至幾乎完全移除溶劑；c)以顯像方式輻射光阻膜；及 d)用適合的顯影劑移除經塗佈基材之以顯像方式曝光，或者，未曝光區。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於光阻組合物及運用該光阻組合物於基材上形成影像之方法。

【先前技術】

光阻組合物是用於製造縮小化的電子配件之石版印刷方法，例如電腦晶片及積體電路之製造。一般在這些方法中，首先塗染光阻組合物之一層薄塗膜於基材材料上，例如製備積體電路之矽晶圓。烘烤經塗佈的基材以蒸發任何在光阻組合物中的溶劑及將固定塗層於基材上。塗佈在基材上的光阻隨後接受以顯影方式曝光的輻射。

輻射曝光在塗佈表面之曝光區域引起化學轉換。可見光，紫外光(UV)，電子束及X-射線輻射能是現今用於石版印刷方法之輻射種類。在以顯像方式曝光後，以顯影劑經塗佈的基材處理以溶解及移除光阻之輻射曝光或是非曝光區。

半導體元件之縮小化趨勢已經引領對漸低的輻射波長敏感之新光阻之使用，及引領複雜的多層次系統之使用以克服與縮小化有關的困難。

有兩種類型的光阻組合物，負作用及正作用。當負作用光阻組合物以顯像方式輻射曝光時，光阻組合物之輻射曝光區變得較不易溶於顯影劑(例如交聯反應發生)，而光阻塗層之未曝光區保持相當地可溶於顯影劑。因此，用顯影劑處理曝光的負作用光阻造成光阻塗層未曝光區之移除及

在塗層上負像之產生，因而暴露預期的一部分基材下表面，其上係有光阻組合物沉積。

另一方面，當正作用光阻組合物以顯像方式輻射曝光時，那些光阻組合物之經輻射曝光區域變成更易溶於顯影劑

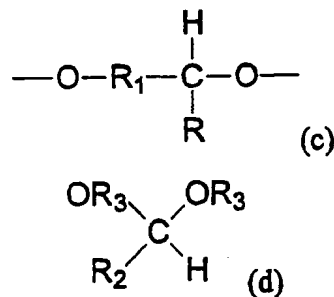
(例如去保護反應發生)，而未曝光區保持相當地不易溶於顯影劑。因此，用顯影劑處理曝光的正作用光阻造成光阻塗層曝光區之移除及在光阻塗層上正像之產生。再次地，預期的一部分基材下表面會暴露。

目前對正作用光阻組合物的偏好超過負作用光阻組合物，因為前者通常有較好的解析能力及圖案轉移特性。光阻解析度的定義是在曝光及顯影後，光阻組合物能以高度像緣敏銳性轉移(從光罩至基材)之最小特徵。在現今許多製造的應用上，光阻解析度小於1微米是必要的。此外，幾乎總希望顯影的光阻壁輪廓近乎垂直於基材。光阻塗層之曝光與未曝光區間之此種劃分轉譯成光罩像之正確圖案轉移至基材上。這變得更加重要，當縮小化之推動降低元件的關鍵尺寸時。

希望且便利擁有的光阻組合物可產生極佳的光速性質、焦距深度、及側壁輪廓幾何型狀。特別是對厚膜光阻(例如，>20微米(μm))，快光速是咸希望的。本發明提供此種光阻組合物。

美國專利號4,294,909及4,356,252發明人Lee，分別在1981年10月13號及1982年10月26號出版，揭示一種包含有

支撐物(其負載一層負作用可調色的光像組合物)之光敏感元素，該組合物包含至少一種有機聚合黏合劑(a)；光敏感劑(b)，其可於吸收光化輻射時產生酸；及至少一種選自下列群組之化合物，



如專利所定義，黏合劑(a)經化合物(c)或(d)或彼等組成物之分解產物塑化。光敏感元素適用於製備防色物。

日本專利申請號9031044，發明人Atsushi，Sumitomo化學公司，揭示為了解決製備以疊氮化合物為基準的光敏感劑，其係能夠用具有大顆粒直徑的晶體縮短過濾時間於高反應速率下並使用1,3-二氧五環作為反應溶劑而沒有安全上的問題，縮合具有酚系羥基(例如2,3,4,4'-四羥基二苯基酮)之化合物與2-萘醌重氮-4-或2-萘醌重氮-5-磺醯鹵(例如1,2-萘醌重氮-4-或1,2-萘醌重氮-5-磺醯鹵)於包含有1,3-二氧五環之溶劑中，以產生以萘醌重氮為基準的光敏感劑。較佳的是在鹼存在下進行反應及使用三乙胺等物作為鹼。較佳的是使用的鹼是以1.05-1.3之莫耳比例相對於1,2-萘醌重氮-4-或1,2-萘醌重氮-5-磺醯鹵。

【發明內容】

本發明揭示一種光阻組合物，其包含：a)至少一種膜形

成樹脂，其係選自由酚醛樹脂及多羥苯乙烯組成的群組；
b)至少一種光活性化合物或光酸產生物；及c)一種溶劑組合物，其係選自由縮醛及縮酮組成的群組。

本發明亦揭示一種包含有聚碳酸酯樹脂及溶劑組合物之光阻組合物，該溶劑組合物包含至少一種選自由縮醛及縮酮組成的群組之溶劑。

本發明亦揭示一種用於使光阻組合物顯像之方法，其包含下列步驟：a)塗佈任何一種前述的光阻組合物於適合的基材；b)烘烤基材至幾乎完全移除溶劑；c)以顯像方式輻射光阻膜；及d)用適合的顯影劑移除經塗佈基材之以顯像方式曝光，或者，未曝光區。

【實施方式】

本發明揭示一種光阻組合物，其包含：a)至少一種膜形成樹脂，其係選自由酚醛樹脂及多羥苯乙烯組成的群組；
b)至少一種光活性化合物或光酸產生物；及c)一種溶劑組合物，其係選自由縮醛及縮酮組成的群組。

本發明之酚醛樹脂是那些在光阻製造技藝中已普遍使用的，例舉於“酚系樹脂之化學及應用”，Knop A.及Scheib, W.; Springer Verlag, New York, 1979，第四章。

酚醛樹脂典型地包含至少一種酚系化合物與至少一種醛類來源之加成縮合反應產物。酚系化合物包括例如甲苯酚(包括所有異構物)，二甲苯酚(如2,4-及2,5-二甲苯酚)。

能用於本發明之醛類來源包括甲醛，聚甲醛，三聚甲醛，乙醛，氯乙醛及這些醛類來源之活性相當物。其中，

甲醛及聚甲醛是較佳的。此外，能使用兩種以上不同的醛。

用於加成縮合反應之酸催化劑包括氫氯酸，硫酸，甲酸，乙酸，乙二酸，p-甲苯磺酸及其類似物。

多羥苯乙烯能是任何的多羥苯乙烯，包括乙烯苯酚之單一聚合物；乙烯苯酚與丙烯酸酯衍生物之共聚物，丙烯腈，甲基丙烯酸酯衍生物，甲丙烯腈，苯乙烯，或苯乙烯衍生物，如 α -甲苯乙烯，p-甲苯乙烯，從乙烯苯酚之單一聚合物衍生的o-氫化樹脂；及從乙烯苯酚與上述丙烯酸酯衍生物、甲基丙烯酸酯衍生物、或苯乙烯衍生物之共聚物衍生的氫化樹脂；經取代的多羥苯乙烯亦是適合的，其中在原始的多羥苯乙烯，羥基之一些氫原子被抑制鹼溶性基所取代。這種抑制鹼溶性基可以是，如叔-丁基，叔-丁氧基，叔-胺氧羰基，乙氧乙基，甲氧丙基，四羥哌喃基，四羥呋喃基，苄基或三甲矽烷基。

光活性成分(在下文以PAC稱之)能是已知適用在光阻組合物之任何化合物。較佳的是多元羥化合物之重氮萘醌磺酸酯。它的製備能由1,2-萘醌重氮-5-磺醯氯及/或1,2-萘醌重氮-4-磺醯氯與具有2-7個酚性部分之多元羥化合物的酯化而來，其在鹼性催化劑的存在下進行。

較佳地，多元羥化合物之每分子中作為PAC骨架之酚性部部分數目是在2-7的範圍，及較佳的是3-5的範圍。

多元羥化合物之一些代表實例是：

(a)多羥二苯基酮，如2,3,4-三羥二苯基酮，2,4,4'-三羥二苯

基酮，2,4,6-三羥二苯基酮，2,3,4-三-2'-甲基二苯基酮，2,3,4,4'-四羥二苯基酮，2,2',4,4'-四羥二苯基酮，2,4,6,3',4'-五羥二苯基酮，2,3,4,2',4'-五羥二苯基酮，2,3,4,2',5'-五羥二苯基酮，2,4,6,3',4',5'-六羥二苯基酮，及2,3,4,3',4',5'-六羥二苯基酮；

(b)多羥苯基烷基酮，如2,3,4-三羥苯乙酮，2,3,4-三羥苯基戊基酮，2,3,4-三羥苯基己基酮；

(c)雙(多羥苯基)烷類，如雙(2,3,4-三羥苯基)甲烷，雙(2,4-二羥苯基)甲烷，雙(2,3,4-三羥苯基)丙烷；

(d)多羥苯甲酸酯，如3,4,5,-三羥苯甲酸丙酯，2,3,4-三羥苯甲酸苯酯，及3,4,5,-三羥苯甲酸苯酯；

(e)雙(多羥苯甲醯基)烷類或雙(多羥苯甲醯基)芳族，如雙(2,3,4-三羥苯甲醯基)甲烷，雙(3-乙醯基-4,5,6-三羥苯基)甲烷，雙(2,3,4-三羥苯甲醯基)苯，及雙(2,4,6-三羥苯甲醯基)苯；

(f)亞烷基二(多羥苯甲酸酯)，如二(3,5-二羥苯甲酸)乙二酯，及二(3,4,5-三羥苯甲酸)乙二酯；

(g)多羥基聯苯，如2,3,4-三羥基聯苯，3,4,5-三羥基聯苯，3,5,3',5'-四羥基聯苯，2,4,2',4'-四羥基聯苯，2,4,6,3',5'-五羥基聯苯，2,4,6,2',4',6'-六羥基聯苯，及2,3,4,2',3',4'-六羥基聯苯；

(h)雙(多元羥)硫化物，如4,4'-硫基雙(1,3-二羥基)苯；

(i)雙(多羥苯基)醚類，如2,2',4,4'-四羥二苯醚；

(j)雙(多羥苯基)亞砷，如2,2',4,4'-四羥二苯亞砷；

(k)雙(多羥苯基)砜，如2,2',4,4'-四羥二苯砜；

(l)多羥三苯基甲烷，如參(4-羥苯基)甲烷，4,4',4''-三羥基-3,5,3'5'-四甲基三苯基甲烷，4,4',3'',4''-四羥基-3,5,3'5'-四甲基三苯基甲烷，4,4',2'',3'',4''-五羥基-3,5,3'5'-四甲基三苯基甲烷，2,3,4,2',3',4'-六羥基-5,5'-二乙醯三苯基甲烷，2,3,4,2',3',4',3'',4''-八羥基-5,5'-二乙醯三苯基甲烷，及2,4,6,2',4',6'-六羥基-5,5'-二丙醯三苯基甲烷；

(m)多羥-螺型-二氫化茛，如3,3,3',3'-甲基-1,1'-螺型-二氫化茛-5,6,5'6'-四醇，3,3,3',3'-甲基-1,1'-螺型-二氫化茛-5,6,7,6',6',7'-六醇，3,3,3',3'-甲基-1,1'-螺型-二氫化茛-4,5,6,4',5',6'-六醇；

(n)多羥酞，如3,3-雙(3,4-二羥苯基)酞，3,3-雙(2,3,4-三羥苯基)酞，及3',4',5',6'-四羥螺型(酞-3,9'-二苯并呋喃)；

(o)在日本專利申請號 4-253058中描述的多元羥化合物，如 α , α' , α'' -參(4-羥苯基)-1,3,5-三異丙基苯， α , α' , α'' -參(3,5-二甲基-4-羥苯基)-1,3,5-三異丙基苯， α , α' , α'' -參(3,5-二乙基-4-羥苯基)-1,3,5-三異丙基苯， α , α' , α'' -參(3,5-二-正-丙基-4-羥苯基)-1,3,5-三異丙基苯， α , α' , α'' -參(3,5-二異丙基-4-羥苯基)-1,3,5-三異丙基苯， α , α' , α'' -參(3,5-二-正-丁基-4-羥苯基)-1,3,5-三異丙基苯， α , α' , α'' -參(3-甲基-4-羥苯基)-1,3,5-三異丙基苯， α , α' , α'' -參(3-甲氧基-4-羥苯基)-1,3,5-三異丙基苯， α , α' , α'' -參(2,4-二羥苯基)-1,3,5-三異丙基苯，2,4,6-參(3,5-二甲基-4-羥苯基)三甲苯，1-[α -甲基- α -(4''-羥苯基)乙基]-4-[α , α' -雙(4''-羥苯基)乙基]苯，1-

[α -甲基- α -(4'-羥苯基)乙基]-3-[α,α' -雙(4''-羥苯基)乙基]苯，1-[α -甲基- α -(3',5'-二甲基-4'-羥苯基)乙基]苯，1-[α -甲基- α -(3'-甲氧基-4'-羥苯基)乙基]-4-[α',α' -雙(3'-甲氧基-4'-羥苯基)乙基]苯，及1-[α -甲基- α -(2',4'-二羥苯基)乙基]-4-[α,α' -雙(4'-二羥苯基)乙基]苯。

其它o-醌重氮光活性化合物的實例包括酚醛樹脂與o-醌重氮磺醯氯的縮合反應產物。這些縮合反應產物(亦稱有蓋的酚醛清漆)可以用來取代多元羥化合物之o-醌重氮酯，或與其合併使用。許多美國專利描述這種有蓋的酚醛清漆。美國專利號5,225,311為一此種實例。

本發明之光酸產生物(PAG)能夠是此項技藝普通技術熟知的適用於光阻組合物之任何PAG。PAG在正作用及負作用化學增幅型光阻之顯像方法中扮演重要角色，因為PAG控制光反應性質，如光之吸收及酸形成之量子產率，並此外控制產生的酸之性質，如酸之強度、游動性、或揮發性。適用於正作用及負作用化學增幅型光阻之PAG包括具有強的非親核性陰離子之鎢鹽，特定言之，鎢鹽或銻鹽(美國專利號4,058,400及4,933,377)，例如六氟鎢酸鹽及三氟甲烷磺酸鹽(美國專利號5,569,784)或脂族/芳族磺酸酯(美國專利號5,624,787)。此外，許多產生上述磺酸的非離子性PAGs已有描述用於正作用及負作用化學增幅型光阻物料(美國專利號5,286,867及5,338,641)。再者，已有某些產生PAGs的鹵化氫被建議可便利地使用於負作用化學增幅型

光阻(美國專利號5,599,949)。PAGs是典型地用於化學增幅型光阻組合物。依本身而言，本發明之光阻組合物能夠是一種包含有PAG之化學增幅型光阻組合物。

本溶劑組合物之縮醛及縮酮包含非環狀及環狀化合物。在一具體實例中，非環狀縮醛及縮酮以式表示



其中 R^1 及 R^2 係各自獨立為氫或1至約10個碳原子之烴基，及在一具體實例中1至5個； R^3 及 R^4 係各自獨立為1至約10個碳原子之烴基，及在一具體實例中1至5個。適用於本發明的非環狀化合物之兩個較佳的實例為二甲氧基甲烷及二乙氧基乙烷。

用於本文中的詞“烴基取代基”或“烴基”是依常理使用，其為那些熟習此項技藝者所熟知。特別是，它意指一種基，其係具有碳原子直接聯接到該分子之其他部位及具有支配性的碳氫特徵。烴基之實例包括：

(1) 烴取代基，即脂基(如烷基或烯基)、脂環基(如環烷基，環烯基)取代基，及芳基-、脂基-、及脂環基-取代的芳基取代基，及環狀化合物，其中該環由分子之另一部分形成(例如，兩個取代基一起形成一種脂環自由基)；

(2) 經取代的烴取代基，即包含有非-烴基之取代基，其於本發明的背景不會改變支配性的碳氫取代基(例如，鹵

素

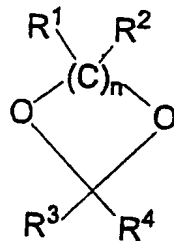
(特別是氯及氟)，烴基，烷氧基，硫醇基，烷硫醇基，硝

基，亞硝基，及硫氧基(sulfoxy))；

(3)雜取代基，即，於本發明的背景中，在碳原子組成的環或鏈中包含其它非碳而同時具有支配性的碳氫特徵之取代基。雜原子包括硫，氧，氮，及涵蓋取代基，如吡啶基，呋喃基，噻吩基，及咪唑基。就大體而言，相對於烴基的每十個碳原子，不會有多於兩個非碳氫取代基存在，較佳的是不多於一個；典型地，沒有非碳氫取代基會在烴基中。

在一具體實例中，環狀縮醛或縮酮是4-7員環化合物。

在一具體實例中，環化合物以式表示



其中 R^1 - R^4 係各自獨立為氫，或1至約10個碳原子之烴基，且 n 為1，2，3，或4。在一特殊的具體實例中，環狀縮醛或縮酮為1,3-二氧五環。

除了目前申請專利的縮醛及縮酮外之溶劑組合物亦可包含至少一種適合的光阻溶劑。適用的光阻溶劑包括(但不限於)乙二醇單甲基醚，乙二醇單乙基醚，丙二醇單甲基醚(PGME)，乙二醇單乙基醚乙酸酯，丙二醇烷基醚乙酸酯(如丙二醇單甲基醚乙酸酯(PGMEA)，丙二醇單丙基醚乙酸酯)，甲苯，二甲苯，甲基乙基酮，2-庚酮，苯甲醚，3-

甲基-3-甲氧丁醇，環己酮，乙基-2-羥丙酸酯(乳酸乙酯(EL))，乙基-2-羥基-2-甲基丙酸酯，羥基乙酸乙酯，2-甲基-3-甲基丁酸酯，甲基-3-甲氧基丙酸酯，乙基-3-甲氧基丙酸酯，乙基-3-乙氧基丙酸酯，甲基-3-乙氧基丙酸酯，丙酮酸甲酯，丙酮酸乙酯，乙酸丁酯，及丙二醇單甲基醚丙酸酯。這些有機溶劑可以單獨或合併使用(即，如與其它之混合物)。

在一具體實例中，光阻組合物能形成具有1至100微米光阻膜厚度，及在一具體實例中，10-90微米，及在一具體實例中20-75微米，及在一具體實例中至少30微米，及在一具體實例中至少50微米。換句話說，本光阻組合物適用於形成厚膜光阻。

本發明亦提供一種包含有聚碳酸酯樹脂及溶劑組合物之光阻組合物，該溶劑組合物包含至少一種選自由如上所述的縮醛及縮酮組成的群組之溶劑。

聚碳酸酯樹脂可以是任何的聚碳酸酯樹脂，其包括直鏈或支鏈的熱塑型芳族聚碳酸酯之均聚物或共聚物，其製備由芳族二羥基化合物或芳族二羥基化合物/少量多元羥基化合物之混合物與光氣或碳酸二酯反應而得，如美國專利號6,359,028 B1所揭示。

可作為芳族二羥基化合物之實例如下：雙(羥芳基)烷類，如2,2-雙(4-羥苯基)丙烷(=雙苯酚A)，2,2-雙(3,5-二溴-4-羥苯基)丙烷(=四溴-雙苯酚A)，雙(4-羥苯基)甲烷，1,1-雙(4-羥苯基)乙烷，2,2-雙(4-羥苯基)丁烷，2,2-雙(4-羥苯

基)辛烷，2,2-雙(4-羥基3-甲基苯基)丙烷，1,1-雙(3-第三-丁基-4-羥苯基)丙烷，2,2-雙(4-羥基-3,5-二甲苯基)丙烷，2,2-雙(3-溴-4-羥苯基)丙烷，2,2-雙(3,5-二氯-4-羥苯基)丙烷，2,2-雙(3-苯基-4-羥苯基)丙烷，2,2-雙(3-環己基-4-羥苯基)丙烷，1,1-雙(4-羥苯基)-1-苯基乙烷，或雙(4-羥苯基)二苯基甲烷；雙(羥芳基)環烷類，如1,1-雙(4-羥苯基)環戊烷或1,1-雙(4-羥苯基)環己烷；二羥基-二芳基醚，如4,4'-二羥苯醚，4,4'-二羥基-3,3'-二甲基二苯醚；二羥基-二芳基硫化物，如4,4'-二羥二苯基硫或4,4'-二羥基-3,3'-二甲基二苯基硫；二羥基-二芳基亞碲，如4,4'-二羥二苯基亞碲或4,4'-二羥基-3,3'-二甲基二苯基亞碲；二羥基-二芳基碲，如4,4'-二羥二苯基碲或4,4'-二羥基-3,3'-二甲基二苯基碲；氫醌；間苯二酚；4,4'-二羥二苯；或其類似物。這些芳族二羥基化合物可以單獨或以彼等混合物之型式使用。其中，2,2-雙(4-羥苯基)丙烷是較佳的。

此外，支鏈聚碳酸酯樹脂之取得可使用多羥化合物，如氟甘氨酸，2,6-二甲基-2,4,6-三(4-羥苯基)-3-庚烯，4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羥苯基)-2-庚烯，1,3,5-三(2-羥苯基)苯，1,1,1-三(4-羥苯基)乙烷，2,6-雙(2-羥基5-甲基苯基)-4-甲基苯酚或a,a',a''-三(4-羥苯基)-1,3,5-三異丙基苯；3,3'-雙(4-羥苯基)-吡啶酮(=靛紅-雙苯酚)；5-氯靛紅-雙苯酚；5,7-二氯靛紅-雙苯酚；5-溴靛紅-雙苯酚；或其類似物。

在一較佳具體實例中，聚碳酸酯樹脂是以雙苯酚A為基準之均聚碳酸酯，市售為“MakrolonTM 2608”，從Bayer公

司取得。在一具體實例中，聚碳酸酯樹脂之重量平均分子量(M_w)範圍是從2000至100,000，及在一具體實例中，10,000至60,000。

用於本發明的光阻組合物之選擇性成分包括著色劑、染料、抗紋劑、平滑劑，增塑劑、接著增強劑、速度增進劑、溶劑及如非離子性界面活性劑之此種界面活性劑，其可以添加至膜形成樹脂、增感劑及溶劑之溶液，在塗佈光阻組合物於基材前。可與本發明的光阻組合物一起使用之染料添加物之實例包括甲基紫2B(C.I.號42535)，水晶紫(C.I.號42555)，孔雀綠(C.I.號42000)，維多利亞藍B(C.I.號44045)及中性紅(C.I.號50040)，以1至10重量%之含量，以膜形成樹脂及增感劑之合併重量為基準。染料添加物幫助增加解析度，藉由抑制光從基材散射回。

可以使用至多為5重量%之含量之抗紋劑，以膜形成樹脂及增感劑之合併重量為基準。可用之增塑劑包括例如磷酸三-(β -氯乙基)-酯；硬脂酸；樟腦；聚丙烯；縮醛樹脂；苯氧基樹脂；及烷基樹脂，以1至10重量%之含量，以膜形成樹脂及增感劑之合併重量為基準。增塑劑添加物改善物料之塗佈性質及能使基材塗上平滑及厚度均勻的膜。

可用之接著增強劑包括例如 β -(3,4-環氧基-環己基)-乙基三甲氧矽烷；甲基丙烯酸對-甲基-二矽烷-甲基酯；乙烯三氯矽烷；及 γ -胺基-丙基三乙氧矽烷，以多至4重量%之含量，以膜形成樹脂及增感劑之合併重量為基準。可用之顯影速度增進劑包括，例如苦味酸、菸鹼酸或硝基桂皮酸，

以至多為20重量%之含量，以膜形成樹脂及增感劑之合併重量為基準。這些顯影速度增進劑傾向於提高曝光及未曝光區之光阻塗層之溶解度，因此它們是應用在當顯影速度為主要考量時，即使可能會犧牲某些程度之對比；即，當光阻塗層之曝光區將較快溶解於顯影劑時，顯影速度增進劑將同時導致較多的光阻塗佈從非曝光區流失。

溶劑可以佔組合物中固體重量之至多為95%的含量存在於整個組合物。溶劑當然於光阻溶液之塗佈於基材及接隨的乾燥之後大致移除。可用之非離子性界面活性劑包括，例如壬基苯氧基聚(乙烯氧)乙醇；辛酚基乙醇，以至多為10重量%之含量，以膜形成樹脂及增感劑之合併重量為基準。

本發明亦提供一種用於使光阻組合物顯像之方法，其包含下列步驟：a)塗佈於適合的基材上一種前述的光阻組合物，其包含選自由酚醛樹脂及多羥苯乙烯組成的群組之膜形成樹脂；光活性化合物或光酸產生物；溶劑組合物，其係選自由縮醛及縮酮組成的群組；b)烘烤基材至大致移除溶劑；c)以顯像方式輻射光阻膜；及d)用適合的顯影劑移除經塗佈基材之以顯像方式曝光，或者，未曝光區。

本發明亦提供一種用於使光阻組合物顯像之方法，其包含下列步驟：a)塗佈於適合的基材上一種前述的光阻組合物，其包含聚碳酸酯樹脂及溶劑組合物，該溶劑組合物包含至少一種選自由縮醛及縮酮組成的群組之溶劑；b)烘烤基材至大致移除溶劑；c)以顯像方式輻射光阻膜；及d)用

適合的顯影劑移除經塗佈基材之以顯像方式曝光，或者，未曝光區。

光阻組合物能以用於光阻技藝的任何熟知方法塗上，包括浸泡，噴灑，迴轉及旋轉塗佈。當使用旋轉塗佈時，舉例說明，能依照固體內含物之比例調整光阻溶液，以提供預期的厚度塗佈，前提為使用的旋轉設備及所需時間允許該旋轉方法。適合的基材包括矽，鋁，聚合樹脂，二氧化矽，摻混的二氧化矽，氮化矽，鈦，銅，多晶矽，陶瓷，鋁/銅混合物；砷化鎵及其它此種III/V族之化合物。光阻組合物亦可塗佈於抗折射塗層之上。

由描述的步驟製備而得的光阻組合物是特別適用於熱長型塗有矽/二氧化矽的晶圓，諸如此類係使用於微處理器及其它縮小化積體電路配件之製造。亦能使用鋁/氧化鋁晶圓。基材亦可包含各種不同的聚合樹脂，特別是透明樹脂，例如聚酯。基材亦可具有一層由適合的組合物組成之接著增強劑，例如包含六烷基二矽氮烷，較佳的是六甲基二矽氮烷(HMDS)。

將光阻組合物塗佈於基材上，及加熱處理經塗佈的基材直到大致上移除所有溶劑。在一具體實例中，經塗佈的基材之加熱處理包括加熱基材在一種溫度下從70°C至150°C在加熱板上從30秒至180秒，或在傳統烤箱中從15分鐘至90分鐘。選擇此種溫度處理以降低殘餘在光阻組合物中的溶劑，而不會導致實質的光敏感劑之熱解。就大體而言，咸希望減少溶劑之濃度，及執行此最先的溫度處理直到大

致上所有溶劑已經蒸發及光阻組合物之薄塗層以1微米之厚度留在基材上。在一較佳的具體實例中，溫度是從95°C至120°C。執行該種處理直到溶劑移除速率的變化變得相當不顯著。溫度及時間之選擇是根據使用者期望的光阻性質，以及使用的設備及市面上期望的塗佈時間。

經塗佈的基材然後以光化的輻射曝光，例如在波長為100 毫微米至450毫微米之輻射，其包括i-線(365毫微米)，g-線(436毫微米)，深UV(248毫微米)，ArF(193毫微米)及F₂(157毫微米)輻射，x-射線，電子束，離子束，或雷射輻射，以任何期望的圖案，使用適合的光罩、負片、模板、及樣板製備而得。

以光阻組合物塗佈的基材然後可選擇地接受後曝光二次烘烤或加熱處理，在顯影之前或之後。加熱的溫度範圍可以從90°C至150°C，較佳的從100°C至130°C。加熱的進行可以從30秒至2分鐘，較佳的是在加熱板上從60秒至90秒或在傳統烤箱中從30至45分鐘。

將曝光塗有光阻的基材顯影，以移除以顯像方式曝光的區域(正光阻)，或未曝光的區域(負光阻)，藉由浸泡在鹼性顯影劑中或以噴灑顯影的方式顯影。攪拌溶液是較佳的，例如，藉由沖氮氣攪拌。讓基材保持在顯影劑中，直到所有或大致所有光阻塗層已經從曝光或未曝光區溶解。顯影劑能包括銨或鹼金屬氫氧化物之水溶液。較佳的氫氧化物是氫氧化四甲銨。在從顯影劑中移出塗佈的晶圓後，可執行選擇性的後顯影加熱處理或烘烤以增加塗層的附著

性及對蝕刻溶液及其它物質的抗性。後顯影加熱處理能包括在塗層軟化點下以烤箱烘烤塗層。在工業的應用上，特定言之矽/二氧化矽-類型基材上的微電路單元之製備，顯影的基材可用緩衝的氫氟酸鹼蝕刻溶液處理。本發明之光阻組合物是抗酸-鹼蝕刻溶液的及對基材之非曝光光阻-塗佈區域提供有效的保護。

實施例

下列的特別實施例將提供用於製備及使用本發明組合物之方法的詳細說明。然而，這些實施例並非用來界定或限制本發明之範圍，及不應解釋成提供唯一可使用的條件、參數、或數值以執行本發明。除非另有指示，所有部份及百分比是重量比，所有溫度是依攝氏度數，及所有分子量是重量平均分子量。

實施例 1

製備兩種厚光組之樣品如下表 1 所示。在樣品 A，使用典型的光組溶劑製備光組，而在樣品 B，一部分溶劑以 1,3-二氧五環(一種環狀縮醛，其製備係能由甲醛與 1,2-乙二醇之縮合反應而得)取代。

表 1

成分	樣品 A	樣品 B
酚醛樹脂 *	42.17 克	42.17 克
光活性化合物 **	5.42 克	05.42 克
PGMEA	52.41 克	36.17 克
1,3-二氧五環	-----	14.24 克
總和	100 克	100 克

* 在酸性條件下，甲醛與 47.8% p-甲苯酚、42% m-甲苯酚、5.6% 2,4-二甲苯酚及 4.6% 2,5-二甲苯酚之縮合反應產物(從 AZ 電子材料，Clariant 公司以“Alnovol SPN 400”之商品名購得)

** 95% 2,3,4-三羥基二苯基酮之叁磺酸酯與 2,1,5 醌重氮磺醯氯(從 Clariant 公司以“PW 2484”之商品名購得)

PGMEA=丙二醇單甲基醚乙酸酯

塗佈矽晶圓至具有同樣薄的 65 微米塗層厚度，及在 365 毫微米下透過正光罩曝光。晶圓以氫氧化四甲銨顯影劑顯影，及分析該像。樣品 A 需要 4000 毫焦耳/平方公分以得到最佳解析度，而樣品 B 只需要以 1500 毫焦耳/平方公分曝光，其顯示幾乎是 2.5 倍的光速提高。兩種光組能在相同條件下解析 50 微米的接觸洞。

實施例 2

製備負作用光組，其比較上表 1 使用標準溶劑之控制樣品 A 相對於包含有一部分溶劑以 1,3-二氧五環取代之樣品 B，如下表 2 所示。

表 2

成分	樣品 A	樣品 B
酚醛樹脂 (同實施例 1)	39.7 克	39.7 克
DML-POP*	1.3 克	1.3 克
Cymel 303**	6.2 克	6.2 克
DR-249***	0.8 克	0.8 克
PGMEA	50.8 克	35.8 克

1,3-二氧五環	-----	15.0克
Megafac	1.2克	1.2克
R-08(10%)* ** *		
總和	100克	100克

*2,6-二羥甲基-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚(交聯劑；從 Honshu Chem. Ind.取得)

**六甲氧基三聚氰胺(交聯劑；從 Cytec Industries取得)

***磺酸酯鹽(光酸產生物；從 Clariant GmbH取得)

****氟化界面活性劑(從 Dainippon Ink Corp.取得)

塗佈晶圓以30微米乾塗料重量於矽晶圓上。使用寬帶曝光單元，透過負光罩曝光晶圓。樣品B顯示約15%較快的光速，當與樣品A比較時。樣品B的像線之側壁輪廓比較直及接近垂直，當與樣品A顯現的線比較。

實施例3

用混合溶劑系統製備正光組樣品。在樣品A，使用標準光組溶劑之混合物製備控制樣品，而樣品B包含1,3-二氧五環為溶劑系統之一部分，如下表3所示。

表3

成分	樣品A	樣品B
酚醛樹脂 (同實施例1)	21.0克	21.0克
4,4'-二羥二苯基酮 之10%溶液*	9.5克	9.5克
光活性化合物 (同實施例1)	4.2克	4.2克
PGMEA	20.3克	20.3克
乳酸乙酯	24.0克	-----
1,3-二氧五環	-----	24.0克

*增感染料

將樣品旋轉塗佈1微米厚度於以六甲基二矽氮烷處理的矽晶圓，及在365毫微米下透過正光罩曝光。用於樣品B之最佳曝光比樣品A快5%。此外，樣品B的像具有改善的約0.3微米之焦聚深度。

實施例4

聚碳酸酯樹脂在許多典型的有機溶劑中有限制的溶解度。這些樹脂之塗佈應用中，唯一其它有活性的溶劑是n-甲基吡咯啉酮(NMP)。市面上的聚碳酸酯樹脂(Makrolon™ 2608，從Bayer公司取得)之溶液(包含0.7%之固體)是各自用NMP及1,3-二氧五環製備。封住的溶液樣品瓶存放在50℃，及取樣以了解黏度對時間的關係。雖然在約一週內以NMP製備之溶液改變黏度，從約60 cst (平方厘米/秒)至<40 cst，以1,3-二氧五環製備之樣品維持不變。

實施例5

將上面實施例4得到的聚碳酸酯組合物(Makrolon™ 2608在NMP或1,3-二氧五環之溶液)塗佈於玻璃基材，及以高能離子輻射透過屏幕顯像(例如，揭示於下列參考資料：1) “使用聚碳酸酯蝕刻的重離子軌道作為用於銅奈米線的樣版”，Toimil Molaes, M.E.; Brotz, J.; Buschmann, V.; Dobrev, D.; Neumann, R.; Schloz, R.; Schuchert, I.U.; Trautmann, C.; Vetter, J. Gesellschaft für Schwerionenforschung-GSI, Darmstadt, Germany。物理研究的核儀器&方法，B部分：束與材料及原子的交互作用(2001)，185，192-197；2) “重離子軌道之掃描力顯微術”，Ackermann, J.; Grafstroem, S.;

Neitzert, M.; Neumann, R.; Trautmann, C.; Vetter, J; Angert, N. Ges. Schwerionenforsch., Darmstadt, Germany.固體的輻射效果及缺陷(1993), 126(1-4), 213-16; 3) “使用聚碳酸酯之蝕刻的重離子軌道”, Ferain, E.; Legras, R. Unite Chim. Phys. Hauts Polym., UCL, Louvain-la-Neuve, Belg.固體的輻射效果及缺陷(1993), 126(1-4), 243-6)。像區包含聚合物斷鏈及能顯影，而非像區維持原狀。使用1,3-二氧五環之組合物能被塗佈至希望的厚度，即使當存放在周遭條件下久於六個月，而使用NMP之組合物持續變薄，因在溶液中有比預期早的聚合物切斷的發生。NMP溶液之顯像成果同時惡化，因為像與非像區之間的對比亦惡化。

實施例6

製備兩種正光阻樣品。樣品A包含標準溶劑，而樣品B包含一部分之環狀縮醛溶劑，如下表4所示。

表 4

成分	樣品 A	樣品 B
酚醛樹脂 *	41.9 %	41.9 %
速度增進劑 **	2.9 %	2.9%
重氮萘醌增感劑 ***	4.2 %	4.2%
PGME	40.9 %	35.7 %
PGMEA	10.1 %	8.9 %
二乙氧基甲烷	-----	6.4 %

* 酚-甲醛樹脂(從Meiwa公司(日本)以“MER- 7930”之商品名購得)

** 低分子量的酚-甲醛樹脂(從Showa Kobunshi Co., Ltd.

(日本)以“Shonol CRG-951”之商品名購得)

***以2,1,5-重氮萘醌磺醯氯部分酯化的低聚酚-甲醛樹脂(從Clariant以“PW 798”之名及從Nippon Zeon Corp.(日本)以“NK-280”之商品名購得)

皆能輕易地塗佈兩種光組至65微米。當透過正光罩顯像，兩者皆能輕易地在稀釋的氫氧化四甲銨顯影劑中顯影(0.26N; 從AZ電子材料，Clariant公司以“AZ™ MIF 300”之商品名購得)。

以上參考的每份文件是完全地以引用方式納入本文中，用於各種目的。除了實施例外，或其他有明確指示之處，所有在本描述中說明物料之量與濃度、反應與方法條件(如溫度，時間)、及相似物之數量應被了解成是可以“約”修飾的。

必須注意是如本說明書及附帶的申請專利範圍所使用的，單數型“一”，“一”，及“這”涵蓋複數參考物，除非上下文另外清楚指定。除非另外定義，所有用於本文中的技術及科學術語與本發明所屬技藝之普通技術一般了解的具有相同意義。

然而以較佳的具體實例解釋本發明時，在閱讀本說明書之時，應了解各種相關的修正對熟習此項技藝者將變得明顯。因此，應了解揭示於本文的發明是用來涵蓋此種會落在附帶的申請專利範圍內的修正。

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：98131968	G03F 7/23 (2006.01)
※ 申請日：05.4.10	※IPC 分類：G03F 7/04 (2006.01)
原申請案號：092108231	G03K 5/156 (2006.01)
一、發明名稱：(中文/英文)	G03K 5/06 (2006.01)
含縮醛及縮酮作為溶劑之光阻組合物	G03L 69/00 (2006.01)
PHOTORESIST COMPOSITIONS COMPRISING ACETALS AND	
KETALS AS SOLVENTS	H01L 21/017 (2006.01)

二、中文發明摘要：

本發明揭示一種用於使光阻組合物顯像之方法，其包含下列步驟：a)塗佈任何一種前述的光阻組合物於適合的基材；b)烘烤基材至幾乎完全移除溶劑；c)以顯像方式輻射光阻膜；及d)用適合的顯影劑移除經塗佈基材之以顯像方式曝光，或者，未曝光區。

三、英文發明摘要：

Disclosed is a photoresist composition comprising a polycarbonate resin and a solvent composition comprising at least one solvent selected from the group consisting of acetals and ketals. Also disclosed is a process for imaging a photoresist composition, comprising the steps of: a) coating a suitable substrate with any of the aforementioned photoresist compositions; b) baking the substrate to substantially remove the solvent; c) imagewise irradiating the photoresist film; and d) removing the imagewise exposed or, alternatively, the unexposed areas of the coated substrate with a suitable developer.

七、申請專利範圍：

1. 一種光阻組合物，其包含一種聚碳酸酯樹脂及一種溶劑組合物，該溶劑組合物包含至少一種選自由縮醛及縮酮組成的群組之溶劑。
2. 如申請專利範圍第1項之光阻組合物，其中該聚碳酸酯樹脂是一種以雙苯酚A為基底的均聚碳酸酯。
3. 如申請專利範圍第1項之光阻組合物，其中該聚碳酸酯樹脂具有約2000至約100,000之重量平均分子量(M_w)。
4. 如申請專利範圍第1項之光阻組合物，其中該聚碳酸酯樹脂具有約10,000至約60,000之重量平均分子量(M_w)。
5. 一種使光阻組合物顯像之方法，其包含下列步驟：
 - a)於基材上塗佈一層根據申請專利範圍第1項之光阻組合物之膜；
 - b)烘烤該基材至幾乎完全移除該溶劑；
 - c)以顯像方式輻射該光阻膜；及
 - d)以適當顯影劑移除該經塗佈基材之以顯像方式曝光或未曝光之區域。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

