

公告本

申請日期	89 年 3 月 9 日
案 號	89104285
類 別	G03F/039, H01L 21/027

91.2.-7_{A4}
C4

修正
補充

491966

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書 (修正本)

一、發明 新型名稱	中 文	正型光阻組成物
	英 文	Positive-working photoresist composition
二、發明 創作人	姓 名	(1) 佐藤和史 (2) 前盛諭 (3) 中緒卓
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本 (1) 日本國神奈川縣相模原市上溝二三八二一一〇
	住、居所	(2) 日本國神奈川縣相模原市相模大野七丁目三一 一九 (3) 日本國神奈川縣藤沢市辻堂西海岸二丁目三一 五
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 東京應化工業股份有限公司 東京応化工業株式会社
	國 籍	(1) 日本 (1) 日本國川崎市中原區中丸子一五〇番地
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	(1) 中根久

裝

訂

線

申請日期	89 年 3 月 9 日
案 號	89104285
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 新型名稱	中 文	
	英 文	
二、發明人 創作人	姓 名	(4) 新田和行
	國 籍	(4) 日本 (4) 日本國神奈川縣海老名市国分南四丁目四一二
	住、居所	
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝 訂 線

經濟部智慧財產局公告之專利申請書格式

(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 1999 年 3 月 18 日 11-074097 ☒有主張優先權

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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

附件 A:第 89104285 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 91 年 3 月修正

1 . 一種化學放大正型光阻組合物，其係在一有機溶劑均勻溶液中包含：

(A) 以聚羥基苯乙烯為基底的樹脂成分，其羥基係部分地經取代以可與酸反應而解離之酸可解離取代基；及

(B) 放射線－敏感性酸產生化合物，其能經由放射線照射而釋放酸，其係選自重氮基甲烷化合物、硝基苄基衍生物、磺酸酯類、鎘鹽類、安息香甲苯磺醯酯化合物、含鹵素的三嗪化合物及含氰基的脲酸磺酸酯化合物所組成之群，

成分 (B) 的含量以每 1 0 0 重量份作為成分 (A) 之樹脂成分計，係在 0 . 5 至 3 0 重量份之範圍，

作為成分 (A) 之樹脂成分為一組合物，其中包括 (A 1) 第一聚羥基苯乙烯樹脂其一部分的羥基經取代以酸可解離取代基，及 (A 2) 第二聚羥基苯乙烯樹脂其一部分的羥基經取代以相同於第一聚羥基苯乙烯樹脂 (A 1) 中的酸可解離取代基，其中 (A 1) 中第一聚羥基苯乙烯樹脂之羥基部分的取代基取代程度，大於 (A 2) 中第二聚羥基苯乙烯樹脂的取代程度，其限制條件為在第一及第二聚羥基苯乙烯樹脂 (A 1) 及 (A 2) 中最大重量平均分子量 $M_{w\max}$ 對最小重量平均分子量 $M_{w\min}$ 之比例係

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂



A7

B7

五、發明說明 (1)

發明背景

本發明係關於一種正型光阻組合物，或更明確地，係關於正型化學放大光阻組合物其可符合光阻效能之各種需求，相對於光敏性、圖樣解析度、耐熱性，聚焦深度容度、圖樣化光阻層之橫切輪廓、組合物覆塗層把持穩定性，其係取決於基質表面之本性等與產物品質良好的重現性。

相較於慣常的其中含有萘并醌重氮基磺酸酯類作為光敏性成分及酚醛清漆樹脂作為形成薄膜成分的光阻組合物，化學放大型之光阻組成物展現卓越的光敏性及圖樣解析度係使彼在最近幾年在製造精細電子裝置的影印石版的技藝上受到重視。作為廣泛研究以達到增進光阻效能之結果，已提出許多化學放大光阻組合物，其中某些正用於電子工業。

化學放大光阻組合物可分類為正型及負向作用型光阻組合物，其各自包含放射線－敏感性酸產生劑由照射以放射線例如紫外線光其能釋放酸，且形成薄膜的樹脂成分其在水溶性鹼溶液中由與酸作用將改變溶解度行為。

在正型化學放大型之光阻組成物中，典型的形成薄膜的樹脂成分為聚羥基苯乙烯樹脂其一部分的羥基經取代以第三烷氧基羰基例如第三丁氧基羰基或環醚基團例如四氫呋喃基。在負向作用型光阻組合物中，另一方面，形成薄膜的樹脂成分其係組合物，其中包含酸可交聯化合物例如三聚氰胺樹脂及尿素樹脂，與如上述所言聚羥基苯乙烯樹脂其中一部分的羥基為未取代的或經取代的，或酚醛清漆樹

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

此為本發明之說明書，其內容係根據本發明之技術方案而撰寫，其內容係根據本發明之技術方案而撰寫，其內容係根據本發明之技術方案而撰寫。

六、申請專利範圍

小於 1 . 5 。

2 . 如申請專利範圍第 1 項之化學放大正型光阻組合物，其中在作為成分 (A) 之樹脂成分中經酸可解離取代基取代的部分的羥基其總體取代度介於 5 至 6 0 % 之間。

3 . 如申請專利範圍第 1 項之化學放大正型光阻組合物，其中酸可解離取代基係選自自由第三烷氧基羰基、第三烷基、烷氧基烷基及環醚基團所組成的類群。

4 . 如申請專利範圍第 3 項之化學放大正型光阻組合物，其中酸可解離取代基係選自自由第三丁氧基羰基、第三丁基，四氫－哌喃基，四氫呋喃甲醯基、1－乙氧基－乙基及 1－甲氧基丙基所組成的類群。

5 . 如申請專利範圍第 1 項之化學放大正型光阻組合物，其中作為成分 (A) 之聚羥基苯乙烯為基底的樹脂成分係包含 1 0 至 4 9 莫耳 % 的羥基苯乙烯單位而在其羥基上經取代而其取代基係選自第三烷氧基羰基基團、第三烷基及環醚基團，1 0 至 4 9 莫耳 % 的羥基苯乙烯單位而在其羥基上經取代以烷氧基烷基，及 2 至 8 0 莫耳 % 的未取代的羥基苯乙烯單位。

6 . 如申請專利範圍第 5 項之化學放大正型光阻組合物，其中作為成分 (A) 之聚羥基苯乙烯為基底的樹脂成分係包含 1 0 至 4 9 莫耳 % 的羥基苯乙烯單位而在其羥基上經取代而其取代基係選自第三丁氧基羰基基團、第三丁基、四氫哌喃基及四－氫呋喃甲醯基，1 0 至 4 9 莫耳 % 的羥基苯乙烯單位而在其羥基上經取代以 1－乙氧基乙基

五、發明說明 (2)

脂。

相對於化學放大光阻組合物各成分已做了各種方案及嘗試，其目的在改良光阻層性能，基於光敏性、圖樣解析度、耐熱性，聚焦深度容度、圖樣化光阻層之橫切輪廓、組合物覆塗層把持穩定性，取決於基質表面之本性及其他性質。

例如正型光阻組合物，其中形成薄膜的樹脂成分為混合二種具有不同種類的酸可解離取代基之樹脂，揭示於

Japanese Patent Kokai 8 - 1 5 8 6 4 ,

8 - 2 6 2 7 2 1 , 9 - 1 6 0 2 4 4 ,

9 - 1 7 9 3 0 1 , 9 - 2 2 2 7 3 2 ,

9 - 2 2 2 7 3 3 , 1 0 - 3 1 3 0 9 及

1 0 - 4 8 8 2 6 及它處。在 Japanese Patent Kokai

9 - 1 6 0 2 4 6 , 9 - 2 1 1 8 6 8 ,

9 - 2 7 4 3 2 0 及 9 - 3 1 1 4 5 2 中有一提案係在正

型組合物中，使用第三共高分子樹脂其係由羥基苯乙烯單

位組成而具有第一型酸可解離基團，具有第二型酸可解離

基團之羥基苯乙烯單位及未取代的羥基苯乙烯單位。

Japanese Patent Kokai 9 - 2 3 6 9 2 1 提出一正型光敏

性組合物其中含有鹼可溶解的具有酚羥基之樹脂且重量平

均分子量在 6 0 0 0 至 6 0 0 0 0 ，其中包括 1 0 % 重量

比或更少的分子量小於 4 0 0 0 之級分及至少 8 0 % 重量

份的分子量在 4 0 0 0 至 7 0 0 0 0 之級分。

Japanese Patent Kokai 9 - 9 0 6 3 9 提出正型組合物其

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

基團或 1 - 甲氧基丙基，及 2 至 80 莫耳% 的未取代的羥基苯乙烯單位。

7. 如申請專利範圍第 1 項之化學放大正型光阻組合物，其中作為成分 (A) 之聚羥基苯乙烯為基底的樹脂成分為一組合物，其中包括 (A1) 第一聚羥基苯乙烯樹脂其 30 至 60 % 的羥基經取代以酸可解離取代基，及 (A2) 第二聚羥基苯乙烯樹脂其 5 至 20 % 的羥基經取代以酸可解離取代基。

8. 如申請專利範圍第 7 項之化學放大正型光阻組合物，其中作為成分 (A) 之聚羥基苯乙烯為基底的樹脂成分為包括第一及第二聚羥基苯乙烯樹脂 (A1) 及 (A2) 的組合物，兩者之重量比範圍在 1 : 9 至 9 : 1。

9. 如申請專利範圍第 7 項之化學放大正型光阻組合物，其中作為成分 (A) 之聚羥基苯乙烯為基底的樹脂成分為一組合物，其中包括 (A1) 第一聚羥基苯乙烯樹脂其 35 至 60 % 的羥基經取代以酸可解離取代基，及 (A2) 第二聚羥基苯乙烯樹脂其 5 至 15 % 的羥基經取代以酸可解離取代基。

10. 如申請專利範圍第 9 項之化學放大正型光阻組合物，其中作為成分 (A) 之聚羥基苯乙烯為基底的樹脂成分為包括第一及第二聚羥基苯乙烯樹脂 (A1) 及 (A2) 的組合物，兩者之重量比範圍在 4 : 6 至 1 : 9。

11. 如申請專利範圍第 7 項之化學放大正型光阻組合物，其中作為成分 (A) 之聚羥基苯乙烯為基底的樹脂

五、發明說明 (3)

中樹脂成分為混合高分子量聚合物其經取代以酸可解離基團且具有分子量今佈在 1 . 5 或較小，及低分子量聚合物其經取代以酸可解離基團且具有分子量分佈在

5 . 0 或較小的，其限制條件為在此樹脂中高與低的重量平均分子量比例至少在 1 . 5 。 Japanese Patent Kokai 7 - 1 9 9 4 6 8 提出一種光敏性組合物其中含有低的分子極性之化合物而在鹼中展現低的溶解速度，以及另一項高分子極性之化合物而可在鹼中展現高的溶解速度。

此類化學放大正型光阻組合物係大量地製作及消耗，各種問題必須由製造者解決，其係關於品質控制以完全符合顧客須要。

作為形成薄膜的樹脂成分的基本樹脂在光阻組合物中扮演重要的角色，例如嚴重的問題在製備批間樹脂產物於品質方面低的重現性，即使若製備條件控制固定，有時仍導致不可接受的產物品質。最近受注意之另一項問題在，隨著表面缺陷測試儀稱為 K L A (商品名) 者引入光阻顧客生產線，於顯影之後圖樣化光阻層發生表面缺陷。

隨著半導體工業最近趨向愈易精細的圖樣化，某些光阻顧客要求光阻性質非常精美以符合曝光系統之變異、基質表面性質，圖樣分離條件等係使得樹脂成分組合物亦必須符合顧客相應的要求。

本發明概要

於上述技術情況之下，本發明之目的在提供一種化學

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

成分爲一組合物，其中包括（A 1）第一聚羥基苯乙烯樹脂其30至60%的羥基經取代以第三丁氧基羰基，及（A 2）第二聚羥基苯乙烯樹脂其5至20%的羥基經取代以第三丁氧基羰基。

1 2．如申請專利範圍第7項之化學放大正型光阻組合物，其中作爲成分（A）之聚羥基苯乙烯爲基底的樹脂成分爲一組合物，其中包括（A 1）第一聚羥基苯乙烯樹脂其30至60%的羥基經取代以四氫呋喃基，及（A 2）第二聚羥基苯乙烯樹脂其5至20%的羥基經取代以四氫呋喃基。

1 3．如申請專利範圍第7項之化學放大正型光阻組合物，其中作爲成分（A）之聚羥基苯乙烯爲基底的樹脂成分爲一組合物，其中包括（A 1）第一聚羥基苯乙烯樹脂其

30至60%的羥基經取代以1-乙氧基乙基，及（A 2）第二聚羥基苯乙烯樹脂其5至20%的羥基經取代以1-乙氧基乙基。

1 4．如申請專利範圍第13項之化學放大正型光阻組合物，其中成分（A）爲一組合物，其中包含第一組合物：其中30至60%的羥基經取代以第三丁氧基羰基之聚羥基苯乙烯樹脂與其中5至20%的羥基經取代以第三丁氧基羰基之聚羥基苯乙烯而兩者之重量比在1：9至9：1，及第二組合物：其中30至60%的羥基經取代以1-乙氧基乙基之聚羥基苯乙烯樹脂與其中5至20%的

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

結

五、發明說明 (4)

放大正型光阻組合物，其在樹脂型形成薄膜的成分中的基本樹脂的生產批之間具有良好的品質變異適應力，如此提供各種等級的光阻產物以符合光阻顧客的多樣化需求。

如此，本發明中化學放大正型光阻之組成物為在有機溶劑中的均勻溶液，其包含；(A)以聚羥基苯乙烯為基底的樹脂成分其羥基為部分地經取代以酸可解離取代基其能經由與酸作用而解離；及(B)放射線－敏感性酸產生化合物其能經由放射線照射而釋放酸，樹脂成分(A)係一組合物其中包括(A1)第一經取代的聚羥基苯乙烯樹脂及(A2)第二經取代的聚羥基苯乙烯樹脂，在第一及第二樹脂(A1)及(A2)中取代基係同類，其以取代基取代程度，就一部分的第一樹脂(A1)之羥基而言，係大於第二樹脂(A2)，其限制條件為為在各個第一與第二樹脂(A1)與(A2)中最大重量平均分子量 M_{wmax} 對最小重量平均分子量 M_{wmin} 之比例，即 $M_{wmax} : M_{wmin}$ 不超過1.5。

較佳具體實施例之詳細說明

其有必要的，在發明光阻組合物中，樹脂成分(A)為混合二種聚羥基苯乙烯樹脂達經取代以酸可解離基團，使一部分的之羥基作不同之取代度。此酸可解離取代基必須具有使經取代聚羥基苯乙烯樹脂在水溶性鹼溶液中不能溶解之效應，當照射以放射線時取代基經由與酸作用而解離以增加樹脂在水溶性鹼溶液中之溶解度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

經基經取代以 1 - 乙氧基乙基之聚經基苯乙烯樹脂而兩者之重量比在 1 : 9 至 9 : 1 , 第一組合物與第二組合物之重量比介於 1 : 9 至 9 : 1 之間。

1 5 . 如申請專利範圍第 1 3 項之化學放大正型光阻組合物, 其中成分 (A) 為一組合物, 其中包含第一組合物: 其中 3 0 至 6 0 % 的經基經取代以四氫呋喃基之聚經基苯乙烯樹脂與其中 5 至 2 0 % 的經基經取代以四氫呋喃基之聚經基苯乙烯而兩者之重量比在 1 : 9 至 9 : 1 , 及第二組合物: 其中 3 0 至 6 0 % 的經基經取代以 1 - 乙氧基乙基之聚經基苯乙烯樹脂與其中 5 至 2 0 % 的經基經取代以 1 - 乙氧基乙基之聚經基苯乙烯樹脂而兩者之重量比在 1 : 9 至 9 : 1 , 第一組合物與第二組合物之重量比介於 1 : 9 至 9 : 1 之間。

五、發明說明 (5)

可用於本發明的光阻組合物之經取代內含羥基樹脂型化合物未特別限制，且可選自那些用於慣常的化學放大正型光阻組合物中者而無特定的限制。爲了達到足夠的鹼溶解度，對基質表面膠黏劑鍵結能力及耐熱性，較佳的樹脂型化合物爲聚羥基苯乙烯樹脂其一部分的羥基經取代以酸可解離鹼溶解度降低取代基。

可用於本發明中樹脂成分 (A) 的任何型態的已知酸可解離取代基，係選自那些慣常用於化學放大正型光阻組成物者。第三烷氧基羰基、第三烷基、烷氧基烷基及環醚基團爲較佳的經考量其良好的酸可解離力及耐熱性及圖樣化光阻層的橫切輪廓。

第三烷氧基羰基舉例如第三丁基氧基羰基及第三戊基氧基羰基。第三烷基舉例如第三丁基及第三戊基。烷氧基烷基舉例如 1 - 乙氧基乙基及 1 - 甲氧基丙基。環醚基團舉例如四氫呋喃基及四氫呋喃甲醯基。

具有如上述酸可解離取代基取代羥基苯乙烯單位上羥基的高分子樹脂包括 (1) 聚羥基苯乙烯樹脂其中 5 至 60 % 的羥基經取代以酸可解離取代基，其係選自那些上述者，及 (2) 聚羥基苯乙烯樹脂其中 10 至 49 % 的羥基經取代以酸可解離取代基，其係選自第三烷氧基羰基、第三烷基及環醚基團，及 10 至 49 % 的羥基經取代以烷氧基烷基。

在本發明中光阻組合物中適於作爲成分 (A) 的高分子化合物之組合物之實施例，包括 (a 1) 組合物其中包

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

本發明係由本發明人等所提出，其內容已載於本發明說明書中，並經本發明人等所提出，其內容已載於本發明說明書中，並經本發明人等所提出，其內容已載於本發明說明書中。

五、發明說明 (6)

含其中 30 至 60 % 的羥基經取代以第三丁氧基羰基的第一聚羥基苯乙烯樹脂與其中 5 至 20 % 的羥基經取代以第三丁氧基羰基的第二聚羥基苯乙烯樹脂，(a 2) 組合物其中包含其中 30 至 60 % 的羥基經取代以四氫呋喃基的第一聚羥基苯乙烯樹脂與其中 5 至 20 % 的羥基經取代以四氫呋喃基的第二聚羥基苯乙烯樹脂，及 (a 3) 組合物其中包含其中 30 至 60 % 的羥基經取代以 1 - 乙氧基乙基的第一聚羥基苯乙烯樹脂與其中 5 至 20 % 的羥基經取代以 1 - 乙氧基乙基的第二聚羥基苯乙烯樹脂。

其它適當的混合物之實施例包括 (a 4) 組合物其中包含二種共聚物其組成各自係由 10 至 49 莫耳 % 的羥基苯乙烯單位經取代以第三丁氧基羰基，10 至 49 莫耳 % 的羥基苯乙烯單位經取代以 1 - 乙氧基乙基及 2 至 80 莫耳 % 的未取代的羥基苯乙烯單位，假定介於二種樹脂之間羥基總取代度為不同，(a 5) 組合物其中包含二種共聚物其組成各自係由 10 至 49 莫耳 % 的羥基苯乙烯單位經取代以第三丁基，10 至 49 莫耳 % 的羥基苯乙烯單位經取代以 1 - 乙氧基乙基及 2 至 80 莫耳 % 的未取代的羥基苯乙烯單位假定介於二種樹脂之間之羥基總取代度係不同，及 (a 6) 組合物其中包含二種共聚物其組成各自係由 10 至 49 莫耳 % 的羥基苯乙烯單位經取代以四氫呋喃基，10 至 49 莫耳 % 的羥基苯乙烯單位經取代以 1 - 乙氧基乙基及 2 至 80 莫耳 % 的未取代的羥基苯乙烯單位，假定介於二種樹脂之間羥基總取代度為不同。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (7)

各個上述高分子樹脂應具有重量平均分子量在介於 2000 至 50000，或較佳者，5000 至 15000 且分子量分佈為為重量平均分子量 M_w 對數目平均分子量 M_n 之比例，即 $M_w : M_n$ ，不超過 5.0，或較佳者，不超過 2.0，因為分子量分佈應儘可能小以增進圖樣解析度及光阻耐熱性。

本發明中組成物中樹脂成分 (A) 為組合物其中包含至少二種上述聚羥基苯乙烯為基底的樹脂，同時，在各成分樹脂中，最大重量平均分子量 M_{wmax} 對最小重量平均分子量 M_{wmin} 比例，即 $M_{wmax} : M_{wmin}$ ，應能小於 1.5，或較佳者，小於 1.3，或更佳者在，約 1.0。此限制可以確保相應的高分子樹脂之均勻性。

其有必要的此酸可解離取代基存在一相應的高分子樹脂中，其構成此組合物者係相同於那些在具有不同之取代度之其他成分樹脂中者。此限制可確保在水溶性鹼溶液中不同之溶解速度，故使本發明組合物光阻層於光曝曬的區域可顯影而具有良好的均勻性，以抑制表面缺陷的發生。

假設本發明組合物中樹脂成分 (A) 為第一及第二聚羥基苯乙烯為基底的高分子樹脂 (A1) 及 (A2) 之組合物，特定言之，第一及第二樹脂中一部分的羥基之取代度較佳範圍在 30 至 60% 及 5 至 20%，分別地，或較佳者，35 至 60% 及 5 至 15%，分別地，因為介於之間二種高分子樹脂間不同取代度應儘可能大的以完全抑制光阻層表面缺陷的發生。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

此係本發明專利之圖式，其內容已於說明書中詳細說明，並經本局核准註冊，特此聲明。

五、發明說明 (8)

當構成樹脂成分 (A) 的以聚羥基苯乙烯為基底的樹脂可滿足所有上述需求，可完全預防於光阻層顯影之後表面缺陷的發生而不會有害地影響其他性質例如光敏性、圖樣解析度及圖樣化光阻層的橫切輪廓。

形成作為本發明組合物樹脂成分 (A) 的二種多種的聚羥基苯乙烯為基底的樹脂的配料之比例，可立即參照樹脂成分在水溶性鹼溶液中之溶解速度而決定。例如取適當的基質提供成分 (A) 塗覆層且浸入 2 . 3 8 % 重量比的四甲基氫氧化銨水溶液中，以測定塗層厚度降低的速率。即，成分樹脂的配料之比例係選擇使上述之厚度降低速率不超過 1 0 0 n m 每分鐘，在 2 3 ° C 。

當成分 (A) 為上述組合物 (a 1) ，例如二種樹脂混合之比例係選擇使上述之速度不超過 1 0 0 n m / 分鐘，在 2 3 ° C 考量第一及第二樹脂的速度分別為 0 至 5 0 n m / 分鐘及 1 0 0 至 3 0 0 n m / 分鐘。

同樣地，在組合物 (a 2) 中二種樹脂混合之比例係選擇使上述之速度不超過 1 0 0 n m / 分鐘，在 2 3 ° C ，考量第一及第二樹脂之速度分別為 0 至 5 0 n m / 分鐘及 1 0 0 至 3 0 0 n m / 分鐘。此外，在組合物 (a 3) 中二種樹脂混合之比例係選擇使上述之速度不超過 1 0 0 n m / 分鐘，在 2 3 ° C ，考量第一及第二樹脂之速度分別為 0 至 5 0 n m / 分鐘及 1 0 0 至 3 0 0 n m / 分鐘。

於顯影之後，一般為有效地預防表面缺陷發生在圖樣化光阻層中，第一高分子樹脂及第二高分子樹脂合併之重

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (9)

量比例在介於 1 : 9 至 9 : 1 , 或較佳者 , 4 : 6 至 1 : 9 。 爲進一步地增進光阻特性例如光敏性、圖樣解析度及圖樣化光阻層的橫切輪廓。宜使成分 (A) 爲組合物 (a 1) 及 (a 3) 之混合物或組合物 (a 2) 及 (a 3) 之混合物。

在本發明正型光阻之組成物中,由放射線照射而釋放酸的酸產生劑如成分 (B) , 其未特別限制,且可選自那些在前述之技藝化學放大型之光阻組成物中使用作為酸產生劑的已知化合物,而沒有特定的限制。適當的酸產生化合物之實施例包括重氮基甲烷化合物、硝基苄基衍生物、磺酸酯類、鎘鹽類、二苯乙二酮甲苯磺醯鹽化合物、含鹵素的三嗪化合物及含肟的氰基磺酸鹽化合物、其重氮基甲烷化合物及鎘鹽類其中陰離子性部分係由具有 1 至 15 碳原子的鹵素烷基磺酸形成者較佳。

重氮基甲烷化合物舉例如二 (對 - 甲苯磺醯基) 重氮基甲烷、二 (1 , 1 - 二甲基乙基磺醯基) 重氮基甲烷、二 (環己基磺醯基) 重氮基甲烷及二 (2 , 4 - 二甲基苯基磺醯基) 重氮基甲烷。上述鎘鹽舉例如二 (4 - 甲氧基苯基) 碘鎘三氟基甲烷磺酸鹽磺酸鹽、二 (對 - 第三丁基苯基) 碘鎘三氟基甲烷磺酸鹽磺酸鹽、(4 - 甲氧基苯基) 聯苯基鎘三氟基甲烷磺酸鹽磺酸鹽及 (對 - 第三丁基苯基) 聯苯基鎘三氟基甲烷磺酸鹽磺酸鹽。

可使用作為成分 (B) 的上述各種酸產生化合物可依據需要單獨地或為混合二種或多種。成分 (B) 之含量範

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

本發明係由發明人於民國八十二年一月一日提出

五、發明說明 (10)

圍，通常在 0 . 5 至 3 0 重量份，或較佳者， 1 至 1 0 重量份，以每 1 0 0 重量份樹脂成分的成分 (A) 計。當成分 (B) 之含量太少，不能形成圖樣化影像，同時當用量其太大，困難在製備組合物以形成適用於塗的均勻溶液覆，或即使若組合物可以製備，溶液將有降低的貯藏穩定性。

本發明正型光阻之組成物之製備可由各自均勻地溶解成分 (A) 及 (B) 在特定量的適合的有機溶劑中。雖然未特別限制，但基於光阻組合物的塗層可工作性及預防表面缺陷的發生，較佳的有機溶劑之實施例包括，丙烯基二羥基醇單烷基醚乙酸酯例如丙烯二羥基醇單甲基醚乙酸酯，及其與較低碳數烷基乳酸鹽之混合物，例如甲基乳酸鹽、乙基乳酸鹽、丁基乳酸鹽及戊基乳酸鹽，或丙烯基二羥基醇單 (較低碳數烷基) 醚類例如丙烯基二羥基醇單甲基醚及丙烯基二羥基醇單乙醚。

選擇性地本發明正型光阻之組成物可依據需要而作配料，在上述成分 (A) 及 (B) 之外，各種的已知添加劑包括胺類化合物以改良光阻塗覆塗層的把持穩定性，或為預防由成分 (B) 產生酸過度的擴散，可改良光敏性組合物及預防模糊，其各自有限制量。

經由使用本發明正型光阻之組成物，為慣常的影印石版的圖樣化工作步驟。即，將基質例如半導體矽晶圓塗覆以光阻組合物以形成均勻溶液，使用適當的塗覆機器例如旋轉機，接著乾燥以形成光阻層其係逐圖樣曝光於放射線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

例如紫外線光、深紫外線光、激發雷射束及其類似者，在變小投射光曝光機器上，經由具有所欲求圖樣之光罩，或依據所欲求之圖樣以電子束掃描照射以形成圖樣之隱性影像，接著作後曝光烘烤處理。之後，將隱性影像顯影，其係在在顯影處理中經由使用水溶性鹼溶液例如 1 至 10 % 重量比的四甲基氫氧化銨水溶液以溶除曝光的區域之光阻層，留下具有精確光罩圖樣之圖樣化光阻層。

如下列，本發明將於更詳細描述實施例方法，然而，其並非限制本發明範圍，加上測試之步驟描述，其係用以評估光阻組合物及參考實施例，就二種不同之樹脂之組合物如成分 (A) 製備與特色作評估。在下列描述中，本文之“份”總是意指“重量份”。

(1) 光阻組合物之光敏性

在旋轉機上將矽晶圓塗覆以光阻組合物，接著在熱板上於 90 °C 乾燥 90 秒以形成乾燥光阻層其厚度在 0.7 μ m。將光阻層在一變小投射光曝光機器上 (模式 NSR - 2005 EX 8 A，由 Nikon Co. 製作) 曝光，逐步增加曝光劑量其增加量在 1 mJ / cm²，接著於 110 °C 作後曝光烘烤處理 90 秒，且然後於 23 °C 在一 2.38 % 重量比的四甲基氫氧化銨水溶液中作顯影處理 60 秒，接著以水沖洗 30 秒且乾燥。將可使在基質表面上光阻層完全溶除的最小曝光劑量判作該組合物之光敏性。

(2) 圖樣化光阻層的橫切輪廓

以如上 (1) 相同方式形成的線寬在 0.25 μ m 的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

線與空間圖樣化光阻層，以掃描式電子顯微鏡的照片檢視橫切面，且將結果分級 A 為良好的正交輪廓，B 為向上變窄輪廓，且 C 為輪廓圓形頂部平坦的且有拖曳邊緣。

(3) 圖樣解析度

以如上 (1) 相同方式使光阻層圖樣化成為具不同線寬的線與空間圖樣，並將關鍵性的線寬紀錄為圖樣解析度。

(4) 表面缺陷

在 8 吋矽晶圓上以如上 (1) 相同方式光阻層圖樣，經由使用表面缺陷測試機 (模式 K L A ，由 K L A Co. 製作) 檢視，計數在矽晶圓缺陷之數目上並紀錄。

(5) 耐熱性

以如上 (1) 相同方式形成的線寬在 $0.25 \mu m$ 的線與空間圖樣化光阻層，在熱板上於 $120^{\circ}C$ 加熱 90 秒。之後，在掃描電子顯微鏡照片上檢視此圖樣化光阻層的橫切輪廓，紀錄結果 A 為正交輪廓，且 B 為輪廓顯示光阻層熱流動。

參考實施例 1 .

一種光阻組合物基本樹脂之溶液的製備係經由溶解 400 份丙烯酸基 - 二羥基醇單甲基醚乙酸酯，40 份第一局部地經取代聚羥基苯乙烯樹脂，其中 45 % 的羥基經取代以第三丁氧基羰基，具有重量平均分子量在 10000 且分子量分佈在 1.2 並展現在 2.38 % 重量比的四 -

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

甲基氫氧化銨水溶液中未溶解，及 60 份第二局部地經取代聚羥基苯乙烯樹脂，其 20 % 的羥基經取代以第三丁氧基羰基，具有重量平均分子量在 10000 且分子量分佈在 1.2，並在 2.38 % 重量比的四甲基氫氧化銨水溶液中展現溶解速度在 150 nm / 分鐘。

由塗覆上述製備的基本樹脂組合物溶液且接著乾燥，將塗覆塗層形成於矽晶圓上，於相同測試條件之下其展現溶解速度在 30 nm / 分鐘。

參考實施例 2 .

一種光阻組合物基本樹脂之溶液的製備係經由溶解 400 份丙烯基 - 二羥基醇單甲基醚乙酸酯，30 份第一局部地經取代聚羥基苯乙烯樹脂，其 50 % 的羥基經取代以四氫呋喃基，具有重量平均分子量在 10000 且分子量分佈在 1.2 並展現在 2.38 % 重量比的四甲基氫氧化銨水溶液中未溶解，及 70 份第二局部地經取代聚羥基苯乙烯樹脂，其 15 % 的羥基經取代以四氫呋喃基，具有重量平均分子量在 10000 且分子量分佈在 1.2，並在 2.38 % 重量比的四甲基氫氧化銨水溶液中展現溶解速度在 170 nm / 分鐘。

由塗覆上述製備的基本樹脂組合物溶液且接著乾燥，將塗覆塗層形成於矽晶圓上，於相同測試條件之下其展現溶解速度在 20 nm / 分鐘。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

參考實施例 3 .

一種光阻組合物基本樹脂之溶液之製備係由溶解 4 0 0 份丙烯酸基 - 二羥基醇單甲基醚乙酸酯， 4 5 份第一局部地經取代聚羥基苯乙烯樹脂，其 4 5 % 的羥基經取代以 1 - 乙氧基乙基，具有重量平均分子量在 1 0 0 0 0 且分子量分佈在 1 . 2 並展現在 2 . 3 8 % 重量比的四甲基氫氧化銨水溶液中溶解速度在 5 n m / 分鐘，及 5 5 份第二局部地經取代聚羥基苯乙烯樹脂，其 2 5 % 的羥基經取代以 1 - 乙氧基乙基，具有重量平均分子量在 1 0 0 0 0 且分子量分佈在 1 . 2 ，並在 2 . 3 8 % 重量比的四甲基氫氧化銨水溶液中展現溶解速度在 1 3 0 n m / 分鐘。

由塗覆上述製備的基本樹脂組合物溶液且接著乾燥，將塗覆塗層形成於矽晶圓上，於相同測試條件之下其展現溶解速度在 4 0 n m / 分鐘。

參考實施例 4 .

一種光阻組合物基本樹脂之溶液的製備係經由溶解 4 0 0 份丙烯酸基 - 二羥基醇單甲基醚乙酸酯， 4 5 份相同第一局部地在第三丁氧基羰基 - 經取代聚羥基苯乙烯樹脂如用於參考實施例 1 者，及 5 5 份第二局部地經取代聚羥基苯乙烯樹脂，其 2 0 % 的羥基經取代以第三丁氧基羰基，具有重量平均分子量在 5 0 0 0 且分子量分佈在 1 . 2 ，並在 2 . 3 8 % 重量比的四甲基氫氧化銨水溶液中展現溶解速度在 1 6 0 n m / 分鐘。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

由塗覆上述製備的基本樹脂組合物溶液且接著乾燥，將塗覆塗層形成於矽晶圓上，於相同測試條件之下其展現溶解速度在 30 nm / 分鐘。

參考實施例 5 .

一種光阻組合物基本樹脂之溶液的製備係經由溶解 400 份丙烯酸二羥基醇單甲基醚乙酸酯，35 份相同第一局部地四氫呋喃基一經取代聚羥基苯乙烯樹脂如用於參考實施例 2 及 65 份第二局部地經取代聚羥基苯乙烯樹脂，其 15 % 的羥基經取代以四氫呋喃基，具有重量平均分子量在 5000 且分子量分佈在 1.2，並在 2.38 % 重量比的四甲基氫氧化銨水溶液中展現溶解速度在 180 nm / 分鐘。

由塗覆上述製備的基本樹脂組合物溶液且接著乾燥，將塗覆塗層形成於矽晶圓上，於相同測試條件之下其展現溶解速度在 20 nm / 分鐘。

參考實施例 6 .

一種光阻組合物基本樹脂之溶液的製備係經由溶解 400 份丙烯酸二羥基醇單甲基醚乙酸酯，50 份相同第一局部地 1 - 乙氧基乙基一經取代聚羥基苯乙烯樹脂如用於參考實施例 3 及 50 份第二局部地經取代聚羥基苯乙烯樹脂，其 25 % 的羥基經取代以 1 - 乙氧基乙基，具有重量平均分子量在 5000 且分子量分佈在 1.2，並在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

2 . 3 8 % 重量比的四甲基氫氧化銨水溶液中展現溶解速度在 1 5 0 n m / 分鐘。

由塗覆上述製備的基本樹脂組合物溶液且接著乾燥，將塗覆塗層形成於矽晶圓上，於相同測試條件之下其展現溶解速度在 4 0 n m / 分鐘。

實施例 1

一種正型光阻組合物其製備係經由溶解 4 9 0 份的丙烯酸二羥基醇單甲基醚乙酸酯， 3 0 份如在參考實施例 1 中相同二種局部地第三丁氧基羰基－經取代樹脂的組合物， 7 0 份的如在參考實施例 3 中相同的二種局部地 1－乙氧基乙基－經取代樹脂的組合物， 7 份的二（環己基磺醯基）重氮基甲烷， 0 . 1 份的三乙胺及 0 . 5 份的水楊酸，接著經由 0 . 2 μ m 孔徑之濾膜過濾溶液。

將此正型光阻組合物作上述測試項目（ 1 ）至（ 5 ）的評估測試以得到結果如下：

- （ 1 ） 1 5 m J / c m ² 的光敏性；
- （ 2 ） 等級 A 的圖樣化光阻層的橫切輪廓；
- （ 3 ） 0 . 2 0 μ m 的圖樣解析度；
- （ 4 ） 每晶圓 5 個表面缺陷；及
- （ 5 ） 等級 A 的耐熱性。

實施例 2

採用實質上相同於實施例 1 之調製正型光阻組合物方

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

臺灣神智電子公司員工片費今作止印製

五、發明說明 (17)

法及評估步驟，除了將局部地第三丁氧基－羰基－經取代聚羥基苯乙烯樹脂之組合物取代以相同量的對應至參考實施例 2 的樹脂組合物。

就測試項目 (1) 至 (5) 此光阻組合物評估測試結果如下：

- (1) $16 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 的光敏性；
- (2) 等級 A 的圖樣化光阻層的橫切輪廓；
- (3) $0.20 \mu\text{m}$ 的圖樣解析度；
- (4) 每晶圓 7 個表面缺陷；及
- (5) 等級 A 的耐熱性。

比較實施例 1 .

一種正型光阻組合物其製備係經由溶解 490 份的丙烯基二羥基醇單甲基醚乙酸酯，30 份如在參考實施例 1 中相同二種局部地第三丁氧基羰基－經取代樹脂的組合物，70 份如在參考實施例 6 中相同二種局部地 1－乙氧基乙基－經取代樹脂的組合物，7 份二（環己基磺醯基）重氮基甲烷，0.1 份的三乙胺及 0.5 份的水楊酸，接著經由 $0.2 \mu\text{m}$ 孔徑之濾膜過濾溶液。

此比較光阻組合物就測試項目 (1) 至 (5) 的評估測試結果如下：

- (1) $15 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 的光敏性；
- (2) 等級 A 的圖樣化光阻層的橫切輪廓；
- (3) $0.20 \mu\text{m}$ 的圖樣解析度；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (18)

(4) 每晶圓 1 0 0 0 個表面缺陷；及

(5) 等級 B 的耐熱性。

比較實施例 2 .

採用實質上相同於比較實施例 1 之調製正型光阻組合物方法及評估步驟，除了將局部地第三丁氧基－羰基－經取代聚羰基苯乙烯樹脂之組合物取代以相同量的對應至參考實施例 5 的樹脂組合物。

此比較光阻組合物就測試項目 (1) 至 (5) 的評估測試結果如下：

(1) 1 6 m J / c m ² 的光敏性；

(2) 等級 A 的圖樣化光阻層的橫切輪廓

(3) 0 . 2 0 μ m 的圖樣解析度；

(4) 每晶圓 1 5 0 0 個表面缺陷；及

(5) 等級 B 的耐熱性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 正型光阻組成物)

在此揭示為新穎的化學放大正型光阻組合物其可得到圖樣化光阻層其具有卓越的性質例如光敏性、圖樣解析度、耐熱性及圖樣化光阻層的橫切輪廓。此組合物特色在使用形成薄膜的樹脂成分內含羥基樹脂成分組合物，其中包含第一樹脂其中30至60%之羥基經取代以酸可解離溶解度降低基團，與第二樹脂其中5至20%的羥基經取代以如第一樹脂相同的酸可解離基團，而其重量之比例在1.9至9:1。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要 (發明之名稱： Positive-working photoresist composition

Disclosed is a novel chemical-amplification positive-working photoresist composition capable of giving a patterned resist layer with excellent properties such as photosensitivity, pattern resolution, heat resistance and cross sectional profile of the patterned resist layer. The composition is characterized by the use of, as the film-forming resinous component, a hydroxyl-containing resinous ingredient which is a combination of a first resin of which from 30 to 60% of the hydroxyl groups are substituted by acid-dissociable solubility-reducing groups and a second resin of which from 5 to 20% of the hydroxyl groups are substituted by acid-dissociable groups of the same kind as in the first resin in a weight proportion of 1.9 to 9:1.

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製